

### 3.9 Versauerung des Meerwassers durch anthropogenes CO<sub>2</sub>

KAI SCHULZ & ULF RIEBESELL

*Acidification of the oceans through anthropogenic CO<sub>2</sub>: Increasing atmospheric carbon dioxide levels mainly induced by human burning of fossil fuel are affecting global climate. Significant portions of this anthropogenic CO<sub>2</sub> are absorbed by the world oceans. It is found in all ocean basins and reaches as deep down as a couple of thousand meters. This changes ocean chemistry by decreasing pH and calcium carbonate saturation states with the potential to impact marine life.*

Am Ende des letzten eiszeitlichen Maximums, vor etwa 20.000 Jahren, wurde es auf der Erde wieder wärmer. Diese globale Klimaveränderung verstärkend stieg die Konzentration des Treibhausgases Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) in der Atmosphäre um mehr als 50% auf 280  $\mu\text{atm}$  (= 28 Pa) an. Seitdem sind einige tausend Jahre vergangen, wir befinden uns im Anthropozän und der Mensch hat das Heft in die Hand genommen. Seit Beginn der industriellen Revolution vor etwas mehr als 200 Jahren ist der Anteil von CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre kontinuierlich gestiegen, von 280 auf etwa 390  $\mu\text{atm}$ . Dafür ist die sich stetig intensivierende Nutzung von fossilen Energieträgern wie Kohle, Erdöl und Erdgas verantwortlich. Aber auch Änderungen in der Landnutzung wie das Roden ganzer Wälder und die Zementproduktion tragen ursächlich dazu bei. Modellrechnungen zu Folge könnte der Anteil von CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre zum Ende dieses Jahrhunderts auf etwa 700  $\mu\text{atm}$  ansteigen (vgl. SOLOMON et al. 2007). Klimafolgeerscheinungen wie steigende globale Mitteltemperaturen, Schmelzen der polaren Eiskappen und ein Anstieg des Meeresspiegels sind klar abzusehen. Allein ihr Ausmaß ist schwerer abzuschätzen.

Der zunehmende Ausstoß von anthropogenem CO<sub>2</sub> beeinflusst aber auch die Chemie der Ozeane, sie werden unter anderem saurer. Seit der industriellen Revolution ist der pH-Wert im Oberflächenozean im Mittel um etwa 0,1 Einheit gesunken. Zwar können natürlich auftretende Schwankungen im pH-Wert, insbesondere in Küstengewässern mit hoher biologischer Aktivität, deutlich größer ausfallen, die Tendenz zu insgesamt niedrigeren pH-Werten ist jedoch auch dort zu finden. Mehr noch, solch natürlich auftretende Schwankungen werden sich in Zukunft noch verstärken, da sich die Pufferkapazität des Meerwassers mit zunehmendem anthropogenem CO<sub>2</sub> vermindert. Zum Verständnis der Zusammenhänge soll zuerst in die chemischen Grundlagen des zu Grunde liegenden Karbonatsystems eingeführt werden.

#### Das marine Karbonatsystem

CO<sub>2</sub> ist in Wasser löslich. Die Menge hängt von Temperatur und Salinität ab und je kälter es ist, desto größer ist die Löslichkeit. Im Gegensatz zu den meisten anderen

Gasen wie zum Beispiel Sauerstoff (O<sub>2</sub>) oder Stickstoff findet sich Kohlendioxid in Wasser nicht nur in Form von CO<sub>2</sub>, sondern noch in drei weiteren Verbindungen. Wenn CO<sub>2</sub> mit Wasser zu Kohlensäure reagiert, kann diese in ein Proton (H<sup>+</sup>) und Hydrogenkarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) und dann in ein weiteres Proton und Karbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) dissoziieren (vgl. Gl.1)



Das Gleichgewicht zwischen den drei Spezies CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Konzentrationen sind so gering, dass sie CO<sub>2</sub> zugeschlagen werden) hängt vom pH-Wert ab. Bei geringen pH-Werten (hohe Protonenkonzentration) liegt das Gleichgewicht auf der Seite des CO<sub>2</sub>, bei hohen pH-Werten auf der des CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Die Summe aller Kohlenstoffspezies wird oft als DIC (Dissolved Inorganic Carbon = gelöster anorganischer Kohlenstoff) bezeichnet (Gl. 2).



