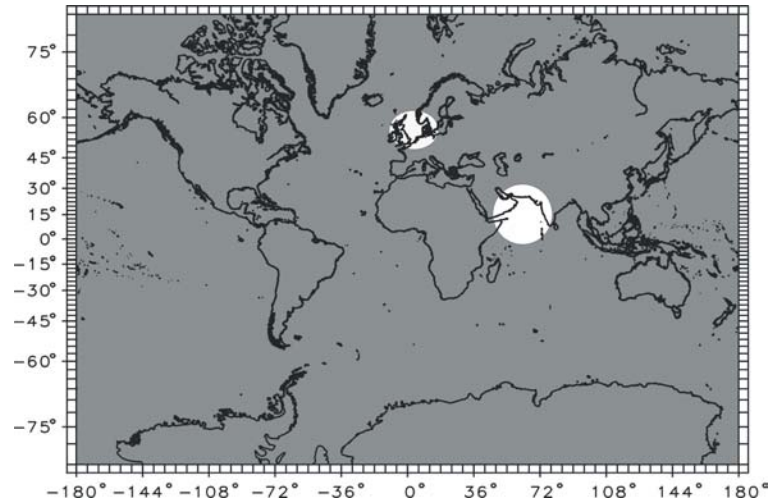


# Modellierung und Bilanzierung bentischer Stoffflüsse und Stoffumsätze in marinen Oberflächensedimenten:

Ein Modellansatz zur Beschreibung diagenetischer Prozesse an zwei Fallbeispielen



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts Universität zu Kiel

vorgelegt von

**Roger Luff**

Geb. am 06.11.1962 in Itzehoe

Kiel 2001

Referent: \_\_\_\_\_

Koreferent: \_\_\_\_\_

Tag der mündlichen Prüfung: \_\_\_\_\_

Zum Druck genehmigt. Kiel, den: \_\_\_\_\_

Der Dekan

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß die vorliegende Abhandlung, abgesehen der Beratung durch meine akademischen Lehrer, nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit darstellt.

---

Roger Luff

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	4
1 Einleitung.....	7
2 Entwicklung der numerischen Modellierung frühdiagenetischer Prozesse.....	9
2.1 Grundlagen der Beschreibung frühdiagenetischer Prozesse.....	9
2.2 Modellierung frühdiagenetischer Prozesse.....	11
3 Beschreibung frühdiagenetischer Prozesse und deren Umsetzung im Modell.....	14
3.1 Einführung in die Modellierung diagenetischer Prozesse mit C. CANDI.....	14
3.2 Eigenschaften und Grundaufbau des 1-dimensionalen Modells .....	15
3.2.1 Initialisierung.....	17
3.2.2 Iterationsschleife.....	20
3.2.3 Datennachbehandlung.....	20
3.3 Physikalische Prozesse und Parameter.....	20
3.3.1 Randbedingungen .....	21
3.3.2 Porosität .....	22
3.3.3 Tortuosität.....	23
3.3.4 Transport.....	24
3.4 Biogeochemische Prozesse.....	26
3.4.1 Der Abbau von organischem Material (primäre Redoxreaktionen).....	27
3.4.2 Abbaukinetik des organischen Materials.....	28
3.4.3 Sekundäre Redoxreaktionen .....	30
3.4.4 Kinetik der sekundären Redoxreaktionen.....	31
3.4.5 Lösungs- und Fällungsreaktionen.....	32
3.4.6 Kinetik der Lösungs- und Fällungsprozesse.....	33
3.5 Thermodynamische Prozesse .....	34
3.5.1 Grundlagen der thermodynamischen Berechnungen.....	35
3.5.2 Gleichgewichtsberechnung über die Erhaltung der Ladungsbilanz.....	36
3.5.3 Gleichgewichtsberechnung mit der <i>Advancement</i> -Methode.....	37
3.5.4 Gleichgewichtsberechnung über die Erhaltung der Gesamtalkalinität.....	39
3.6 Kopplung der kinetisch und thermodynamisch kontrollierten Reaktionen.....	42
3.7 Zeitabhängige frühdiagenetische Transport-Reaktionsgleichungen.....	44
3.8 $^{210}\text{Pb}$ <i>steady state</i> Modell zur Bestimmung der Bioturbationskoeffizienten.....	51
3.9 <i>Steady state</i> Modell zur Belegung der Anfangswerte.....	53
4 Modellvalidation und Sensitivitätstests.....	55

4.1 Vergleich der Verfahren zur pH-Berechnung.....	55
4.2 Simulation von <i>in situ</i> pH- und Sauerstoffprofilen .....	60
4.3 Sensitivitätsanalysen.....	63
4.3.1 Einfluß der vertikalen Auflösung auf die Modellergebnisse.....	63
4.3.2 Variation des Bioturbationskoeffizienten .....	67
4.3.3 Variation der Sedimentationsrate.....	69
4.3.4 Variation der Porosität.....	71
4.3.5 Einfluß unterschiedlicher Definitionen der Tortuosität.....	72
4.3.6 Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Abbaus organischen Materials und des Flusses von organischem Material auf das Sediment.....	73
4.3.7 Zusammenfassung der Sensitivitätsanalyse.....	76
5 Hydrographie des nördlichen Indischen Ozeans.....	77
5.1 Lage der Hauptstationen im Arabischen Meer.....	78
5.2 Windverhältnisse über dem Indischen Ozean .....	79
5.3 Oberflächenzirkulation im nordwestlichen Indischen Ozean.....	80
5.4 Topographie und Tiefenwasserzirkulation im Arabischen Meer .....	82
6 Kurzbeschreibung der verwendeten Meßmethoden.....	83
7 Simulation der biogeochemischen Situation der Stationen im Arabischen Meer.....	86
7.1 Physikalische Sedimenteigenschaften an den Hauptstationen .....	86
7.2 <i>Steady state</i> Simulationen der Stationen im Arabischen Meer.....	89
7.2.1 NAST .....	91
7.2.2 WAST .....	93
7.2.3 CAST .....	96
7.2.4 EAST .....	98
7.2.5 SAST.....	101
7.3 Oxidationspfade von C <sub>org</sub> und Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser .....	103
7.3.1 Oxidationspfade von organischem Material.....	103
7.3.2 Sauerstoffverbrauch des Sediments .....	104
7.3.3 Nährstoffflüsse zwischen Sediment und Bodenwasser .....	106
7.3.4 Regionale Zonierung des Arabischen Meeres aus geochemischer Sicht.....	107
7.4 Einfluß der Kalziumkarbonatlösung auf den pH-Wert und die DIC-Flüsse .....	110
7.4.1 <i>Steady state</i> Profile der Karbonatspezies im Vergleich.....	110
7.4.2 Akkumulation von Kalziumkarbonat .....	113
7.4.3 Karbonatflüsse zwischen Sediment und Bodenwasser im Vergleich.....	114
7.5 Zusammenfassung der verwendeten Modellparameter .....	116
8 Simulation eines benthischen Jahrgangs an der Station WAST.....	117

8.1 Benthische <i>non steady state</i> Simulationen in der Literatur .....	117
8.2 Der Antriebsdatensatz.....	117
8.3 Saisonale Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser.....	118
8.4 Saisonale Änderungen der O <sub>2</sub> und NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Konzentrationen .....	122
8.5 Parametrisierung des Abbaus des organischen Materials bei <i>non-steady state</i> Simulationen.....	124
9 Regionale Differenzierung der benthischen Prozesse in der Nordsee.....	130
9.1 Modellaufbau.....	131
9.2 Parametrisierung.....	132
9.3 Modellkopplung .....	134
9.4 Ergebnisse der gekoppelten Simulation in der Wassersäule .....	138
9.5 Vergleich der benthischen Simulation mit Meßwerten .....	141
9.6 Ergebnisse der dreidimensionalen benthischen Simulation .....	144
10 Zusammenfassung und Ausblick.....	150
10.1 Zusammenfassung .....	150
10.2 Ausblick.....	151
11 Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen.....	153
12 Literatur.....	155
Danksagung.....	165

## 1 Einleitung

Das Sediment der Ozeane spielt eine wichtige Rolle bei der Betrachtung von globalen biogeochemischen Stoffkreisläufen. Organisches Material, das den Meeresboden erreicht, kann dort remineralisiert werden und das Sediment in Form gelöster Nährstoffe und anorganischer Kohlenstoffspezies wieder verlassen. Es kann aber auch für lange Zeiträume aus den marinen Kreisläufen entfernt werden, wenn es unterhalb der bioturbirten Schicht in die tieferen Schichten des Sediments eingelagert wird. Die Sedimente der Ozeane bilden das größte Speicher der Elemente C, P und S (Mackenzie et al., 1993). Über geologische Zeitskalen ist die Ablagerung in den Sedimenten eine der Hauptsinken dieser Elemente (Berner, 1989). Damit hat das Sediment großen Einfluß auf das Klimageschehen, da klimarelevante Gase wie z.B. CO<sub>2</sub> oder CH<sub>4</sub> im Sediment gebunden werden oder es wieder verlassen und z.B. über Förderung fossiler Brennstoffe oder durch natürliche Freisetzung von in Gashydraten gebundenem Methan, in die Atmosphäre zurückgelangen.

Die Produktivität in der euphotischen Zone der Meere ist wiederum stark mit den benthischen Aktivitäten gekoppelt. Über geologische Zeiträume hat diese Kopplung starken Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der Ozeane und der Atmosphäre (Berner, 1989). In großen Teilen des Ozeans stellt das an der Oberfläche produzierte organische Material die einzige Quelle für Nährstoff am Meeresboden dar (Lochte, 1993). Verglichen mit tiefer liegenden Sedimentschichten sind Oberflächensedimente aktive biogeochemische Reaktoren, in denen eine große Anzahl von biologisch und chemisch kontrollierten Reaktionen gleichzeitig ablaufen (Van Cappellen et al., 1993). Die Sediment-Wasser Grenzfläche stellt den Übergang zwischen grundsätzlich verschiedenen Systemen dar, an der sich Transportprozesse und teilweise auch die Konzentrationen gelöster Spezies drastisch ändern. An dieser Grenzschicht ändern sich die Transportgeschwindigkeiten über mehrere Größenordnungen und als Folge sind viele Konzentrationsprofile durch starke Gradienten gekennzeichnet. Der Austausch zwischen Sediment und Bodenwasser findet vorwiegend über Stoffflüsse durch diese Grenzschicht statt.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Zusammenhänge der Prozesse im Sediment besser zu verstehen und die Rückführung von Stoffen aus dem Sediment in die Wassersäule genauer abzuschätzen. Als Basis wurde das von Boudreau (1996b) entwickelte numerische Modell zur Frühdiagenese im Sediment CANDI (**C**arbon **A**nd **N**utrient **D**iagenesis) verwendet. Die Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Der erste Teil beschreibt die Prozesse an einzelnen gut untersuchten Stationen in Sedimenten der Tiefsee des Arabischen Meeres. Im zweiten Teil werden Konzentrationsverteilungen im Sediment und Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser in der Nordsee beckenweit simuliert. Das Arabische Meer ist aufgrund der durch die zyklischen Änderungen der Monsunwinde hervorgerufenen Saisonalität, sehr gut geeignet, nicht nur die Austauschprozesse zu quantifizieren, sondern darüber hinaus zu untersuchen, ob sich die saisonalen Schwankungen an der Meeresoberfläche auch in den frühdiagenetischen Prozessen im Oberflächensediment widerspiegeln. Auch in der Nordsee ist eine starke Saisonalität vorhanden, deren Einfluß auf die Prozesse im Sediment mit dem Modell beschrieben und untersucht werden kann.

Zentrale Steuergrößen der frühdiagenetischen Prozesse sind Menge und Reaktivität des organischen Materials, das das Sediment erreicht. Durch Anpassung des Modells von Boudreau (1996b) an die Erfordernisse dieser Arbeit entstand zunächst eine weitestgehend überarbeitete und erweiterte Modellversion C. CANDI (**C**alcit, **C**arbon **A**nd **N**utrient **D**iagenesis) (Luff et al., 2000). Mit diesem Modell sind sowohl *steady state* als auch *non-steady state* Simulationen der Prozesse im Sediment möglich. Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichts im Sediment erlauben die Bestimmung von Karbonat-Lösungs- und Fällungsraten und die Quantifizierung der Stoffflüsse zwischen Sediment und Bodenwasser (Luff et al., 2001).

Mit dem hier verwendeten Modell kann, angetrieben vom Eintrag partikulären organischen Materials die Remineralisierung im Sediment bzw. die Rückführung von geochemisch relevanten Substanzen in das Bodenwasser simuliert werden. Anhand der modellierten *steady state* Profile, die die biogeochemische Situation des Sediments an einer Station wiedergeben, können sowohl *steady state* Flüsse als auch bei Verwendung geeigneter Randwerte saisonale Flüsse von im Porenwasser gelösten Spezies zwischen Sediment und Bodenwasser bestimmt werden. Gemessene Sauerstoffverbrauchsraten des Sediments, die mit Hilfe von autonomen Landersystemen (Witte und Pfannkuche, 2000) *in situ* gewonnen wurden, konnten bei den Abschätzungen der Umsatzraten an den spezifischen Stationen als wichtige Indikatoren für die Modellierung der Umsatzprozesse im Sediment verwendet werden.

Aufbauend auf die Simulationen der Prozesse im Sediment an gut untersuchten Einzelstationen war es das Ziel dieser Arbeit, auch die beckenweiten Austauschprozesse zwischen Sediment und Bodenwasser zu quantifizieren. Ausgehend von einer guten Beschreibung der Primärproduktion in der Wassersäule durch ein Ökosystemmodell können mit Hilfe des hier entwickelten benthischen Modells die beckenweiten saisonalen Prozesse im Sediment untersucht werden. Um die Ergebnisse des Ökosystemmodells für die Beschreibung der benthischen Prozesse zu verwenden, wurde das Ökosystemmodell ECOHAM (Moll, 1995) mit dem hier entwickelten Modell C. CANDI gekoppelt. Die benthische Simulation der Nordsee bot für die Entwicklung des Modells gute Voraussetzungen, da von Pohlmann (1996) ein umfangreicher hydrodynamischer Datensatz zur Verfügung stand und auch benthische Meßwerte zur Validierung der Modellergebnisse vorhanden sind (Slomp et al., 1997). Vergleiche mit anderen Ökosystemmodellen der Nordsee (Skogen und Moll, 2000) belegen, daß das Modell ECOHAM eine gute Basis für die Kopplung bietet. Durch die Kopplung dieser beiden Modelle ist die Berechnung eines realistischen Rückflusses von Nährstoffen aus dem Sediment der Nordsee in die Wassersäule möglich. Die Reaktion des Sediments auf starke saisonale Änderungen kann unter Berücksichtigung aller relevanten Prozesse untersucht werden. Die Kopplung bietet außerdem den Vorteil, daß die Randwerte der jeweiligen Modelle an der Sediment-Wasser Grenzfläche das jeweils andere Modell steuern und damit die Anzahl der unbekannt Parameter an den offenen Rändern verringert wird. Auf diese Weise kann auch die Beschreibung der Prozesse in der Wassersäule des Ökosystemmodells verbessert werden. Die hier durchgeführte Modellkopplung dient weiterhin als Vorarbeit auf eine geplante beckenweite Simulation des Arabischen Meeres zur großräumigen Bestimmung der Flüsse in der Tiefsee, welche aber nicht Gegenstand dieser Arbeit ist.



## 2 Entwicklung der numerischen Modellierung frühdigenetischer Prozesse

### 2.1 Grundlagen der Beschreibung frühdigenetischer Prozesse

Die quantitative Beschreibung frühdigenetischer Prozesse basiert generell auf der mathematischen Formulierung der Erhaltung der Masse. Diese Massenerhaltung eines partikulären oder gelösten Stoffes im Sediment kann mit Hilfe der folgenden Differentialgleichung in allgemeiner Form beschrieben werden.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\sum \nabla \cdot J + \sum S + \sum R \quad (2.1)$$

mit : C      Konzentration des betrachteten Stoffes  
 t      Zeit  
 $\nabla \cdot J$     Divergenz verschiedener lokaler Transportmechanismen (z.B. Advektion)  
 S      Quellen und Senken nicht lokaler Transportmechanismen (z.B. Irrigation)  
 R      Rate verschiedener Umwandlungen (z.B. chemische Reaktionen)

In den meisten Modellen (analytische und numerische) wird diese Gleichung vereinfacht angewendet. Die häufigste Vereinfachung ist die Reduzierung der Dimensionen von einer dreidimensionalen auf eine eindimensionale Form. Für die dreidimensionale Beschreibung des Sediments fehlen meistens die entsprechenden hochauflösenden Daten bzw. die lateralen Einflüsse können häufig aufgrund ihres geringen Einflusses vernachlässigt werden. Die Beschreibung spezieller Phänomene wie z.B. die numerische Modellierung der Bildung von Manganknollen an der Sediment-Wasser Grenzfläche erfordern eine mehrdimensionale Beschreibung. So wurde die Gleichung 2.1 von Boudreau und Taylor (1989) in Zylinderkoordinaten simuliert, um damit den Aufbau der Knollen dreidimensional wiederzugeben. Andere frühdigenetische Modelle, die Gleichung 2.1 in mehreren Dimensionen lösen, dienen zur Beschreibung der Irrigationsprozesse und der Konzentrationen von im Porenwasser gelösten Stoffen in der Nähe von Wurmbauten z.B. Aller (1983) oder zur Beschreibung multidimensionaler Transportprozesse im Sediment (Wheatcroft et al., 1990).

Die bislang am weitesten verbreitete Methode, Messungen der Sedimenteigenschaften vorzunehmen ist, anhand einer Sedimentprobe (z.B. einem Multikorerrohr) vertikale Konzentrationsprofile verschiedener Stoffe zu bestimmen. Zur Simulation der so gemessenen Sedimenteigenschaften bietet es sich an, das Modell entsprechend eindimensional zu formulieren. Gleichung 2.1 nimmt unter diesen Bedingungen für eine im Porenwasser gelöste Spezies die Form der *allgemeinen diagenetischen Gleichung* (Berner, 1980) an:

$$\frac{\partial \varphi C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -D\varphi \frac{\partial C}{\partial x} + u\varphi C \right) + \varphi \sum R \quad (2.2)$$

mit: D      molekularer Diffusionskoeffizient  
 $\varphi$       Porosität des Sediments  
 u      Porenwassergeschwindigkeit  
 x      Sedimenttiefe

Die mit dieser Gleichung erfaßten Transportprozesse beinhalten den lokalen Transport (molekulare Diffusion und Advektion) zwischen benachbarten Sedimentschichten. In natürlichen Sedimenten treten allerdings häufig nichtlokale (*non-local*) Transporte, z.B. durch Körper von Individuen oder deren Bauten auf. Die Bioirrigation ist ein Beispiel für einen *non-local* Transport von Porenwasser und den darin gelösten Stoffen. Emerson et al. (1984) haben diesen Transport mit einem *non-local* Austausch beschrieben, bei dem ein Austauschkoefizient die Menge des Austausches zwischen Bodenwasser und Porenwasser in der Tiefe beschreibt. Auf diese Weise kann, in Abhängigkeit von

den Konzentrationen, ein Transport in das Sediment als auch aus dem Sediment, hervorgerufen durch biologische Aktivitäten, beschrieben werden. Gleichung 2.2 nimmt in diesem Fall die Form an:

$$\frac{\partial \varphi C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -D\varphi \frac{\partial C}{\partial x} + u\varphi C \right) + \alpha(C_0 - C_x) + \varphi \sum R \quad (2.3)$$

mit:  $\alpha$       Austauschkoeffizient  
 $C_0$       Konzentration des betrachteten Stoffes im Bodenwasser  
 $C_x$       Konzentration des betrachteten Stoffes in der Tiefe x

Ähnliche Transportmechanismen sind auch für partikuläre Stoffe möglich. Die Transport-Reaktionsgleichung für partikuläre Stoffe mit Diffusion, Advektion und Reaktion nimmt im eindimensionalen Fall analog zu Gleichung 2.2 die Form an (Berner, 1980):

$$\frac{\partial (1-\varphi)C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -D_B \frac{\partial (1-\varphi)C}{\partial x} + \omega(1-\varphi)C \right) + (1-\varphi) \sum R \quad (2.4)$$

mit:  $D_B$       Bioturbationskoeffizient  
 $\omega$       Advektionsgeschwindigkeit, hervorgerufen durch Aufwachsen des Sediments

Der Ansatz des diffusionsanalogen Transports von partikulären Stoffen im Sediment ist bei der Modellierung fröhdiagenetischer Prozesse weit verbreitet. Dies liegt vor allem daran, daß dieser Ansatz einfach umzusetzen ist, und er an vielen Stationen eine relativ gute Wiedergabe von z.B. gemessenen Radionuklidprofilen erlaubt. Allerdings treten in der Realität oft viel komplexere Transportmechanismen (Wurmlochbau, Kottransport durch den Körper in tiefere Sedimentschichten u.v.m.) auf, die diesen Ansatz grundsätzlich in Frage stellen (Wheatcroft et al., 1990). Boudreau (1986a und 1986b) hat dargelegt, daß in vielen Fällen die Bioturbation nicht mit einem diffusionsanalogem Ansatz parametrisiert werden kann. Daher haben Boudreau (1986b) und Boudreau und Imboden (1987) ein generelles Modell für den Transport von Feststoffen im Sediment entwickelt, das auf einer Austauschfunktion und nicht auf einem Bioturbationskoeffizienten basiert. Über die Austauschfunktion kann ein Transport zwischen verschiedenen Sedimentschichten erfolgen. Allerdings tritt auch bei dieser Beschreibung das Problem auf, daß die Meßwerte nicht in entsprechend hoher Auflösung vorliegen und so der Austausch relativ willkürlich vorgeschrieben werden muß.

Um die gegenseitigen Abhängigkeiten der verschiedenen Spezies, die an der Fröhdiagenese beteiligt sind, mit einem Modell zu beschreiben, werden mehrere Gleichungen der Art 2.3 und 2.4 gekoppelt. Die Kopplung der einzelnen Differentialgleichungen erfolgt im allgemeinen über den Reaktionsterm  $\sum R$ . Hier sind die bei geochemischen Stoffumwandlungen zusammengefaßt die bei den Reaktionen stattfinden. Diese Stoffumwandlung bedeutet für den einen Stoff, der an der Reaktion beteiligt ist, eine Senke, für den anderen eine Quelle.

Bei den chemischen Reaktionen, die im Sediment ablaufen, treten unterschiedliche Zeitskalen auf, die in einem Modell entsprechend berücksichtigt werden müssen. Während die thermodynamisch kontrollierten Gleichgewichtsreaktionen sehr schnell ablaufen (Sekunden bis Stunden), sind die kinetisch kontrollierten Reaktionen (z.B. Abbau von organischem Material) sehr viel langsamer (> Monate bzw. Jahre). Boudreau und Canfield (1988) haben eine mögliche Kopplung zwischen diesen unterschiedlich schnellen Reaktionstypen bei der Beschreibung von anoxischem Sediment entwickelt. Dabei werden die kinetisch kontrollierten Prozesse mit Differentialgleichungen beschrieben, die thermodynamische kontrollierten Prozesse durch ein System nicht-linearer algebraischer Gleichungen.

Neben der bereits beschriebenen Vereinfachung der Anzahl der Dimensionen der allgemeinen diagenetischen Gleichung 2.1 ist für die Beschreibung der geochemischen Situation im Sediment, die Annahme eines *steady state* eine weitere oft gemachte Vereinfachung. Diese Annahme ( $dc/dt = 0$ ) setzt einen zeitlich konstanten Fluß von Material auf das Sediment und eine zeitlich konstante Zusammensetzung des Bodenwassers voraus. Da diese Annahme nicht immer gilt, wird allein aus der Tatsache deutlich, daß das Sediment auch als historischer Kalender der Prozesse auf der Erdoberfläche betrachtet werden kann. Allerdings sind diese Änderungen oftmals nur in geologischen Zeitskalen dominant. Die Annahme eines *steady state* Zustands für die Betrachtung frühdiagenetischer Prozesse braucht oft nur über sehr viel kürzere Zeiträume konstante Bedingungen, in denen sich das Sediment auf die neuen Bedingungen eingestellt hat. Für die Beschreibung der geochemischen Situation vieler Tiefseesedimente, insbesondere in niedrigen Breiten, lassen sich mit einem *steady state* Ansatz gute Ergebnisse produzieren. Soll aber z.B. die Abhängigkeit der Spezieskonzentrationen im Sediment von saisonalen Flüssen untersucht werden, so muß das entsprechende Modell *non-steady state* formuliert werden. Martin und Bender (1988) haben mit einem *non-steady state* Modell Variationen des Sauerstoffflusses zwischen Sediment und Bodenwasser in Abhängigkeit vom Eintrag organischen Materials auf das Sediment simuliert. Van Cappellen und Berner (1988) konnten mit einem numerischen *non-steady state* Modell das Aufwachsen einer Phosphoritschicht im Sediment simulieren, während diese durch stetige Sedimentablagerungen in der Tiefe eingebettet wurde.

## 2.2 Modellierung frühdiagenetischer Prozesse

Die Modellierung frühdiagenetischer Prozesse hat eine lange Geschichte, die mit dem *steady state* Modell von Berner (1964) beginnt. Dieser Prototype eines diagenetischen Modells war schon damals in der Lage, die Diagenese des organischen Materials in marinen Sedimenten, unter Berücksichtigung von Advektion und Diffusion zu beschreiben. Die erste Generation von Frühdiagenesemodellen, die auf einer 1G-Kinetik (eine konstante Reaktivität des organischen Materials) basierten und meistens nur einen Elektronenakzeptor beinhalteten, sind umfassend in dem Buch von Berner (1980) beschrieben. Die neueren Modellansätze z.B. von Archer et al. (1989), Martin und Bender (1988), Middelburg (1989), Westrich und Berner (1984) und Boudreau und Ruddick (1991) beinhalten deutlich bessere Beschreibungen der diagenetischen Prozesse, indem sie u.a. das organische Material in mehrere Fraktionen unterschiedlicher Reaktivität (2G, 3G) oder in variable Reaktivitäten (multi-G) (Middelburg, 1989) aufteilen und z.T. die Redoxzonierung unter Berücksichtigung mehrerer Elektronenakzeptoren beinhalten. Darüber hinaus spielt bei diesen Modellen die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts eine bedeutende Rolle, z.B. bei Boudreau (1987). Das wohl am weitesten entwickelte Modell Anfang der '90 Jahre wurde von Rabouille und Gaillard (1992) vorgestellt. Bei diesem Modell wurden drei primäre Redoxreaktionen und die Oxidation von  $Mn^{2+}$  mit Sauerstoff als sekundäre Redoxreaktion berücksichtigt.

In den Jahren 1995 und 1996 sind fünf sehr umfangreiche diagenetische Modelle erschienen, mit denen die Prozesse in sehr unterschiedlichen Sedimenten (vom Schelf bis in die Tiefsee) beschrieben werden können. Die *steady state* Modelle von Van Cappellen und Wang (1996) und Dhakar und Burdige (1996) verwenden Ansätze von Rabouille Gaillard (1992). STEADYSED (Van Cappellen und Wang, 1996) beinhaltet die größte Anzahl (11) von sekundären Redoxreaktionen und Lösungs- und Fällungsreaktionen. Der Abbau des organischen Materials erfolgt über sechs Elektronenakzeptoren ( $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $MN(IV)$ ,  $Fe(III)$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CH_4$ ) und die unterschiedlichen Reaktivitäten des organischen Materials werden in zwei Fraktionen repräsentiert. Mit diesem Modell lassen sich die Prozesse im Sediment von den oxischen Oberflächensedimenten bis zu den anoxischen Sedimenten, in denen das organische Material auch über die Methanogenese abgebaut wird, beschreiben.

Bei dem Modell von Dhakar und Burdige (1996) dagegen wird das organische Material mit nur einer Fraktion behandelt. Auch die Anzahl der primären und sekundären Redoxreaktionen, die in die-

sem Modell berücksichtigt werden, sind gegenüber dem Modell von Van Cappellen und Wang (1996) reduziert. Dhakar und Burdige (1996) beschreiben den Abbau des organischen Materials über Sauerstoff, Nitrat, Mangan und Eisen und berücksichtigen nur sechs sekundäre Redoxreaktionen. Damit ist dieses Modell nur in der Lage, die Prozesse in oxischen und suboxischen Sedimenten zu beschreiben. Das Modell wurde vorwiegend zur Beschreibung des Manganzyklus entwickelt, der stark von den Transportprozessen im Sediment abhängt.

Tromp et al. (1995) haben den Schwerpunkt ihrer Arbeit auf den Zyklus von organischem Material und Phosphor gelegt. Sie können mit ihrem Modell, das als Mastervariable die Sedimentationsrate hat, über empirische Funktionen weitere abhängige Werte wie die Bioturbationsrate oder Abbaugeschwindigkeit des organischen Materials berechnen. Mit diesem Ansatz läßt sich die geochemische Situation in unterschiedlichen Environments beschreiben. Allerdings beschränken sich die Autoren auf lediglich drei primäre Redoxreaktionen (aerobe Atmung, Sulfatreduktion und Methanogenese), die den Abbau des organischen Materials in zwei Fraktionen beschreiben.