Bei für Oberflächenmeerwasser typischen pH-Werten um die 8.1 liegen nur etwa 1% des DIC als CO<sub>2</sub> vor während 94% HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und 5% CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sind. Das führt dazu, dass man zehnmal soviel DIC wie O<sub>2</sub> im Ozean findet; die unterschiedlichen Löslichkeiten und Partialdrücke von CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> in der Atmosphäre würden das Gegenteil erwarten lassen.

DIC kann mit relativ hoher Genauigkeit in Meerwasser bestimmt werden, ähnlich wie die so genannte Alkalinität oder TA (Total Alkalinity = Gesamtalkalinität). Letztere beschreibt wichtige Säure-Base Systeme im Wasser wie die der Kohlen- und Borsäure, kann als Summe aller Protonenakzeptoren aufgefasst werden und lässt sich vereinfacht wie folgt darstellen (Gl. 3).



Da im Gegensatz zu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> und OH<sup>-</sup> CO<sub>2</sub> keine Protonen binden kann, ist es auch nicht in der Definition von TA enthalten, eine entscheidende Erkenntnis, die später noch einmal aufgegriffen werden soll. Aus nur zwei der insgesamt sechs wichtigsten Karbonatsystemparameter (DIC, TA, CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

$\text{CO}_3^{2-}$  und pH) lassen sich die verbleibenden vier er rechnen. Biologische Prozesse modulieren entscheidend DIC und TA und damit auch den pH. So wird während der photosynthetischen  $\text{CO}_2$ -Fixierung von Phytoplankton unter Sauerstofffreisetzung allein DIC gezehrt, während bei der Bildung von Kalk oder Kalziumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) sowohl DIC als auch TA reduziert werden. Die  $\text{CO}_2$  Aufnahme durch Photosynthese läßt den pH-Wert steigen, da Protonen mit Hydrogenkarbonat reagierend den abnehmenden  $\text{CO}_2$ -Pool teilweise wieder auffüllen, die  $\text{CO}_3^{2-}$ -Aufnahme durch Kalzifizierung bewirkt genau das Gegenteil (vgl. Gl.1). Im Gegenzug wird bei der sauerstoffzehrenden Respiration  $\text{CO}_2$ , also DIC freigesetzt und bei der Remineralisierung von Kalk DIC und TA. Die von Respiration und Kalklösung hervorgerufenen pH-Wert Änderungen sind denen von Photosynthese und Kalkbildung genau entgegengesetzt. Dabei tritt Kalklösung auf, wenn die Kalziumkarbonatsättigung ( $\Omega$ ) kleiner als eins ist.  $\Omega$  ist eine wichtige Größe, zeigt sie doch an, ob Kalk in Meerwasser stabil ist (bei Werten größer als eins). Sie ist definiert als

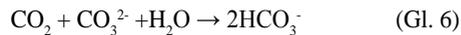
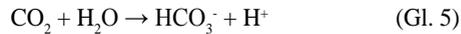
$$\Omega = ([\text{Ca}^{2+}] * [\text{CO}_3^{2-}]) / \text{Ksp} \quad (\text{Gl. 4})$$

Wobei  $[\text{Ca}^{2+}]$  und  $[\text{CO}_3^{2-}]$  die gemessenen *in situ* Konzentrationen von Kalzium und Karbonat und Ksp das von Temperatur, Salzgehalt und Druck abhängige Löslichkeitsprodukt darstellen. Jede Form von Kalk wie

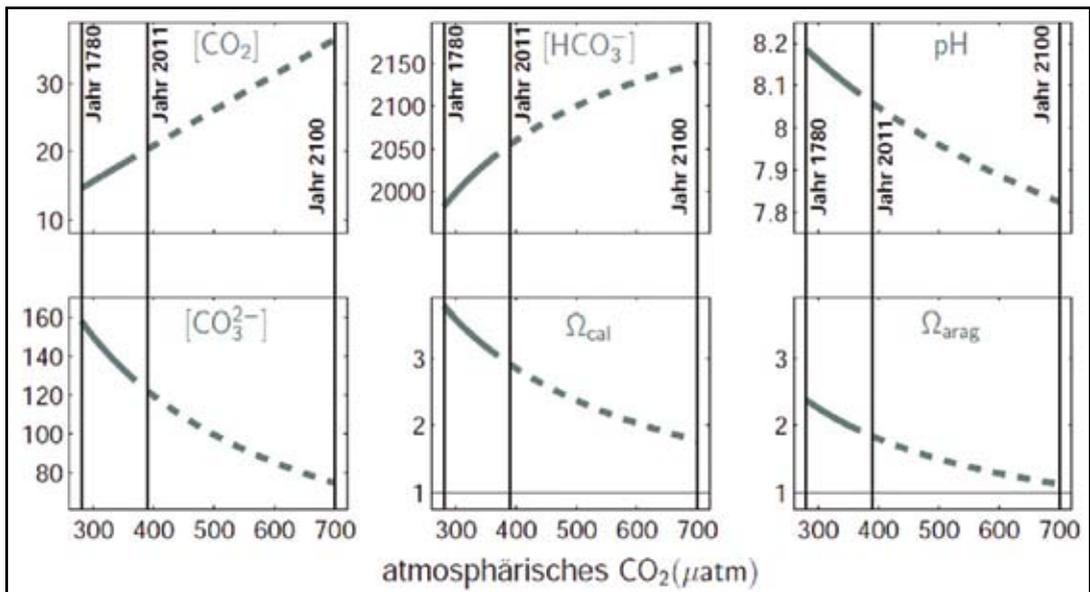
Aragonit, Kalzit oder Hoch-Magnesium Kalzit besitzt dabei ein Mineral spezifisches Löslichkeitsprodukt, wobei Aragonit löslicher ist als Kalzit.

### **$\text{CO}_2$ bedingte Änderungen im marinen Karbonatsystem**

Wenn der Anteil von  $\text{CO}_2$  in der Atmosphäre steigt, wie zum Beispiel durch verstärkte Nutzung fossiler Energieträger, so löst sich auch mehr  $\text{CO}_2$  im Oberflächenozean. Die dadurch verursachten Änderungen im Karbonatsystem lassen sich konzeptionell anhand zweier chemischer Reaktionen beschreiben. In der ersten reagiert Kohlendioxid mit Wasser zu Hydrogenkarbonat und Protonen (Gl. 5). In der zweiten reagiert Kohlendioxid mit Wasser und Karbonat zu Hydrogenkarbonat (Gl. 6)



Ein Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Oberflächenozean führt somit zu steigenden Konzentrationen von Hydrogenkarbonat und Protonen bei einem zeitgleichen Sinken der Karbonationenkonzentration, des pH-Wertes (negativ dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration) und der Sättigung der beiden Kalkformen Kalzit und Aragonit (Abb. 3.9-1). Man misst steigende Konzentrationen von DIC während TA konstant bleibt. Die stetige Abnahme der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentrationen ver-



**Abb. 3.9-1:** Änderungen in den Konzentrationen von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\mu\text{mol/kg}$ ) im Oberflächenozean in Reaktion auf steigende  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen in der Atmosphäre, zusammen mit Änderungen in pH und Kalzit ( $\Omega_{\text{cal}}$ ) beziehungsweise Aragonitsättigung ( $\Omega_{\text{arag}}$ ). Berechnungen für  $15^\circ\text{C}$  bei einer Salinität von 35.