Das Modell OMEXDIA von Soetaert et al. (1996a) ist in der Lage, neben *steady state* Simulationen auch zeitlich variable Szenarien zu beschreiben. Allerdings beinhaltet dieses Modell nur sehr wenige sekundäre Redoxreaktionen und reaktive Spezies. Während in dem Modell von Van Cappellen und Wang (1996) 18 gekoppelte Differentialgleichungen gelöst werden, sind es bei Soetaert et al. (1996a) nur sechs. Dabei handelt es sich um die Stoffe  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_3$ , organisches Material in zwei Fraktionen und ODU (*oxygen demand units*). Unter der Pseudospezies ODU läßt sich eine Konzentration verstehen, mit der der Sauerstoffverbrauch der Stoffe zusammengefaßt wird, die bei der anoxischen Remineralisierung entstehen, im Modell aber nicht explizit berücksichtigt sind ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ ).

Das von Boudreau (1996b) publizierte Modell CANDI beinhaltet fast ebenso viele Spezies und gekoppelte Differentialgleichungen wie das Modell von Van Cappellen und Wang (1996), ist darüber hinaus aber noch in der Lage, *non-steady state* Simulationen durchzuführen. Allerdings sind in diesem Modell keine Karbonatlösungs- und -fällungsreaktionen berücksichtigt. Im Vergleich dieser vier Modelle stellte CANDI (Boudreau, 1996b) die beste Grundlage für diese Arbeit dar, da hiermit sowohl eine sehr komplexe Beschreibung der Prozesse im Sediment möglich ist, und sich auch *non-steady state* Simulationen durchführen lassen. CANDI dient als Grundlage für das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell C. CANDI.

Basierend auf dem Modell von Soetaert et al. (1996a) haben Wijsman et al. (in press) eine erweiterte Version publiziert, die jetzt die Diagenese von 6 partikulären und 8 gelösten Spezies beschreibt. Allerdings werden auch bei diesem Modell die reduzierten Spezies ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $H_2S$  und  $CH_4$ ) immer noch in dem ODU Pool zusammengefaßt. Um Rechenzeit zu sparen, wurde bei diesem Modell darüber hinaus auf eine Simulation des pH-Wertes verzichtet, was ebenfalls mit einer Vernachlässigung von Karbonatlösungs- und -fällungsprozessen einhergeht. Die Fällung von FeS wird in diesem Modell über die aus dem gemessenen pH-Wert berechnete  $H^+$ -Konzentration simuliert.

Die Arbeitsgruppe um Jack Middelburg ist zur Zeit mit der Entwicklung eines sehr umfangreichen Modells zur Simulation frühdiagenetischer Prozesse beschäftigt. Inwieweit, oder ob dieses Modell überhaupt über das in dieser Arbeit vorgestellte hinaus geht, konnte leider nicht in Erfahrung gebracht werden. Wenn die Entwicklung abgeschlossen ist, soll es allerdings weit über die Möglichkeiten von CANDI (Boudreau, 1996b) hinausgehen (Middelburg pers. Comm).

Da die Berücksichtigung frühdiagenetischer Prozesse in globalen Klima- und Ökosystemmodellen eine immer größere Rolle spielt, wurden diverse spezialisierte Modelle entwickelt, um diese mit den entsprechenden Modellen zu koppeln. Bei diesen Modellen kommt es darauf an, die Simulationszeit möglichst klein zu halten, da diese Modelle auf vielen Gitterpunkten innerhalb des Klima- oder

Ökosystemmodell gerechnet werden. Hier werden oft große Vereinfachungen gemacht um zu den entsprechenden Ergebnissen zu kommen.

Boxmodelle wie z.B. das Ökosystemmodell ERSEM (*European Regional Seas Ecosystem Model*) (Baretta et al., 1995) beschreiben die Nahrungskette mit einer großen Anzahl von Prozessen für Phytoplankton, Zooplankton und zahlreiche chemische Spezies. Im Benthosmodul (Ebenhöh et al., 1995, Blackford, 1997) werden die frühdiagenetischen Prozesse ebenfalls über eine sehr lange Nahrungskette simuliert. In dem Modell werden vier makrobenthische Gruppen, Meiobenthos, aerobe und anaerobe Bakterien sowie organisches Material in zwei Fraktionen und sechs weitere chemische Spezies berücksichtigt. Allerdings ist die horizontale und vertikale Auflösung relativ schlecht parametrisiert. Die komplette Nordsee wird mit 15 (ERSEM I) bzw. 130 (ERSEM II) Boxen, das Sedimentmodell mit 3 Schichten (oxische, suboxische und anoxische Schicht) aufgelöst.

In dem *Hamburg Oceanic Carbon Cycle Circulation Model* HAMOCC2 (Heinze et al., 1999), das den globalen CO<sub>2</sub> Zyklus beschreibt, werden insgesamt nur neun Spezies im Sediment betrachtet. Das Hauptaugenmerk bei diesem Modell, das auf der Arbeit von Archer (1991) basiert, liegt in der Beschreibung des globalen CO<sub>2</sub>-Kreislaufes, bei dem eine wichtige Komponente die Lösung von CaCO<sub>3</sub> im Sediment ist. Da es sich hier um ein globales Modell handelt, mußten verschiedene Vereinfachungen der Prozeßbeschreibungen gemacht werden und eine relativ grobe vertikale Auflösung gewählt werden, um die Simulationszeit zu reduzieren. So wurde das Sediment mit nur 10 Schichten innerhalb der oberen 10 cm parametrisiert, das organische Material wird mit nur einer Fraktion beschrieben und als Transportprozeß für die im Porenwasser gelösten Stoffe wird nur Diffusion betrachtet. Unterschiedliche Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Spezies wurden ebenso wie die Abhängigkeit der Diffusion vom Porositätsgradienten vernachlässigt.

Das Ökosystemmodell ECOHAM (Moll, 1995) verzichtet vollständig auf die Beschreibung der Remineralisierungsprozesse am Boden. In diesem Modell wird das Sediment lediglich als Nährstoffpool, welches seine gespeicherten Nährstoffe mit einer gewissen Zeitverzögerung an die Wassersäule abgibt, parametrisiert. Das auf den Boden abgesunkene organische Material verbleibt bis zu seiner Remineralisierung in der Gitterzelle in der es den Boden erreicht hat. Im Ökosystemmodell NORWECOM dagegen wird das Sediment überhaupt nicht parametrisiert. Hier findet die Remineralisierung in der untersten Gitterzelle statt. Mit der Strömung kann dieses Material seine Lage während der Remineralisierung ändern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das vollständige, hochauflösende Sedimentmodell C. CANDI (Luff et al., 2000) mit dem Ökosystemmodell ECOHAM gekoppelt, um eine bessere Parametrisierung der Stoffflüsse zwischen Sediment und Wassersäule zu gewährleisten und die Prozesse im Sediment der gesamten Nordsee dreidimensional und saisonal zu beschreiben.

### 3 Beschreibung frühdiagenetischer Prozesse und deren Umsetzung im Modell

Im Sediment findet eine große Anzahl von Reaktionen statt, die u.a. für die Oxidation von organischem Material sorgen. Dieses organische Material aus der Wassersäule stellt für große Seegebiete die einzige Nahrungsgrundlage für die Lebensgemeinschaften im Sediment dar. (Diese Umwandlung und die damit verbundenen Folgeprozesse, sofern sie in Oberflächensedimenten stattfinden, wird als Frühdiagnese bezeichnet).

#### 3.1 Einführung in die Modellierung diagenetischer Prozesse mit C. CANDI

Bei den für die Simulationen der frühdiagenetischen Prozesse im Sediment wichtigen Parametern wird zunächst zwischen physikalischen, biologischen und geochemischen Parametern unterschieden. Zu den physikalischen Parameter, die u.a. die Eigenschaften des Sediments und des Bodenwassers charakterisieren, gehören z.B. Porosität sowie u.a. Temperatur, Druck und Salzgehalt. Als biologische Eigenschaften des Sedimentes werden die Einflüsse zusammengefaßt, bei denen die Zusammensetzung und Aktivitäten der benthischen Lebensgemeinschaft für Zustandsänderungen verantwortlich sind. Hier ist vor allem die Bioturbation ein wichtiger Parameter, der die Umlagerung von Sediment durch Benthosorganismen parametrisiert. Da die Bioturbationsleistung der Individuen nicht über direkte Messungen bestimmt werden kann, parametrisiert man sie u.a. mit Hilfe von Messungen von Radioisotopenkonzentrationen z.B.  $^{210}\text{Pb}$ . Geochemische Reaktionen, die durch enzymatische Prozesse ablaufen, werden bei der Parametrisierung mit dem Modell wie Reaktionen behandelt die abiotisch ablaufen.

Die physikalischen und biologischen Parameter, die die Situation des betrachteten Sediments beschreiben, werden dem Modell über die komplette Sedimentsäule als Randwert vorgeschrieben. Im Gegensatz dazu werden die gemessenen Konzentrationen von geochemisch relevanten Parametern wie Sauerstoff, Nitrat, usw. (siehe Abbildung 3.1) dem Modell nur an der Sediment-Wasser-Grenzfläche vorgeschrieben. Der gemessene Profilverlauf dieser Spezies wird zur Anpassung des Modells an die Meßwerte und zur Validierung der Modellergebnisse verwendet. Bei der Anpassung spielen vor allem der Fluß von organischem Material auf das Sediment und die kinetischen Abbaukonstanten, die in Abbildung 3.1 mit "Masterparameter" gekennzeichnet sind, eine wichtige Rolle. Aus den Simulationen läßt sich auf Konzentrationsprofile nicht gemessener, aber über geochemische Prozesse gekoppelte Spezies wie z.B. Summe aller gelösten anorganischen Kohlenstoffspezies ( $\text{TCO}_2$ ) oder pH sowie auf Abbauraten und Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser schließen (siehe Abbildung 3.1).

Mit Hilfe des von Sedimentfallen bestimmten zeitabhängigen Flusses von organischem Material auf das Sediment, lassen sich mit dem Modell saisonale eindimensionale Simulationen durchführen. Diese *non-steady state* Simulationen erlauben u.a. Aussagen über die, mit einer Änderung des Nährstoffangebotes einhergehenden Reaktionen des Sediments.

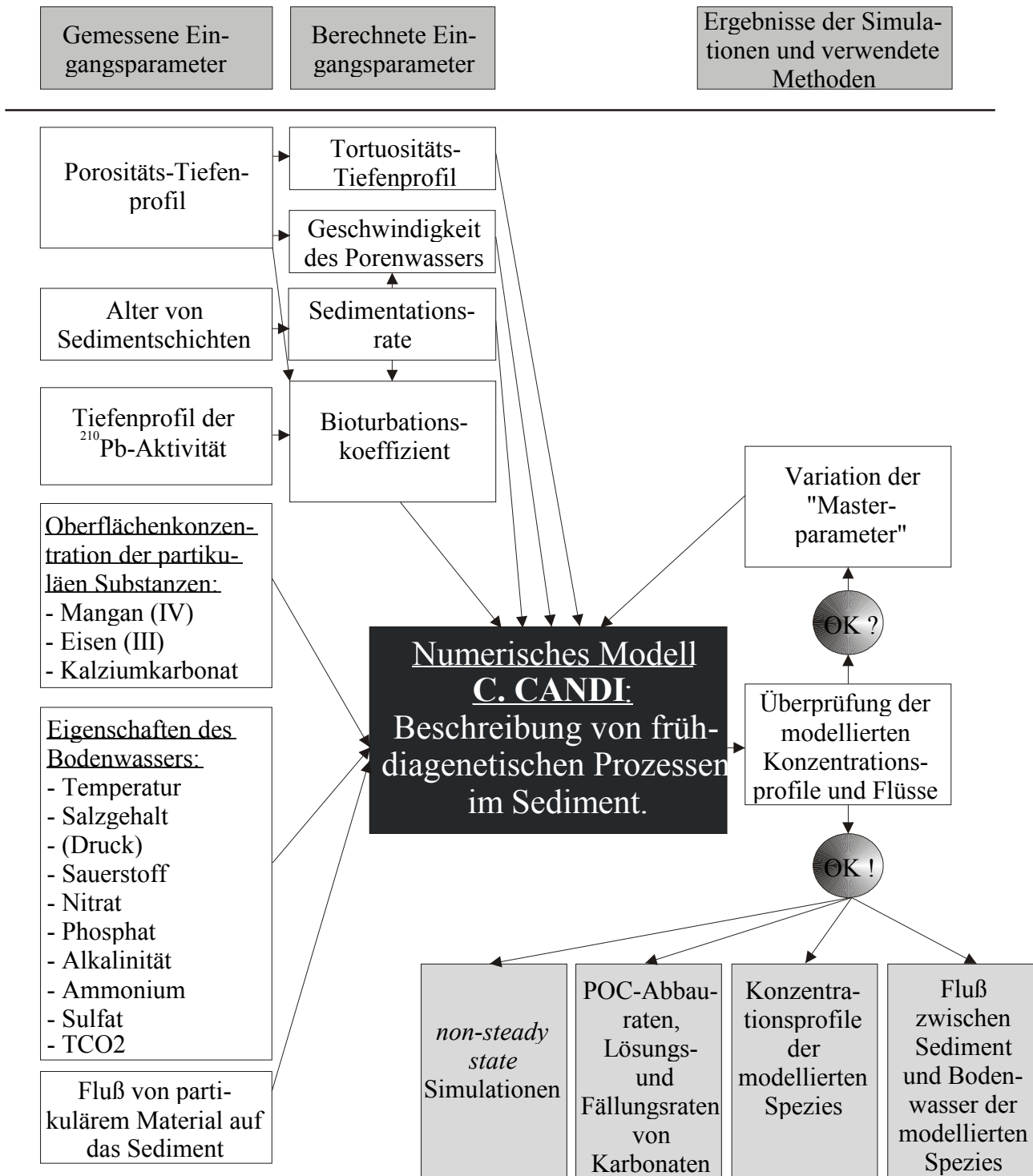


Abbildung 3.1: Für die Modellierung der benthischen Prozesse notwendige Eingangsparameter (links) sowie die vom Modell C. CANDI berechneten Ergebnisse (rechts unten).

### 3.2 Eigenschaften und Grundaufbau des 1-dimensionalen Modells

Das für die folgenden Simulationen der Prozesse im Sediment verwendete prognostische *non-steady state* Modell C. CANDI (Calcite, Carbon And Nutrient Diagenesis) basiert auf dem Model CANDI (Carbon And Nutrient Diagenesis) von Boudreau (1996b). Das numerische Modell wird hauptsächlich von der Diagenese organischen Materials im Sediment angetrieben, dessen Abbau über alle wichtigen in einem aquatischen Milieu vorhandenen Elektronenakzeptoren ( $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $Mn(IV)$ ,  $Fe(III)$  und  $SO_4^{2-}$ ) (Froelich et al., 1979) sowie über die Methanogenese erfolgt.

Generell richtet sich die Reihenfolge der zum Abbau verwendeten Elektronenakzeptoren danach, wieviel *freie Reaktionsenthalpie* beim Abbauprozess unter den vorhandenen Konzentrationsbedingungen der Elektronenakzeptoren gewonnen werden kann. Beim mikrobiellen Abbau von organischem Material werden bevorzugt diejenigen Elektronenakzeptoren verbraucht, die den Organismen einen hohen Energiegewinn ermöglichen (Froelich et al., 1979). Im obersten Bereich des Sediments, in dem Sauerstoff vorhanden ist, wird dieser fast ausschließlich zum Abbau des organischen Materials verwendet, da der Abbau über Sauerstoff den höchsten Energiegewinn für die Organismen bedeutet. Danach erfolgt der Abbau über Nitrat, Mangandioxid, Eisenhydroxid und Sulfat, bis schließlich die Methanbildung einsetzt. Mit jedem dieser Elektronenakzeptoren verringert sich die Energieausbeute für die Organismen.

Die Abbaurate des organischen Materials ist von der Verfügbarkeit der Elektronenakzeptoren nur bedingt abhängig (Berner, 1980), hier spielt vor allem die Reaktivität und die zur Verfügung stehende Menge von organischem Material eine große Rolle. Leicht abbaubare Bestandteile des organischen Materials, wie z.B. Aminosäuren, werden bevorzugt abgebaut und damit schnell verbraucht, während z.B. Zellulose, also stabilere Bestandteile des organischen Materials, relativ lange überdauern können. Um diese unterschiedlichen Reaktivitäten im Modell zu berücksichtigen, wurde das organische Material zunächst in zwei Fraktionen, eine schnell und eine langsam abbaubare, aufgeteilt (2G-Modell). Bei dieser von Boudreau (1996b) vorgeschlagenen Aufteilung hat sich im Laufe der Simulationen herausgestellt, daß zwei Fraktionen für die Beschreibung der Prozesse im Sediment nicht ausreichen und es wurde daher eine weitere, extrem reaktive hinzugefügt (3G-Modell).

Als physikalische und biologische Prozesse im Modell sind Advektion, Diffusion, Bioturbation und Bioirrigation für den Transport der im Porenwasser gelösten und der festen Substanzen verantwortlich. In der aktuellen Version des Modells kann die Verteilung, hervorgerufen durch Transport und Reaktion, der folgenden 29 Spezies im Sediment modelliert werden:  $O_2$ ,  $NO_3^-$ , Mn(IV), Fe(III),  $SO_4^{2-}$ ,  $CH_4$ ,  $TPO_4$ ,  $TNH_4$ ,  $TH_2S$ ,  $TBOH_4$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , FeS,  $C_{org\#0}$ ,  $C_{org\#1}$ ,  $C_{org\#2}$ ,  $TCO_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ , Alkalinität (TA),  $Ca^{2+}$ ,  $CaCO_3$ ,  $(Ca,Mn)CO_3$ ,  $(Ca,Fe)CO_3$ , Fe(II)<sub>#1</sub>, Fe(II)<sub>#2</sub>,  $^{210}Pb$  und vulkanische Asche. Summenspezies, die aus mehreren Einzelspezies bestehen (z.B.  $TBOH_4 = B(OH)_3 + B(OH)_4^-$ ), werden mit einem vorangestellten T gekennzeichnet.

Beim Transport der Spezies wird eine Unterscheidung zwischen partikulären Stoffen und den im Porenwasser gelösten Stoffen vorgenommen, da hier andere Mechanismen für die Umlagerung verantwortlich sind. Bei chemischen Reaktionen wird zwischen primären und sekundären Redoxreaktionen, Lösungs- und Fällungsreaktionen, thermodynamischen Reaktionen sowie Adsorptionsreaktionen unterschieden. Die Beschreibung der primären Redoxreaktionen stützt sich vorwiegend auf Arbeiten von Boudreau (1996b, 1997) und Van Cappellen und Wang (1996) während sich die Beschreibung der sekundären Redoxreaktionen weitestgehend auf die Arbeiten von Van Cappellen und Gaillard (1996) und Van Cappellen und Wang (1996) stützt. Die einzelnen im Modell berücksichtigten Reaktionen und die Definitionen ihrer Raten werden in Kapitel 3.4 genauer beschrieben.

Das Modell ist in der Lage, sowohl *steady state* als auch *non-steady state* Simulationen auf saisonalen bzw. auf geologischen Zeitskalen durchzuführen. Bei den *steady state* Simulationen wird das vorwärts integrierende Modell solange angewendet, bis die Konzentrationsänderungen aller simulierten Spezies mit der Zeit gegen einen Toleranzwert konvergieren ( $dC/dt \approx 0$ ). Bei *non-steady state* Simulationen wird ein fester Zeitschritt vorgeschrieben, der sich nach der Art der Simulation und den zur Verfügung stehenden Randwerten richtet. Der Differentialgleichungslöser VODE (Brown et al., 1989) sorgt dafür, daß der interne Integrationszeitschritt der Simulation unabhängig von der Vorgabe durch den Benutzer nicht numerisch instabil wird. Damit ist jederzeit, in Abhängigkeit der zu simulierenden Prozesse, ein numerisch stabiler Modellauf mit optimalem Zeitschritt gewährleistet.



Bei der Erweiterung des Modells wurde der Code soweit modifiziert, daß Erweiterungen des Modells, wie z.B. das Hinzufügen von zusätzlichen Spezies, einfach durchgeführt werden können. Weiterhin wurde die Parameterwahl und Festlegung aller Simulationskonstanten der einzelnen Modellläufe in Konfigurationsdateien integriert, so daß die manuelle Parameterabfrage vor jedem Simulationslauf ersetzt wurde. Zu den 15 im Originalmodell vorhandenen Transport-Reaktionsgleichungen wurden 14 weitere hinzugefügt, um jetzt die Interaktion von insgesamt 29 Spezies mit dem Modell zu simulieren (siehe Kapitel 3.7). Schließlich wurde das von Boudreau (1996b) eingeführte Verfahren zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen über die Ladungsbilanz soweit modifiziert, daß es reproduzierbare Ergebnisse liefert (siehe Kapitel 3.5.2). Da sich die verwendete Methode generell als und numerisch instabil erwiesen hat, wurden zwei neue alternative Gleichgewichtsmodule entwickelt (siehe Kapitel 3.5.3 und 3.5.4), um auch die Lösung und Fällung von Kalziumkarbonat im Sediment zu beschreiben und zu quantifizieren.

Der Grundaufbau des numerischen Modells C. CANDI ist in dem Flußdiagramm in Abbildung 3.2 auf Seite 19 dargestellt und gibt einen generellen Überblick über die Modellstruktur und die Namensgebung der einzelnen Unterprogramme. Grob kann eine Unterteilung in die drei Hauptbestandteile Initialisierung, Hauptloop und Datenausgabe vorgenommen werden, die im Folgenden erläutert werden.

### 3.2.1 Initialisierung

Die Initialisierungsroutinen zur Belegung der Konstanten und Variablen sind in Abbildung 3.2 im oberen Abschnitt dargestellt. Die für den aktuellen Lauf benötigten Parameter werden in dem Unterprogramm STEUER aus einer Konfigurationsdatei (STEUER.DAT) eingelesen. In der aktuellen Version von C. CANDI können über 100 Parameter modifiziert werden, welche die Situation des zu modellierenden Sedimentes und der darüberliegende Wassersäule beschreiben. Im Einzelnen handelt es sich u.a. um modellspezifische Konstanten wie z. B. Modellierungstiefe, Anzahl der Schichten, Dauer und Art der Modellierung (zeitabhängig oder *steady state*) usw. und um physikalische Eigenschaften des Environments der simulierten Station wie Salzgehalt, Temperatur, Druck, Porosität und Sedimentationsrate. Weiterhin kann die Art der Randbedingungen der einzelnen Spezies, für den oberen und unteren Rand und die entsprechende Wertbelegung festgelegt werden. Die für die Beschreibung der chemischen Reaktionen notwendigen kinetischen Konstanten, Monod-Konstanten, Adsorptionskonstanten usw. sowie die Parameter, die die Transporte der gelösten und festen Stoffe im Sediment steuern, wie z.B. Biodiffusionskoeffizient und Bioirrigationskoeffizient werden ebenfalls in der Konfigurationsdatei vorgeschrieben.

Bei der Wahl der Methode, mit der der pH-Wert und die Gleichgewichtskonzentrationen der Säuren und Basen im aktuellen Lauf berechnet werden, wurde ein anderer Weg der Initialisierung eingeschlagen, der nicht in Abbildung 3.2 enthalten ist. Die drei alternativen Methoden der pH-Berechnung, die in das Modell integriert sind (Ladungserhaltung nach Boudreau (1996b), erweiterte Alkalinitätserhaltung nach Kombination der Verfahren von Van Cappellen und Wang (1996), Hales et al. (1994) und anderen und dem neu entwickelten '*Advancement approach*' von Luff et al. (2001) erfordern, bei einer variablen Konfiguration aus der Steuerdatei, während der Simulation sehr viele Abfragen, die die Rechengeschwindigkeit negativ beeinflussen. Daher wird schon beim compilieren des Sourcecodes, also vor der eigentlichen Simulation, entschieden, welches Modul verwendet wird. Ein weitverbreitetes Softwareentwicklungswerkzeug, ein sogenannter Pre-compiler (cpp), selektiert anhand von entsprechenden Markierungen im Quellcode speziellen Code, oder läßt ihn weg. Diese Methode wird auch dazu verwendet, spezialisierten Code für unterschiedliche Rechner (Vektorrechner (CRAY), Workstation, PC), und unterschiedliche Betriebssysteme (Unicos, Solaris, Linux, WIN-NT) bereitzustellen. Das Modell kann so auf verschiedensten Plattformen angewendet werden.

Mit Hilfe dieser Konfigurationsdateien und den verwendeten Compileroptionen läßt sich das Modell komfortabel, ohne Änderungen am Sourcecode vorzunehmen, steuern und sogar an die verwendete Hardware anpassen.

Basierend auf den Steuerparametern aus der Konfigurationsdatei werden die abhängigen Parameter in den Routinen:

- DENSITYIY (Abbildung 3.2) (Dichte des Seewassers nach Fofonoff und Millard (1983))
- DIFCOEF (molekulare Diffusionskoeffizienten der einzelnen Spezies von diversen Autoren, zusammengestellt in Boudreau (1997))
- THERMO (thermodynamische Gleichgewichtskonstanten nach Millero (1995) und Clegg und Whitfield (1995) mit Korrekturen für den Druck nach Millero (1983))
- SED (physikalische Eigenschaften des Sediments wie z.B. Tortuosität nach Boudreau (1996a), Porenwasseradvektionsgeschwindigkeit (Boudreau, 1996b) und tiefenabhängiger Bioturbationskoeffizient nach Christensen (1982))

berechnet.

Beim Start einer Simulation kann entschieden werden, ob auf einer bereits berechneten Simulation aufgesetzt werden soll oder ob eine neue Initialisierung der Spezieskonzentrationen, entsprechend der Angabe der Randwerte, aus der Konfigurationsdatei vorgenommen werden soll. Wenn eine neue Simulation entsprechend den Vorgaben der Randwerten aus der Konfigurationsdatei erfolgen soll, werden die Konzentrationen der zu simulierenden Spezies in der Routine INIT (Abbildung 3.2) auf definierte Anfangswerte gesetzt:

- Bei den im Porenwasser gelösten Spezies wird dabei der Bodenwasserwert über die komplette Sedimentsäule vorgeschrieben
- Bei den Feststoffen kann alternativ die Konzentration der ersten Schicht oder der Wert Null vorgeschrieben werden.
- Die vertikale Verteilung der drei Fraktionen des organischen Materials wird mit Hilfe von analytischen, exponentiellen Funktionen vorgeschrieben (Boudreau, 1996a), oder sie wird numerisch, mit Hilfe eines vorgeschalteten *steady state* Modells (STEADYSTATE, Abbildung 3.2) berechnet.

Die neue Kopplung eines *steady state* und des eigentlichen *non-steady state* Modells ist in Kapitel 3.9 beschrieben. Der Vorteil liegt in der reduzierten Rechenzeit zu einer *steady state* Situation, da sich die Verteilungen der wichtigsten Spezies kaum noch ändern.

Soll eine schon begonnene Simulation fortgesetzt werden oder eine bereits in den *steady state* gerechnete Simulation als Anfangswert für eine neue Simulation, mit geringfügig geänderten Randwerten verwendet werden, wird die alte Konzentrationsverteilung in der Routine READAUF aus einer Datei (AUFSETZ.DAT) eingelesen. Die geänderten Randwerte der Spezieskonzentrationen werden vor der Simulation entsprechend den neuen Vorgaben aus der Konfigurationsdatei überschrieben und das Modell wird mit dieser Anfangswertbelegung gestartet.

Nach der Initialisierung werden die Gleichgewichtskonzentrationen in einem der drei zur Verfügung stehenden thermodynamischen Gleichgewichtsmodule (siehe Kapitel 3.5) berechnet. Nachdem die Initialisierung abgeschlossen ist, werden alle relevanten Parameter und die initiale Konzentrationsverteilung der Spezies für Kontrollzwecke in der Routine PARAMINF in einer Datei abgespeichert.