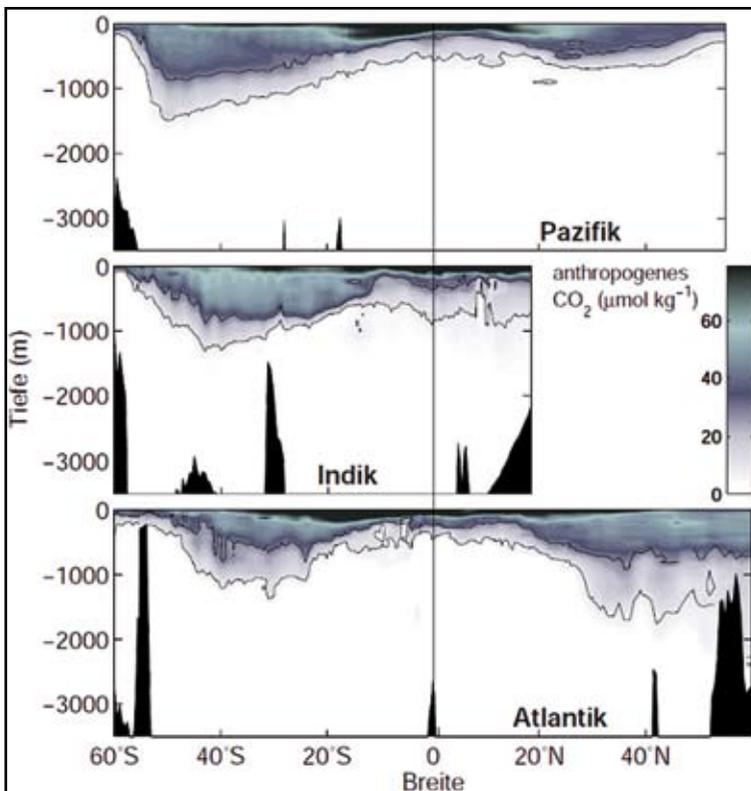
ringert auch die Pufferkapazität im Meerwasser. Für die gleiche Menge anthropogenen  $\text{CO}_2$  oder gleiche Intensität biologischer Aktivität wird sich der pH-Wert in Zukunft stärker ändern als bisher (vgl. Gl. 5 & 6). Bei einem Ansteigen atmosphärischer  $\text{CO}_2$ -Werte auf  $700 \mu\text{atm}$  wird sich auch die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Oberflächenwasser bis zum Ende dieses Jahrhunderts gegenüber vorindustriellen Konzentrationen mehr als verdoppeln. Der Anstieg von  $\text{HCO}_3^-$  ist dagegen relativ gering. Der pH-Wert wird um etwa 0,4 Einheiten sinken, die  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration wiederum wird sich in etwa halbieren, genauso wie die Sättigung für Kalzit und Aragonit. Letztere wird auf etwa Eins absinken. In der Folge wird dieses von vielen Organismen gebildete Mineral sich aufzulösen beginnen, sofern es nicht durch organische Strukturen geschützt ist. Dies wird in den kalten hohen Breiten zuerst geschehen, da hier aufgrund der durch niedrige Temperatur bedingten höheren Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  die Kalziumkarbonatsättigung geringer ist als in den warmen Tropen und Subtropen.

### Bestimmung von anthropogenem $\text{CO}_2$ im Ozean

Die fortschreitende Abnahme des pH-Wertes im Oberflächenmeerwasser, die sogenannte Ozeanversauerung,

kann nicht nur anhand der sich verschiebenden Gleichgewichte im Karbonatsystem berechnet werden (vgl. *Abb. 3.9-1*), sondern wird seit geraumer Zeit auch direkt gemessen. Kontinuierliche Messzeitreihen auf Hawaii, Bermuda und den Kanaren zeigen in der letzten Dekade neben saisonalen und interannualen Fluktuationen, die größtenteils auf Schwankungen in der Stärke biologischer Prozesse zurückzuführen sind, eine deutlich abnehmende Tendenz im Meerwasser pH-Wert (vgl. AMANTE & EAKINS 2009). Dies ist wie oben beschrieben an zunehmende  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen gekoppelt. Doch wie viel anthropogenes  $\text{CO}_2$  befindet sich im Ozean? Da sich vom Menschen produziert  $\text{CO}_2$  chemisch nicht von dem im Wasser gelösten unterscheidet, kann es nicht direkt gemessen werden. Aus Messungen von  $\text{O}_2$ , DIC, TA, Salinität und potentieller Temperatur einer Wassermasse läßt sich jedoch die Menge von anthropogenem  $\text{CO}_2$  ( $C_{\text{anth}}$ ) abschätzen (vgl. SARMIENTO & GRUBER 2006). Vom gemessenen DIC wird das seit dem letzten Atmosphärenkontakt durch Respiration und Kalklösung hinzugekommene  $\Delta \text{DIC}_{\text{bio}}$  sowie die Gleichgewichtskonzentration von gelöstem anorganischen Kohlenstoff mit einer vorindustriellen Atmosphäre ( $\text{DIC}_{\text{pre}}$ ) abgezogen.