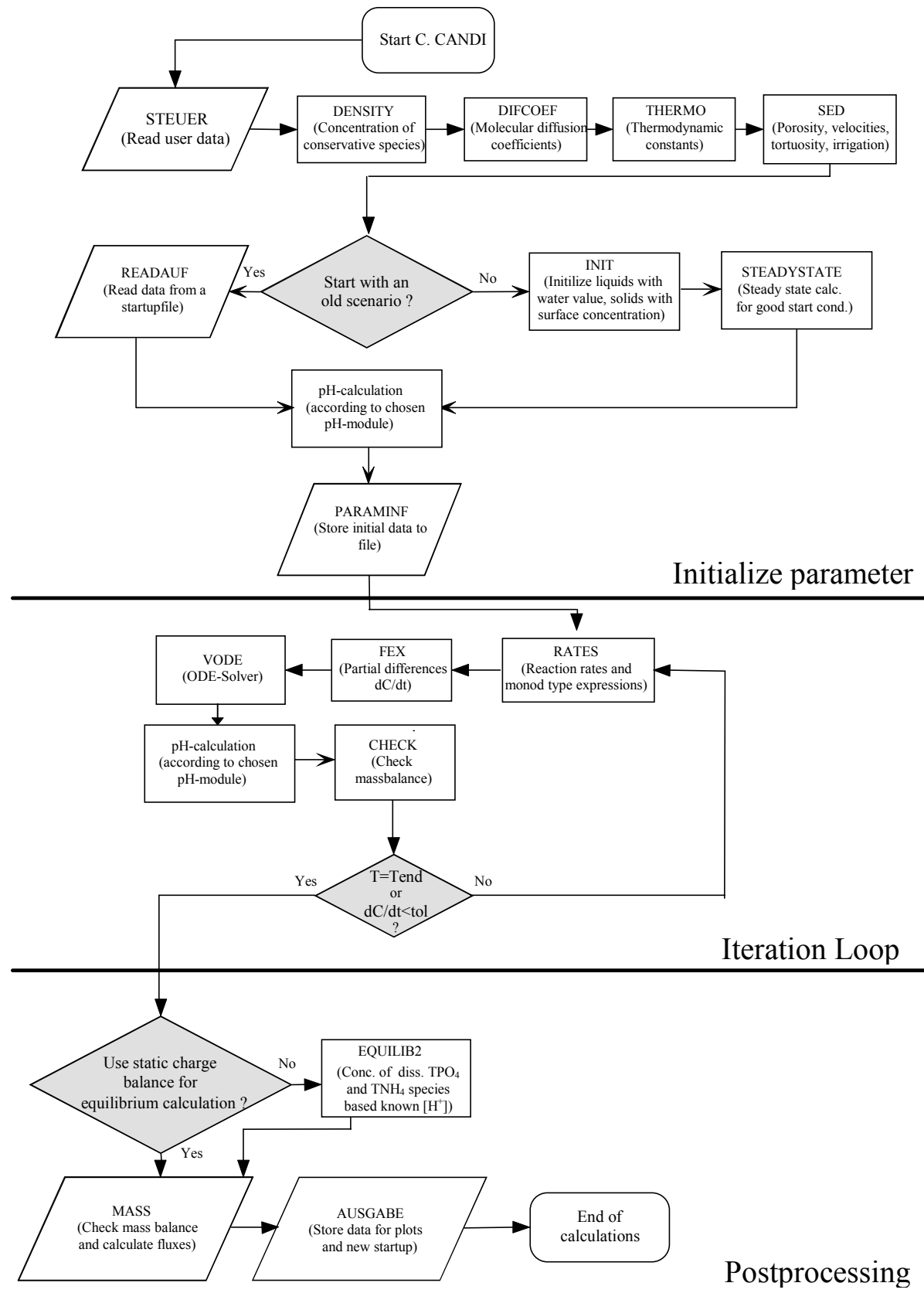


Abbildung 3.2: Flußdiagramm und Unterprogrammbezeichnungen des Modells C. CANDI mit den drei Hauptelementen: Initialisierung der Konstanten und Variablen, Iterationsschleife und Datennachbehandlung. In dem Flußdiagramm fehlt die Darstellung der unterschiedlichen Behandlung der Gleichgewichtsberechnung in den Unterprogrammen Buffer, Alk bzw. Equilib1, da diese schon vor dem Simulationslauf in das Modell integriert werden (siehe Text).

### 3.2.2 Iterationsschleife

Ausgehend von der aktuellen Konzentrationsverteilung der Spezies und den implementierten chemischen Reaktionen im Sediment werden vor jedem Zeitschritt die Reaktionsraten der einzelnen Prozesse in der Routine RATES (Abbildung 3.2, mittlerer Abschnitt) berechnet. Die vollständigen Transport-Reaktionsgleichungen (diagenetische Gleichungen) sind in der Subroutine FEX implementiert (Kapitel 3.7). In dieser Routine wird die Konzentrationsänderung aller Spezies mit der Zeit, verursacht durch Diffusion, Advektion, Bioirrigation und Reaktionen, berechnet. Die Lösung der Differentialgleichungen findet unter Verwendung des Lösungsalgorithmus VODE (Brown et al., 1989) statt.

Begründet durch die unterschiedlichen Zeitskalen der diagenetischen Prozesse (Tage bis Jahre) und der thermodynamischen Prozesse (Sekunden bis Minuten) wird die Berechnung in zwei Module aufgeteilt. Die kinetisch kontrollierten Reaktionsprozesse sind als zeitabhängige Differentialgleichungen formuliert, während die thermodynamisch kontrollierten Gleichgewichtsprozesse durch ein algebraisches Gleichungssystem ausgedrückt werden.

Nach erfolgreicher Integration der diagenetischen Gleichungen wird das thermodynamische Gleichgewicht berechnet. Die beiden Module sind über die Konzentrationen der einzelnen Säuren und Basen (z.B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) bzw. deren Summenkonzentrationen (z.B. TA,  $\text{TCO}_2$ ) direkt miteinander gekoppelt (siehe Kapitel 3.6), so daß die Ergebnisse des einen Moduls direkten Einfluß auf die Berechnungen im anderen haben. Insbesondere bei Betrachtung der Lösungs- und Fällungsprozesse ist eine starke Abhängigkeit der beiden Module über das Karbonatsystem gegeben.

Basierend auf der Karbonat-, Sulfid- und Borat-Speziesverteilung wird das thermodynamische Gleichgewicht und der aktuelle pH-Wert (siehe Kapitel 3.5) in jeder Modellschicht in einer der drei alternativen Gleichgewichtsprozeduren ALK, EQUILIB1 oder PUFFER berechnet. Anschließend wird die Massenerhaltung überprüft und danach kontrolliert, ob eine weitere Berechnung stattfinden soll oder ob der Endzeitpunkt der Simulation, bzw. ein *steady state* erreicht wurde (Abbildung 3.2).

### 3.2.3 Datennachbehandlung

Ist die Simulation beendet, werden die Konzentrationen der Ammonium und Phosphat Spezies aus den Summenkonzentrationen  $\text{TNH}_4$ ,  $\text{TPO}_4$  und der  $\text{H}^+$  Konzentration berechnet. Anschließend wird die Massenbilanz überprüft, die Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser berechnet sowie die Anteile der einzelnen Elektronenakzeptoren an dem Abbau des organischen Materials bestimmt (MASS). Diese Ergebnisse sowie die Speziesverteilungen und Kontrollausgaben werden anschließend in entsprechende Dateien, zur Aufbereitung mit Grafikprogrammen und zur Überprüfung der erfolgten Simulation in der Routine AUSGABE und zum Aufsetzen der nächsten Simulation in der Routine WRITEAUF gespeichert (Abbildung 3.2, unten).

## 3.3 Physikalische Prozesse und Parameter

Bei aquatischen Sedimenten handelt es sich um offene Systeme, die einen starken Austausch von Material mit dem Bodenwasser haben. Von besonderer Bedeutung hierbei ist der Fluß von organischem Material aus der Wassersäule auf das Sediment und der Rücktransport von gelösten Nährstoffen wie Nitrat und Phosphat in die Wassersäule. Generell ist der höchste Umsatz, der sich aus Messungen der biologischen Aktivität ermitteln läßt (Anzahl der Individuen, ATP-Aktivitäten oder Mixingintensitäten), auf die obersten Sedimentschichten konzentriert. Im Allgemeinen ist hier der höchste Anteil von organischem Material zu finden, mit zunehmender Tiefe sinkt die Aktivität und der Anteil des organischen Materials exponentiell.



Bei den Feststoffen kann die obere Randbedingung als konstanter Wert der ersten Sedimentschicht definiert oder als ein Stofffluß auf die Sedimentoberfläche vorgeschrieben werden. Dieser vorgegebene Fluß kann sowohl konstant als auch zeitlich variabel sein. Für die gelösten Spezies wird als obere Randbedingung der Bodenwasserwert vorgegeben. Der in Kapitel 9 beschriebene Transfer zum pelagischen Ökosystemmodell ECOHAM (Moll, 1998), wird durch einen zeitlich variablen Fluß von partikulärem organischem Material (*'solid, flux onto the sediment'* in Abbildung 3.3) aus der Wassersäule auf das Sediment und durch den Rückfluß von Phosphat in das Bodenwasser realisiert. Die Berechnung des Flusses von gelösten Spezies zwischen Sediment und Bodenwasser erfolgt mit Hilfe des *Fick'schen* Gesetzes (Gleichung 3.1, bzw. 3.2), aus den Konzentrationsgradienten zwischen den obersten Sedimentschichten (*'liquid, exchange with bottom water'* in Abbildung 3.3). Der diffusive Fluß  $F_D$  von im Porenwasser gelösten Stoffen in porösen Medien wird mit der folgenden Gleichung berechnet.

$$F_D = -\frac{\varphi D_i}{\theta^2} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.1)$$

mit:  $\varphi$  Porosität des Sediments (siehe Kapitel 3.3.2)  
 $\theta$  Tortuosität des Sediments (siehe Kapitel 3.3.3)  
 $D_i$  Molekularer Diffusionskoeffizient der Spezies  $i$

Nach Boudreau (1997) empfiehlt es sich, für die Berechnung des diffusiven Flusses zwischen Sediment und Bodenwasser, mindestens eine Approximation der Differentialgleichung (3.1) zweiter Ordnung zu verwenden (Gleichung 3.2).

$$F_D = -\frac{\varphi D_i}{\theta^2} \cdot \frac{-3C_2 + 4C_3 - C_4}{2\Delta x} \quad (3.2)$$

Die untere Randbedingung kann für beide gelöste und partikuläre Substanzen als Dirichletsche oder als Neumannsche Randbedingung vorgeschrieben werden. Entweder werden die Konzentrationen explizit vorgegeben, um z.B. Prozesse an Subduktionszonen mit großen Porenwasserströmungen aus tieferen Sedimentschichten zu simulieren oder es wird ein offener Rand definiert. Bei einem offenen Modellrand werden in dem numerischen Schema die Konzentrationen der vorletzten Zelle in die letzte Zelle kopiert. Diese Formulierung ist äquivalent mit der Vorgabe eines konstanten Konzentrationsgradienten mit dem Wert Null. Auf diese Weise hängt die Konzentration in der letzten Zelle vom Profilverlauf ab, es können aber keine Informationen von unten in das simulierte Profil gelangen.

### 3.3.2 Porosität

Das Porositätsprofil wird in der gesamten Sedimentsäule als Parameter vorgeschrieben. Dazu wird die Funktion (3.3) verwendet, um den Verlauf des gemessenen Porositätsprofils zu beschreiben.

$$\varphi(x) = (\varphi_0 - \varphi_\infty)e^{-\beta x} + \varphi_\infty \quad (3.3)$$

mit:  $\varphi_0$  Porosität an der Sedimentoberfläche  
 $\varphi_\infty$  Porosität in großer Tiefe  
 $\beta$  Porositätsabschwächungskoeffizienten

Mit Hilfe der Meßwerte am oberen und unteren Rand wird das durch Gleichung 3.3 beschriebene Profil durch Variation des Porositätsabschwächungskoeffizienten an die Meßwerte angepaßt. Die Werte  $\varphi_0$ ,  $\varphi_\infty$  und  $\beta$  werden zur Konfiguration der Eigenschaften der spezifischen Station dem Modell vorgeschrieben.

### 3.3.3 Tortuosität

Die Tortuosität ( $\theta$ ) beschreibt die Verlängerung des Strömungsweges für die im Porenwasser gelösten Spezies, durch die im Sediment vorhandenen Feststoffe. Dabei wird die Tortuosität als das Verhältnis des zurückgelegten Wegs, den das Wasser strömen muß, zum direkten Weg definiert ( $dL/dx$ ). Bei der Berechnung der Transportprozesse muß der molekulare Diffusionskoeffizient um den Tortuositätsfaktor  $\theta^2$  (Carman, (1937) in Boudreau, (1997)) entsprechend Formel 3.4 korrigiert werden.

$$D' = \frac{D}{\theta^2} \quad (3.4)$$

Als Konsequenz ergibt sich aus dieser Definition, daß  $\theta^2 \geq 1$  ist. Da die Tortuosität nicht direkt meßbar ist, sind im Laufe der Jahre unterschiedliche Ansätze zur Parametrisierung dieser Wegverlängerung publiziert worden. Diese sind u.a. in (Boudreau, 1996a) beziehungsweise (Boudreau, 1997) zusammengefaßt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die empirischen Formeln von Archie (1942), die Burger-Fricke Gleichung (Low, 1981) und der Ansatz von Weissberg (1963) in den Modellcode integriert (siehe Formel, 3.5). Bei den folgenden Simulationen ist immer der Ansatz von Archie (1942) verwendet worden, da dieser sowohl im sandigen (Lerman, 1979) als auch im schlammigen Sediment (Ullman und Aller, 1982) zur Berechnung des Tortuositätsfaktors angewendet werden kann.

$$\begin{aligned} \text{Archie:} \quad & \theta^2 = \varphi^{(1-a)} \quad \text{mit } a = 2.14 \pm 0.03 \\ \text{Burger-Fricke:} \quad & \theta^2 = \varphi + a(1-\varphi) \quad \text{mit } a = 3.97 \pm 0.11 \\ \text{Weissberg:} \quad & \theta^2 = 1 - a \ln(\varphi) \quad \text{mit } a = 2.02 \pm 0.08 \end{aligned} \quad (3.5)$$

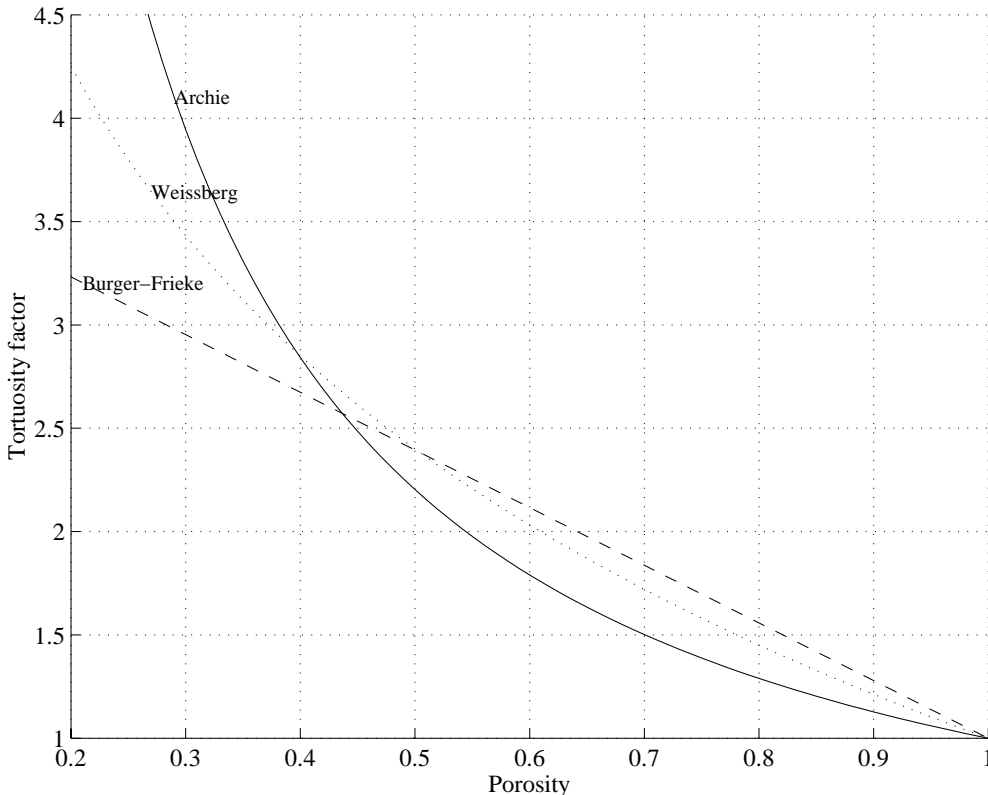


Abbildung 3.4: Tortuositätsfaktor der sich aus den empirischen Formeln von Archie (1942), Low (1981) und Weissberg (1963) bei variabler Porosität ergibt.