$$C_{\text{anth}} = \text{DIC} - \Delta \text{DIC}_{\text{bio}} - \text{DIC}_{\text{pre}} \quad (\text{Gl. 6})$$



**Abb.3.9-2:** Tiefenprofile anthropogener  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen auf Transekten durch den Atlantik ( $20\text{--}36^\circ\text{W}$ ), Indik ( $82\text{--}95^\circ\text{O}$ ) und Pazifik ( $150\text{--}154^\circ\text{W}$ ). Die den Berechnungen (siehe Text) zugrunde liegenden Messdaten stammen aus der CLIVAR repeat hydrography, die Bathymetrie von AMANTE & EAKINS (2009).

Mit anderen Worten, wenn man DIC einer Wassermasse im Gleichgewicht mit einer vorindustriellen Atmosphäre kennt und die Änderung aufgrund von Respiration und Kalklösung, nachdem diese den Kontakt mit der Atmosphäre verloren hat, so lässt sich aus dem gemessenen DIC die anthropogene Komponente isolieren. Hierzu wird als erstes vorindustrielle, also von Kalklösung unbeeinflusste Alkalinität ( $TA_{pre}$ ) errechnet. Dafür kann man sich zu nutze machen, dass im offenen Ozean TA mit Salinität korreliert, weil beides entweder durch Verdunstung proportional zueinander ansteigt oder durch Niederschlag sinkt. Nun lässt sich unter Einbeziehen der potentiellen Temperatur aus dem vorindustriellen atmosphärischen  $CO_2$ -Partialdruck von  $280 \mu atm$  und  $TA_{pre}$   $DIC_{pre}$  errechnen. Aus der Differenz von gemessener TA und  $TA_{pre}$  kann die DIC Änderung durch Kalklösung bestimmt werden. Jedes Mol Alkalinität entspricht dabei einem halben Mol DIC, da das bei der Lösung von  $CaCO_3$  freiwerdende  $CO_3^{2-}$  zweifach in die Alkalinität eingeht, jedoch nur einfach zum DIC beiträgt (vgl. Gl. 2 und 3). Schließlich wird die in der Wassermasse seit dem letzten Atmosphärenkontakt stattgefunden Respiration organischen Materials als AOU (*Apparent Oxygen Utilization* – Sauerstoffzehrung) errechnet, indem man von der mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehenden  $O_2$ -Konzentration, welche sich aus potenzieller Temperatur und Salinität berechnen lässt, die gemessene, tatsächliche  $O_2$ -Konzentration abzieht. Da das Verhältnis von respiratorischer Sauerstoffzehrung und  $CO_2$ -Entwicklung bekannt ist, lässt sich AOU in Änderungen von gemessenem DIC durch Respiration transformieren. Werden nun alle Teile dieses Puzzles zusammengesetzt, kann die Menge an anthropogenem  $CO_2$  in verschiedenen Ozeanregionen und -tiefen abgeschätzt werden. Diese recht einfache Methode hat mit der Zeit einige Verfeinerungen erfahren (vgl. SARMIENTO & GRUBER 2006), das Gesamtbild hat sich jedoch nicht geändert (Abb. 3.9-2). In den drei großen ozeanischen Becken des Atlantiks, Pazifiks und Indiks finden sich die höchsten Konzentrationen an anthropogenem  $CO_2$ , um die 60 bis 70  $\mu mol/kg$  (etwa 3% des DIC), im warmen Oberflächenozean der Tropen und Subtropen. In den hohen Breiten ist im Oberflächenozean hingegen weniger anthropogenes  $CO_2$  gelöst. Dieses Phänomen ist Temperaturunterschieden geschuldet, ist doch in kaltem Wasser aufgrund der höheren Löslichkeit die Konzentration von  $CO_2$  höher als in warmen Wasser. Damit ist die  $CO_3^{2-}$ -Konzentration geringer und so auch die Aufnahmefähigkeit für anthropogenes  $CO_2$  (vgl. Gl. 6). Eine weitere Gemeinsamkeit der drei Ozeanbecken ist die geringere Ausbreitung von  $C_{anth}$  in die Tiefe im Bereich des Äquators und den hohen Breiten im Vergleich