Der Einfluß der unterschiedlichen Beschreibungen der Tortuosität auf die simulierten Spezies im Sediment mit hoher Porosität ist vernachlässigbar klein, wie anhand der Tortuositätsverläufe bei

einer Porosität zwischen 0.2 und 1 in Abbildung 3.4 deutlich wird. Die direkten Konsequenzen auf die Konzentrationsverteilungen bei Verwendung unterschiedlicher Ansätze werden in Kapitel 4.3.5 dargestellt.

### 3.3.4 Transport

Die Konzentrationen aller simulierten Spezies in einem porösen Medium wie dem Sediment müssen zur Berechnung der Transportprozesse generell über die Porosität korrigiert werden. Da Diffusion von gelösten Stoffen nur im Porenraum stattfinden kann, muß der Diffusionsterm über die Porosität  $\varphi$  korrigiert werden. Bei der Diffusion von Feststoffen dagegen muß der Bioturbationskoeffizient  $D_B$  analog über den Anteil von Feststoff im Sediment  $(1-\varphi)$  korrigiert werden. Bei der Berechnung der chemischen Reaktionen müssen die Konzentrationen von gelösten und festen Stoffen unter Berücksichtigung der Porosität auf gleiche Einheiten umgerechnet werden. Die Konzentrationen der gelösten Spezies im Modell werden in Stoffmenge pro Volumen Porenwasser angegeben ( $\text{mmol}/l_{PW}$ ). Bei festen Spezies wird die Konzentration in Prozent Trockengewicht angegeben und auf Stoffmenge pro Volumen Trockensubstanz ( $\text{mmol}/l_{TS}$ ) umgerechnet. In den Diagenesegleichungen bezieht sich die Konzentration immer auf Stoffmenge pro Volumen Gesamtsediment ( $\text{mmol}/l_{Sed}$ ), muß also entsprechend der Porosität ( $\varphi$ ) des Sediments korrigiert werden. Dabei erfolgt die Umrechnung für im Porenwasser gelöste Substanzen mit:

$$C_{[mmol/l_{Sed}]} = C_{[mmol/l_{PW}]} \cdot \varphi \quad (3.6)$$

die Umrechnung für feste Substanzen erfolgt mit:

$$C_{[mmol/l_{Sed}]} = C_{[mmol/l_{TS}]} \cdot (1 - \varphi) \quad (3.7)$$

Die Transportprozesse für die gelösten Spezies im Modell sind molekulare Diffusion, Advektion, sowie Bioirrigation. Die Advektion wird durch Strömungen im Sediment hervorgerufen, die aus der Kompaktion des Sediments und dem damit verbundenen Auspressen von Porenwasser resultiert. Bei der Bioirrigation handelt es sich um einen durch Lebewesen hervorgerufenen Transportprozeß, der für einen nicht-lokalen Transport von Bodenwasser in das Sediment (siehe Abbildung 3.3) verantwortlich ist. Dieser Prozeß beruht auf Flüssigkeitstransporten im Körper der Individuen, die vor allem frisches Bodenwasser aufnehmen und es mehr oder weniger unverändert durch ihren Körper in tiefere Sedimentschichten transportieren. In Tiefseesedimenten spielen die Porenwasseradvektion und die Bioirrigation meistens nur eine untergeordnete Rolle, in Schelfgebieten oder in Fließgewässern dagegen können Advektion und Bioirrigation eine dominante Rolle beim Transport der gelösten Spezies einnehmen (Van Cappellen und Gaillard, 1996). Im Modell wird die Strömung des Porenwassers ( $u$ ), relativ zur Sediment-Wasser Grenzfläche mit Gleichung 3.8 berechnet (Berner, 1980):

$$u(x) = \frac{\varphi_{\infty}}{\varphi(x)} \omega_{\infty} \quad (3.8)$$

mit:  $\omega_{\infty}$  Sedimentationsgeschwindigkeit in großer Tiefe  
 $\varphi_{\infty}$  Porosität in großer Tiefe

Das Modellgitter ist so definiert, daß sich der obere Rand immer an der Sediment-Wasser Grenzfläche befindet. Beim Aufwachsen des Sediments durch die Sedimentation von Feststoffen kommt es zu einer Verschiebung des Modellgitters, das mit einer advektiven Bewegung der Feststoffe und des Porenwassers gleichgesetzt werden kann (Abbildung 3.5). Die mittlere Sedimentationsrate, die für die Advektionsgeschwindigkeit verantwortlich ist, kann aus Altersdatierungen verschiedener Sedimenthorizonte bestimmt werden. Nach (Berner, 1980) wird die Advektionsgeschwindigkeit der partikulären Stoffe im Sediment durch Gleichung 3.9 beschrieben.



$$\omega(x) = \frac{(1 - \varphi_\infty)}{(1 - \varphi(x))} \omega_\infty \quad (3.9)$$

Aus Gleichung 3.8 und 3.9 wird deutlich, daß die Advektion der Feststoffe und des Porenwassers ohne Kompaktion, d.h. ohne Änderung der Porosität mit der Tiefe, die gleiche Richtung und den gleichen Betrag haben. Relativ zu den Sedimentschichten ist diese Advektionsgeschwindigkeit nach unten gerichtet. Die relative Geschwindigkeit des Porenwassers zum umliegenden Sediment in jedem Tiefenhorizont ergibt sich zu (Berner, 1980):

$$u_g(x) \equiv u(x) - \omega(x) \quad (3.10)$$

Folglich hat in einem Sediment ohne Kompaktion die relative Porenwassergeschwindigkeit einen Wert von null (Gleichung 3.10). Tritt dagegen im Sediment Kompaktion auf, so ist die resultierende Geschwindigkeit des Porenwassers ( $u_g$ ) relativ zu den umliegenden Partikeln nach oben gerichtet (Abbildung 3.5 aus Boudreau (1997)). Dies bedeutet allerdings nicht unbedingt, daß dieser advektive Transport für einen Porenwassertransport aus dem Sediment sorgt (Berner, 1980), da das Aufwachsen des Sediments diesem entgegenwirkt. Die resultierende absolute Porenwassergeschwindigkeit bei aufwachsenden Sedimenten hat daher die gleiche Richtung, aber einen kleineren Betrag wie die Feststoffadvektionsgeschwindigkeit. Im Modell wird die Porenwasseradvektion mit einem *Upstream*-Verfahren berechnet.

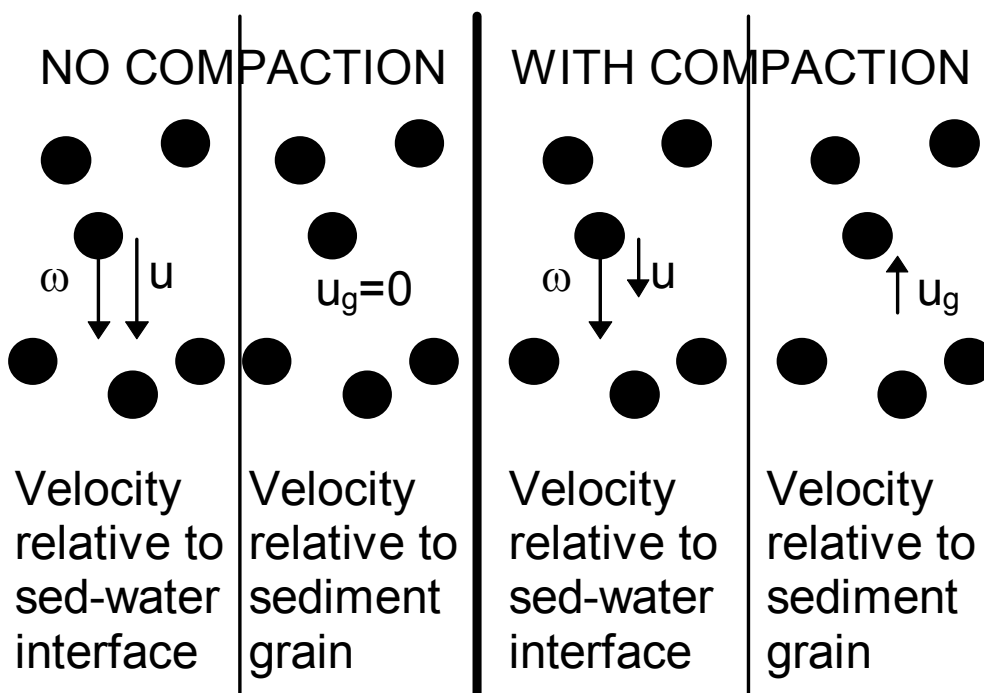


Abbildung 3.5: Feststoffadvektionsgeschwindigkeit und Porenwasseradvektionsgeschwindigkeit ohne Änderung der Porosität mit der Tiefe also ohne Sedimentkompaktion (links) und mit einer Änderung der Porosität mit der Tiefe durch Sedimentkompaktion (rechts). Die Porenwassergeschwindigkeit relativ zur Sediment-Wasser Grenzfläche ist mit  $u$ , die Feststoffadvektionsgeschwindigkeit ist mit  $\omega$  und die zu dem Feststoff relative Porenwassergeschwindigkeit ist mit  $u_g$  gekennzeichnet. Abbildung aus Boudreau (1997).

Die Bioturbation, die durch die Bewegung der Benthosorganismen hervorgerufen wird und für einen quasi zufälligen Feststofftransport im Sediment verantwortlich ist, wird mit einem diffusiven Ansatz beschrieben. Dieser Ansatz setzt einen Austausch von Material nur zwischen benachbarten Sedimentschichten voraus. Im Modell ist die Diffusion mit einem Zentralsdifferenzschema approximiert.

Im Modell werden die Differenzenquotienten der Feststoffkonzentration mit der Tiefe mittels eines gewichteten Differenzschema von Fiadeiro und Veronis (1997) beschrieben (3.11), um numerische Instabilitäten bei der Verwendung der Zentralfrequenz zu umgehen (Boudreau, 1986a).

$$\frac{\partial C}{\partial x} \approx \frac{(1-\sigma)C_{x+1} + 2\sigma C_x - (1+\sigma)C_{x-1}}{2\Delta x} \quad \text{mit:} \quad (3.11)$$

$$\sigma = \frac{1}{\tanh(Pe_h)} - \frac{1}{Pe_h} \quad \text{und} \quad Pe_h = \frac{\omega(x)\Delta x}{2D_B(x)}$$

Bei diesem Schema beschreibt  $Pe_h$  die Hälfte der Peclet Zahl, die für den Einfluß der Advektion in Relation zur Bioturbation der betrachteten Zelle steht. Wenn  $Pe_h$  viel kleiner als 1 ist, ist die Diffusion der dominante Prozeß und wenn  $Pe_h$  viel größer als 1 ist, ist die Advektion dominant. Das Differenzschema in Gleichung 3.11 schaltet automatisch von einer Zentralfrequenz, wenn Bioturbation der dominante Prozeß ist, zu einer Vorwärtsfrequenz um, wenn Advektion dominant wird (Boudreau, 1996b). Dieses Schema hat sich bei allen Anwendungen bewährt und für eine numerisch stabile Beschreibung der Transportprozesse der partikulären Spezies gesorgt. Für die gelösten Spezies ist dieses Schema bisher nicht vorgesehen, da die molekulare Diffusion die advektiven Transportprozesse der gelösten Spezies im Sediment dominiert.

Aus Messungen von  $^{210}\text{Pb}$  Aktivitäten können, unter Berücksichtigung der Porosität und der Annahme einer Gauss'schen Abnahme der Bioturbationsaktivitäten mit der Tiefe (Christensen, 1982), mit Hilfe eines einfachen *steady state* Modells (Kapitel 3.8), die  $^{210}\text{Pb}$  Verteilung im Sediment und die Bioturbationskoeffizienten bestimmt werden. Für die tiefenabhängigen Bioturbationskoeffizienten im Modell gilt:

$$D_B(x) = D_B(0)e^{-\frac{x^2}{2x_s}} \quad (3.12)$$

mit:  $D_B(0)$  Bioturbationskoeffizient an der Oberfläche  
 $x$  Sedimenttiefe  
 $x_s$  Tiefe in der der Wert vom Oberflächenwert halbiert ist.

Durch die Auswertung der im Arabischen Meer gemessenen Feststoffprofile konnte gezeigt werden, daß der diffusive Ansatz der Beschreibung der Bioturbation im Modell gut geeignet ist, um die Prozesse an den hier betrachteten Stationen (Kapitel 7) zu beschreiben. Andere Ansätze wie *non-local* Mixing sind u.a. in Boudreau (1986a, 1986b) beschrieben, bedeuten aber für die Beschreibung der geochemischen Prozesse im Sediment des Arabischen Meeres keine Verbesserung der Simulationsergebnisse. Für eine beckenweite Simulation sind diese Ansätze zu speziell, da die notwendigen Randwerte, z.B. Haupteinlagerungstiefe von Kotballen oder Besiedlungsdichte, nicht überall bekannt sind und sich darüber hinaus im Laufe eines Jahres mit der Besiedlung ändern.

### 3.4 Biogeochemische Prozesse

Jeder in dem betrachteten Sediment relevante biogeochemische Prozeß muß in dem Modell durch eine entsprechende Reaktionsgleichung repräsentiert werden. Relevant bedeutet hierbei, daß nur die Spezies und die Prozesse berücksichtigt werden, die in den betrachteten Zeitskalen reagieren oder in bemerkenswerter Menge akkumuliert werden. Liegt das Hauptinteresse in der Simulation von frühdiagenetischen Prozessen, so können die sehr unreaktiven Spezies oder die Spezies, die nur in Spuren vorkommen vernachlässigt werden, da sie keinen Einfluß auf das Gesamtsystem haben.

In den folgenden Kapiteln 3.4.1, 3.4.3, 3.4.5 und 3.5 werden die Reaktionsgleichungen, der im Modell berücksichtigten Prozesse, dargestellt. Aus diesen Reaktionsgleichungen ergeben sich die Reaktionsraten der einzelnen Prozesse, die in den Kapiteln 3.4.2, 3.4.4, 3.4.6 und 3.6 hergeleitet werden. Aus den numerischen Beschreibungen der Transportprozesse und unter Berücksichtigung der

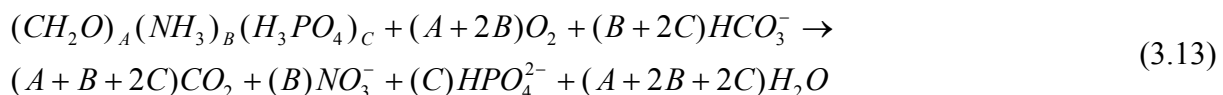
Reaktionsraten der einzelnen Spezies ergeben sich die Transportreaktionsgleichungen für die im Modell betrachteten Spezies, die in Kapitel 3.7 zusammengefaßt sind. Nicht alle dieser Spezies werden unter allen Bedingungen im Modell verwendet. Die Anzahl der tatsächlich simulierten Spezies hängt unter anderem von der Art der Gleichgewichtsberechnung ab. Allerdings sind die Transport-Reaktionsgleichungen für alle Spezies, wie in Kapitel 3.7 beschrieben, im Modell formuliert und können bei Bedarf über Compileroptionen in den Code integriert werden.

Das numerische Modell CANDI (Boudreau, 1996b), mit seinen insgesamt 15 transportierten und reaktiven Substanzen, 6 primären und 12 sekundären Redoxreaktionen sowie 2 Lösungs- und Fällungsreaktionen, bildet das Grundgerüst des hier verwendeten Modells. Im Laufe dieser Arbeit wurden weitere 14 transportierte und reaktive Substanzen, 4 sekundäre Redoxreaktionen sowie 6 Lösungs- und Fällungsreaktionen in das Modell implementiert. Diese Erweiterungen waren nötig, um vor allem die Lösungs- und Fällungsprozesse an den im Projekt BIGSET untersuchten Stationen zu beschreiben. Ursprünglich wurden im Modell der Transport und die Reaktionen der im Porenwasser gelösten Stoffe  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CH_4$ ,  $TPO_4$ ,  $TNH_4$ ,  $TH_2S$ ,  $TCO_2$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  und  $FeS$  und der Feststoffe  $Mn(IV)$ ,  $Fe(III)$ ,  $C_{org\#1}$  und  $C_{org\#2}$  berechnet. Bei den Erweiterungen wurden die im Porenwasser gelösten Stoffe  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $TBOH_4$ ,  $TA$  und  $Ca^{2+}$  sowie die Feststoffe  $C_{org\#0}$ ,  $CaCO_3$ ,  $(Ca,Mn)CO_3$ ,  $(Ca,Fe)CO_3$ ,  $Fe(II)_{\#1}$ ,  $Fe(II)_{\#2}$ ,  $^{210}Pb$  und vulkanische Asche mit den entsprechenden Reaktionen und Transportprozessen eingebaut.

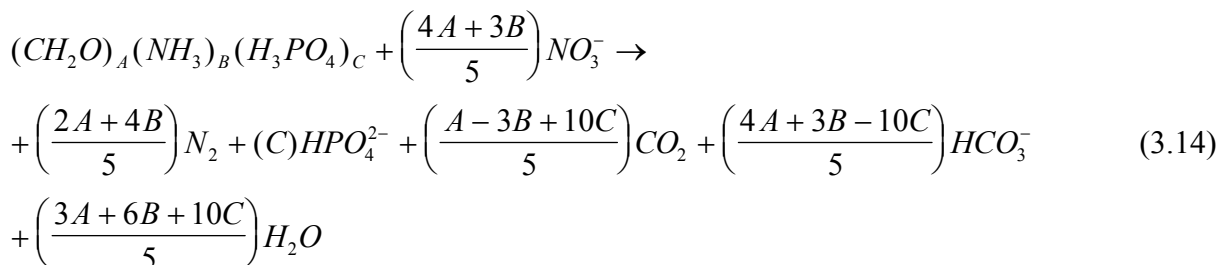
### 3.4.1 Der Abbau von organischem Material (primäre Redoxreaktionen)

Die primären Redoxreaktionen (Froelich et al., 1979) beschreiben die Reaktionen, die stattfinden, wenn organisches Material oxidiert und dabei Elektronenakzeptoren wie Sauerstoff, Nitrat, Mangan- und Eisenoxide, bzw. Sulfat reduziert werden. Bei diesen Reaktionen wird immer eine Substanz reduziert (Aufnahme von Elektronen) und gleichzeitig wird eine andere oxidiert (Abgabe von Elektronen). Das organische Material stellt das bedeutendste Reduktionsmittel in natürlichen Systemen dar, es dient als wichtigste Energiequelle für das Leben in der Tiefsee (Lochte, 1993). Der Abbau des organischen Materials findet nicht spontan statt, sondern erfolgt durch enzymatische Katalyse - vorwiegend durch Mikroorganismen. Die Beschreibung der kinetisch kontrollierten Raten der primären Redoxreaktionen ist in Kapitel 3.4.2 dargestellt. Die Summenformel  $(CH_2O)_A(NH_3)_B(H_3PO_4)_C$  in den folgenden Reaktionsgleichungen symbolisiert die Zusammensetzung der partikulären organischen Substanz, wobei die Indizes A, B und C die stöchiometrischen Verhältnisse der Elemente C, N, P (z.B. 106:16:1 (Redfield, 1958)) der organischen Substanz darstellen. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß sich Mangandioxid auf alle Manganoxyhydroxide und Eisenhydroxid auf alle Eisenoxyhydroxide bezieht, darüber hinaus geht das bei diesen Reaktionen frei werdende  $HPO_4^{2-}$  in den Summenparameter  $TPO_4$  und das ebenfalls freiwerdende  $NH_4^+$  geht in den Summenparameter  $TNH_4$  ein.

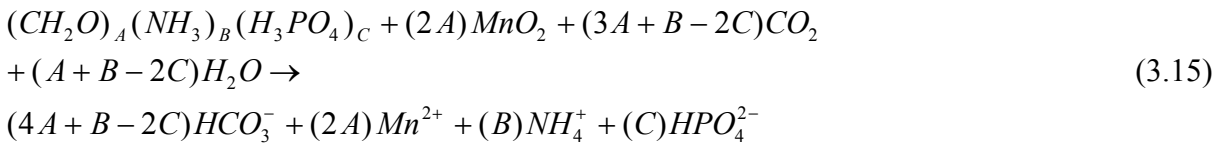
Sauerstoffreduktion



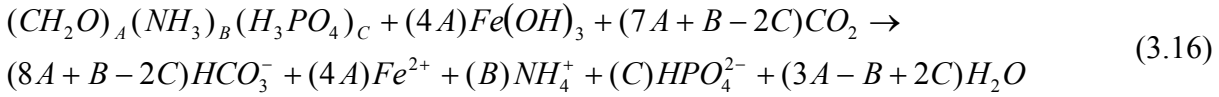
Denitrifikation / Nitratreduktion



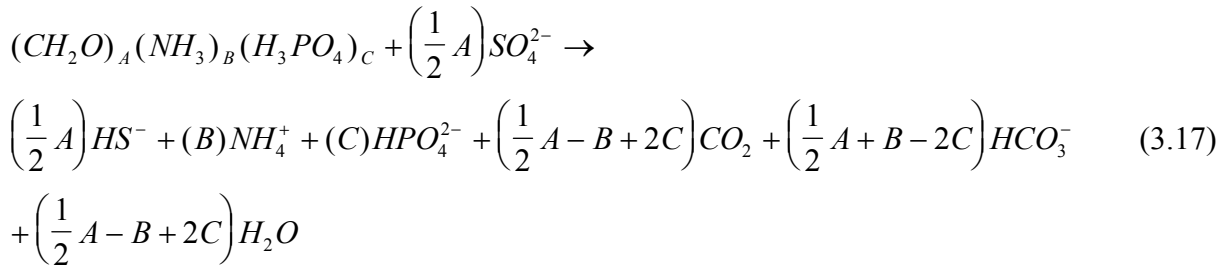
## Manganreduktion



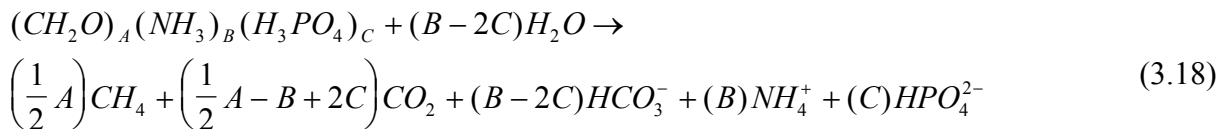
## Eisenreduktion



## Sulfatreduktion



## Methanogenese



### 3.4.2 Abbaukinetik des organischen Materials

Der Abbau des organischen Materials im Sediment ist vor allem von der Verfügbarkeit abbaubarer organischer Substanz und deren Reaktivität abhängig. Die Konzentrationen der vorhandenen Elektronenakzeptoren spielen für die Abbaugeschwindigkeit eine untergeordnete Rolle (Berner, 1980). Der Reaktionspfad, d.h. über welchen Elektronenakzeptor die organische Substanz abgebaut wird, hängt davon ab, wieviel Energie bei der Mineralisierung von den Bakterien, unter Verwendung der vorhandenen Elektronenakzeptoren, gewonnen werden kann. Die Energieausbeute ist am größten, wenn die Oxidation über Sauerstoff (3.13) erfolgt, danach über Nitrat (3.14), Mangandioxid (3.15), Eisenhydroxid (3.16), und letztendlich über Sulfat (3.17) (Froelich et al., 1979). Ist in dem betrachteten Sediment schließlich auch Sulfat verbraucht, erfolgt der weitere Abbau über die Methanogenese (3.18) (Froelich et al., 1979).

Ist ein energiereicherer Elektronenakzeptor verbraucht, erfolgt der weitere Abbau über den energetisch nächst ärmeren, wobei Überlappungszonen existieren, in denen der Abbau über mehrere Elektronenakzeptoren erfolgen kann. Diese Abbaureihenfolge spiegelt sich in der typischen vertikalen Zonierung des Sediments von oxischen über suboxischen bis zu anoxischen Bedingungen wider (siehe z.B. Froelich et al. (1979), Berner (1980) oder Burdige (1993)).

Die primären Abbaureaktionen des organischen Materials werden in dem Modell mit einer Kinetik erster Ordnung parametrisiert. Dabei ist die Größe der Rate nur von der Menge der organischen Substanz, nicht von der Menge der verfügbaren Elektronenakzeptoren abhängig (siehe Gleichung 3.32). Zur numerischen Formulierung der Abbaukaskade, die sich aus der Energieausbeute beim Abbau der organischen Substanz ergibt, wird eine modifizierte Monod-Kinetik verwendet. Die folgenden Terme (3.19-3.24) beschreiben die Kinetik des Abbaus des organischen Materials über die verschiedenen Elektronenakzeptoren. Die Formulierungen der Monod-Kinetik von  $MnO_2$  und

$Fe(OH)_3$  wurden von Van Cappellen und Gaillard (1996) übernommen, da sich die von Boudreau (1996b) gewählte Formulierung nur über diverse Abfragen im Code realisieren läßt, was die Rechenzeit unnötig erhöht, letztendlich aber keinen Vorteil bei der Beschreibung der Prozesse bringt. Eine ausführliche Darstellung der Behandlung der Kinetik enzymatischer Reaktionen ist in Van Cappellen und Gaillard (1996) zusammengestellt.

Gleichung 3.19 zeigt den Monod-Kinetikterm für die Oxidation des organischen Materials unter Verwendung von Sauerstoff als Elektronenakzeptor (Sauerstoffreduktion) zur Beschreibung der Kinetik der Reaktion 3.13. In den Gleichungen 3.20 bis 3.24 sind die Monod-Kinetikterme der Nitratreduktion, Manganreduktion, Eisenreduktion, Sulfatreduktion und schließlich der Methanogenese dargestellt (Reaktionen 3.14 - 3.18).

$$M_{O_2} = \frac{[O_2]}{K_{O_2} + [O_2]} \quad (3.19)$$

$$M_{NO_3} = \frac{[NO_3^-]}{K_{NO_3} + [NO_3^-]} \cdot \frac{K_{PO_2}}{K_{PO_2} + [O_2]} \quad (3.20)$$

$$M_{MnO_2} = \frac{[MnO_2]}{K_{Mn} + [MnO_2]} \cdot \frac{K_{PO_2}}{K_{PO_2} + [O_2]} \cdot \frac{K_{PNO_3}}{K_{PNO_3} + [NO_3^-]} \quad (3.21)$$

$$M_{FeOH} = \frac{[Fe(OH)_3]}{K_{Fe} + [Fe(OH)_3]} \cdot \frac{K_{PO_2}}{K_{PO_2} + [O_2]} \cdot \frac{K_{PNO_3}}{K_{PNO_3} + [NO_3^-]} \cdot \frac{K_{PMn}}{K_{PMn} + [MnO_2]} \quad (3.22)$$

$$M_{SO_4} = \frac{[SO_4^{2-}]}{K_{SO_4} + [SO_4^{2-}]} \cdot \frac{K_{PO_2}}{K_{PO_2} + [O_2]} \cdot \frac{K_{PNO_3}}{K_{PNO_3} + [NO_3^-]} \cdot \frac{K_{PMn}}{K_{PMn} + [MnO_2]} \cdot \frac{K_{PFe}}{K_{PFe} + [Fe(OH)_3]} \quad (3.23)$$

$$M_{CH_4} = \frac{K_{PO_2}}{K_{PO_2} + [O_2]} \cdot \frac{K_{PNO_3}}{K_{PNO_3} + [NO_3^-]} \cdot \frac{K_{PMn}}{K_{PMn} + [MnO_2]} \cdot \frac{K_{PFe}}{K_{PFe} + [Fe(OH)_3]} \cdot \frac{K_{PSO_4}}{K_{PSO_4} + [SO_4^{2-}]} \quad (3.24)$$

Die Raten, die den Abbau des organischen Materials in den unterschiedlich reaktiven Fraktionen über die einzelnen Elektronenakzeptoren beschreiben, ergeben sich aus der Multiplikation der einzelnen dimensionslosen Monod-Terme mit der Konzentration der jeweiligen Fraktionen des organischen Materials (Kinetik erster Ordnung):

$$R_{O_2} = M_{O_2} \cdot \sum k_i \cdot G_i \quad (3.25)$$

$$R_{NO_3} = M_{NO_3} \cdot \sum k_i \cdot G_i \quad (3.26)$$

$$R_{MnO_2} = M_{MnO_2} \cdot \sum k_i \cdot G_i \quad (3.27)$$

$$R_{FeOH} = M_{FeOH} \cdot \sum k_i \cdot G_i \quad (3.28)$$

$$R_{SO_4} = M_{SO_4} \cdot \sum k_i \cdot G_i \quad (3.29)$$

$$R_{CH_4} = M_{CH_4} \cdot \sum k_i \cdot G_i \quad (3.30)$$

Die Berechnung der Abbauraten in diesem Schema, das die Rangfolge der Elektronenakzeptoren entsprechend der Maximierung der Energieausbeute berücksichtigt, funktioniert wie folgt:

Ist in der betrachteten Sedimentschicht genügend Sauerstoff vorhanden, ergibt sich der Monod-Kinetikterm der aeroben Atmung (3.19) zum Maximalwert 1 ( $\infty/\infty \approx 1$ ). Gleichzeitig werden die Monod-Kinetikterme und damit auch die Raten (3.25 bis 3.30) der anderen Elektronenakzeptoren durch den Term  $K_{PO_2}/(K_{PO_2} + [O_2])$  minimiert ( $1/\infty \approx 0$ ). Sinkt die Konzentration von Sauerstoff, unter einen kritischen Wert, der sich aus der Wahl der Monod-Konstanten  $K_{O_2}$  ergibt, wird der Abbau über Sauerstoff verringert und gleichzeitig der Abbau über Nitrat erhöht.