zu den gemäßigten Breiten. Dieses Muster wird durch großskalige Meeresströmungen verursacht und kennzeichnet Regionen, in denen Wassermassen aufsteigen und solche, in denen sie absinken. Eine Ausnahme bildet hier der Nordatlantik, in dem salzreiches Wasser, das mit dem Golf-/Nordatlantikstrom in hohe Breiten fließt und bei Abkühlung absinkt, anthropogenes  $CO_2$  mit in die Tiefe transportiert. Die fortschreitende Versauerung des mit der Atmosphäre im Austausch stehenden Oberflächenozeans dehnt sich so in weite Regionen des Ozeaninneren aus.

Summiert man die Menge des anthropogenen  $CO_2$  im Ozean seit Beginn der Industrialisierung auf, so zeigt sich, dass etwa die Hälfte der bisherigen  $CO_2$ -Emissionen aus der Verbrennung von Öl, Gas und Kohle sowie aus der Zementproduktion dort zu finden sind (SABINE et al. 2004). Ohne diese massive  $CO_2$ -Aufnahme wäre der bisherige Anstieg in der Atmosphäre deutlich höher ausgefallen. Dies jedoch säuert die Ozeane an, mit möglicherweise beträchtlichen Folgen für marine Organismen und Ökosysteme (s. Kap. 3.11: Riebesell&Schulz und Kap. 3.18: Schuhmacher&Reinicke).

## Literatur

- AMANTE C. & B.W. EAKINS (2009): ETOPO1 1 Arc-Minute Global Relief Model: Procedures, Data Sources and Analysis, NOAA Technical Memorandum NESDIS NGDC-24, 19 pp.
- CLIVAR repeat hydrography cruises A16N/S, I08N, I09N, I08S and P16N/S by C. Carlson, A. Dickson, R. Feely, D. Hansell, F. Millero, C. Sabine & R. Wanninkhof, <http://cdiac.ornl.gov/oceans/CDIACmap.html>
- SABINE C.L., R.A. FEELY, N. GRUBER, R. M. KEY, K. LEE, J.L. BULLISTER, R. WANNINKHOF, C.S. WONG, D.W.R. WALLACE, B. TILBROOK, F. J. MILLERO, T.H. PENG, A. KOZYR, T. ONO & A.F. RIOS (2004): The oceanic sink for anthropogenic  $CO_2$ , *Science*, 305:367-371.
- SARMIENTO, J. L. & N. GRUBER (2006): Ocean biogeochemical dynamics, Princeton University Press. 503 pp.
- SOLOMON S., D. QIN, M. MANNING, Z. CHEN, M. MARQUIS, K.B. AVERYT, M. TIGNOR & H.L. MILLER (eds.) (2007): *Climate Change 2007 - The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 996 pp.

Dr. Kai G. Schulz  
 Prof. Dr. Ulf Riebesell  
 Leibniz-Institut für Meereswissenschaften  
 (IFM-GEOMAR)  
 Düsternbrooker Weg 20 - 24105 Kiel  
 kschulz@ifm-geomar.de