Zusammen mit den Monod-Konstanten und den Inhibitionskonzentrationen  $K_{p_i}$  kann der Überlappungsbereich zwischen den einzelnen Elektronenakzeptoren definiert werden. Für die im Modell gewählten Einstellungen der Monod-Konstanten und der Inhibitionkonzentration, mit  $K_{p_i} = K_i$  nach Van Cappellen und Gaillard, (1996) ergibt sich aus der Konstruktion der Terme 3.19 bis 3.24, daß die Summe der Monod-Kinetikterme ( $M_{OX}$ ) (Gleichung 3.31) einen über die modellierte Tiefe konstanten Wert von 1.0 hat, wie dies aus der Annahme von Berner (1964) resultiert.

$$M_{OX} = M_{O_2} + M_{NO_3} + M_{MnO_2} + M_{FeOH} + M_{SO_4} + M_{CH_4} = 1.0 \quad (3.31)$$

Die Abbaugeschwindigkeit des organischen Materials ist bei dieser Wahl der Beschreibung der Raten nach Van Cappellen und Gaillard, (1996) nur von der Konzentration des organischen Materials und den gewählten Geschwindigkeitskonstanten abhängig (Berner, 1964). Aus der von Boudreau (1996b) verwendeten, aber leider nicht dokumentierten, Variante  $K_{p_i} = K_i/2$  folgt, daß die Summe der Monod-Kinetikterme ( $M_{OX}$ ) in Abhängigkeit von der Konzentration der Elektronenakzeptoren variieren kann, aber stets kleiner als der Maximalwert 1.0 ist. Damit wird die Gesamtabbaurrate in Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Elektronenakzeptoren verringert, und der Überlappungsbereich der einzelnen Elektronenakzeptoren vergrößert.

Die Werte der Monod-Konstanten und der Inhibitionkonzentration lassen sich leider nicht über Messungen exakt bestimmen. Für die kritische Konzentration von Sauerstoff geben, z.B. Van Cappellen und Gaillard (1996), Werte zwischen 3 und 10  $\mu\text{mol/l}$  an; unterhalb dieser Konzentration setzt die Nitratreduktion ein. Die Größen der anderen Monod-Konstanten können noch in einem viel größeren Bereich schwanken und hängen vor allem von der geochemischen Situation der spezifischen Station ab.

Die Beschreibung des Gesamtabbaus des organischen Materials erfolgt über die Summe der einzelnen Fraktionen mit einer Kinetik erster Ordnung (Berner, 1964):

$$R_G = -\frac{d[G]}{dt} = M_{OX} \left( \sum k_i \cdot [G_i] \right) \quad (3.32)$$

In Formel 3.32 steht  $k_i$  für die Geschwindigkeitskonstanten mit denen die Abbaureaktionen der verschieden reaktiven Fraktionen des organischen Materials ( $[G_i]$ ) definiert werden.

### 3.4.3 Sekundäre Redoxreaktionen

Zusätzlich zu den primären Redoxreaktionen, die den Abbau des partikulären organischen Materials im Sediment beschreiben, finden weitere Redoxreaktionen statt, in denen Beiprodukte der primären Redoxreaktionen weiter oxidiert oder reduziert werden. Die wichtigsten sekundären Redoxreaktionen, die bei der Frühdiagenese im Sediment auftreten, wurden von Van Cappellen und Wang (1995, 1996) zusammengestellt. Diese wurden komplett in das Modell übernommen. Zusätzlich wurde die Oxidation von Fe(II) im Feststoff durch Sauerstoff (3.39) (Haeckel, 1999), die Oxidation von Fe(II) im Feststoff durch Nitrat (3.40) (Haeckel, 1999), die Oxidation von Mangan(II) durch Nitrat über die (3.41) (Luther III et al., 1997) und die Oxidation von gelöstem Fe(II) durch Nitrat (3.42) (Wallmann, pers. Comm) in das Modell integriert. Die folgenden Reaktionsgleichungen in Tabelle 3.1 stellen die im Modell implementierten sekundären Redoxreaktionen dar, die tabellierten Ratenkonstanten für verschiedene Milieus sind ebenfalls in Van Cappellen und Wang (1995, 1996) zu-

sammengestellt. Die Formulierung der im Modell verwendeten Raten der einzelnen Reaktionen ist in Kapitel 3.4.4 zusammengefasst.

Reaktionsgleichung	korrespondierende Rate	Nummer
$NH_4^+ + 2O_2 + 2HCO_3^- \rightarrow NO_3^- + 2CO_2 + 3H_2O$	$R_{NH_4OX}$ (3.50)	(3.33)
$2Mn^{2+} + O_2 + 4HCO_3^- \rightarrow 2MnO_2 + 4CO_2 + 2H_2O$	$R_{MnOX}$ (3.51)	(3.34)
$4Fe^{2+} + O_2 + 8HCO_3^- + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8CO_2$	$R_{FeOX}$ (3.52)	(3.35)
$FeS + 2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$	$R_{FeSOX}$ (3.53)	(3.36)
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$R_{CH_4OX}$ (3.54)	(3.37)
$HS^- + 2O_2 + HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + CO_2 + 2H_2O$	$R_{SOX}$ (3.55)	(3.38)
$4Fe(II) + O_2 + 2H_2O + 4CO_2 \rightarrow 4Fe(III) + 4HCO_3^-$	$R_{Fe(II)OX}$ (3.56)	(3.39)
$10Fe(II) + 2NO_3^- + 6H_2O + 12CO_2 \rightarrow 10Fe(III) + N_2 + 12HCO_3^-$	$R_{Fe(II)NO_3}$ (3.57)	(3.40)
$5Mn^{2+} + 2NO_3^- + 8HCO_3^- \rightarrow 5MnO_2 + 8CO_2 + 4H_2O + N_2$	$R_{MnNO_3}$ (3.58)	(3.41)
$10Fe^{2+} + 2NO_3^- + 6H_2O + 18HCO_3^- \rightarrow 10Fe(OH)_3 + 18CO_2 + N_2$	$R_{FeNO_3}$ (3.58)	(3.42)
$2Fe^{2+} + MnO_2 + 2HCO_3^- + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + Mn^{2+} + 2CO_2$	$R_{MnFe}$ (3.59)	(3.43)
$FeS + 4MnO_2 + 8CO_2 + 4H_2O \rightarrow 4Mn^{2+} + 8HCO_3^- + SO_4^{2-} + Fe^{2+} + S^0$	$R_{FeSMn_4}$ (3.60)	(3.44)
$HS^- + 2Fe(OH)_3 + 5CO_2 \rightarrow 2Fe^{2+} + S^0 + 5HCO_3^- + H_2O$	$R_{TSFe_3}$ (3.61)	(3.45)
$FeS + 2Fe(OH)_3 + 6CO_2 \rightarrow 3Fe^{2+} + 6HCO_3^- + S^0$	$R_{FeSFe_3}$ (3.62)	(3.46)
$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O$	$R_{CH_4SO_4}$ (3.63)	(3.47)
$NO_3^- + HS^- + CO_2 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + NH_4^+ + HCO_3^-$	$R_{NO_3TS}$ (3.64)	(3.48)
$HS^- + MnO_2 + 3CO_2 + H_2O \rightarrow Mn^{2+} + S^0 + 3HCO_3^-$	$R_{MnO_2TS}$ (3.65)	(3.49)

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der sekundären Redoxreaktionen sowie die Namen der korrespondierenden Raten, die im Modell berücksichtigt werden.

### 3.4.4 Kinetik der sekundären Redoxreaktionen

Aus den Reaktionsgleichungen der sekundären Redoxreaktionen 3.33 bis 3.49 ergeben sich die folgenden kinetischen Beziehungen, die in die Beschreibung der diagenetischen Transport-Reaktionsgleichungen (siehe Kapitel 3.7) eingehen. Wie aus der Formulierung der kinetischen Gleichung (3.50 bis 3.65) hervorgeht, werden die sekundären Redoxreaktionen mit einer Kinetik zweiter Ordnung beschrieben. Die entsprechenden Reaktionen können nur ablaufen, wenn beide an der Reaktion beteiligten Spezies in ausreichender Konzentration vorhanden sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Gegensatz zu einer Formulierung erster Ordnung nicht linear, sondern sie ändert sich in Abhängigkeit von dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionspartner.

Kinetische Gleichungen	Reaktion	Nummer
$R_{NH_4OX} = k_{NH_4OX} [TNH_4] [O_2]$	3.33	(3.50)
$R_{MnOX} = k_{MnOX} [Mn^{2+}] [O_2]$	3.34	(3.51)
$R_{FeOX} = k_{FeOX} [Fe^{2+}] [O_2]$	3.35	(3.52)
$R_{FeSOX} = k_{FeSOX} [FeS] [O_2]$	3.36	(3.53)
$R_{CH_4OX} = k_{CH_4OX} [CH_4] [O_2]$	3.37	(3.54)
$R_{SOX} = k_{SOX} [HS^-] [O_2]$	3.38	(3.55)

$R_{Fe,OX} = k_{Fe,OX} [Fe(II)] [O_2]$	3.39	(3.56)
$R_{Fe,NO_3} = k_{Fe,OX} [Fe(II)] [NO_3]$	3.40	(3.57)
$R_{MnNO_3} = k_{MnNO_3} [Mn^{2+}] [NO_3^-]$	3.41	(3.58)
$R_{MnFe} = k_{MnFe} [MnO_2] [Fe^{2+}]$	3.43	(3.59)
$R_{FeSMn_4} = k_{FeSMn_4} [FeS] [MnO_2]$	3.44	(3.60)
$R_{TSFe_3} = k_{TSFe_3} [Fe(OH)_3] [HS^-]$	3.45	(3.61)
$R_{FeSFe_3} = k_{FeSFe_3} [FeS] [Fe(OH)_3]$	3.46	(3.62)
$R_{CH_4SO_4} = k_{CH_4SO_4} [CH_4] [SO_4^{2-}]$	3.47	(3.63)
$R_{NO_3TS} = k_{NO_3TS} [NO_3^-] [HS^-]$	3.48	(3.64)
$R_{MnO_2TS} = k_{MnO_2TS} [MnO_2] [HS^-]$	3.49	(3.65)

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Formulierung der Raten der sekundären Redoxreaktionen mit Verweis auf die entsprechenden Gleichungen.

### 3.4.5 Lösungs- und Fällungsreaktionen

Lösungs- und Fällungsprozesse werden vom Sättigungsgrad des Porenwassers gegenüber der entsprechenden Festphase ( $\Omega$ ) angetrieben. Diese Abhängigkeit wurde in die Beschreibung der Raten 3.73 bis 3.79 als Quotient der Ionenkonzentrationsprodukte und der Löslichkeitsprodukte eingesetzt. Die Lösungs- und Fällungsreaktionen von Kalziumkarbonat sowie Mangan- und Eisenkarbonat sind auf der einen Seite sehr stark pH-abhängig, auf der anderen haben sie eine starke Pufferwirkung, die sich wiederum auf das pH-Profil auswirkt.

Über die Konzentrationen der im Porenwasser gelösten Karbonatspezies wirken die Abbauprozesse des organischen Materials direkt auf die Karbonatlösungs- und -fällungsprozesse. Das bei der Sauerstoffreduktion und der Denitrifikation frei werdende  $CO_2$  sorgt für eine Reduzierung des pH-Wertes und eine Verringerung der  $CO_3^{2-}$  Konzentration (siehe Abbildung 3.8 auf Seite 54). Die niedrigere  $CO_3^{2-}$  Konzentration in dieser Schicht, kann zu einer Untersättigung des Porenwassers gegenüber  $CaCO_3$  führen. In diesem Fall findet hier eine Lösung von Kalziumkarbonat statt. Unterhalb der Zone, in der Denitrifikation stattfindet, wird bei der Reduktion von Mangan(IV) und Eisen(III)  $CO_2$  verbraucht, was für einen Anstieg des pH-Wertes und damit auch für eine höhere Konzentration von  $CO_3^{2-}$  sorgt. Mit der höheren  $CO_3^{2-}$  Konzentration wird die Lösungsrate von  $CaCO_3$  verringert. Steigt die Konzentration von  $CO_3^{2-}$  soweit an, daß in dieser Schicht das Porenwasser gegenüber dem Kalziumkarbonat übersättigt ist, können hier Fällungsprozesse einsetzen.

Die Lösung und Fällung von Kalziumkarbonat wird durch folgende chemische Reaktion beschrieben:



Keir (1980) hat die Kinetik der Lösung anhand von planktischen Foraminiferen und Coccolithophoriden, Sedimentproben aus dem Pazifik, synthetischem Sediment sowie Pteropodenschalen (Flügelschnecken) im Labor untersucht. Dabei hat er untersättigtes Seewasser bei Raumtemperatur durch seine Sedimentproben gepumpt. Seine Untersuchungen führten zu einer empirischen Beschreibung der Lösungskinetik in Form:

$$R = k(1 - \Omega)^n \quad (3.67)$$



in der  $\Omega$  der Sättigungsindex der Lösung ist und  $n$  eine Konstante ist, die unabhängig von der Art der Probe mit  $4.5 \pm 0.7$  bestimmt wurde. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  dagegen variiert in einem großen Bereich. Für die Fällung von Kalziumkarbonat sind keine entsprechenden Raten formuliert worden, so daß hier ein linearer Ansatz gewählt wurde. Die Gleichungen, die die Mangan- und Eisenkarbonatlösung und -fällung beschreiben, gehen auf Arbeiten von Van Cappellen und Wang (1995) zurück und werden durch folgende chemische Reaktionen beschrieben.



Die Anteile der  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  und  $Fe^{2+}$  Spezies an den Karbonaten kann durch die Molenbrüche  $x_{Mn}$  und  $x_{Fe}$  entsprechend der Messungen festgelegt werden. In CANDI (Boudreau, 1996b) waren bereits die Eisensulfid- und Phosphatfällung sowie die Pyritbildung vorgesehen.

Eisensulfid Fällung nach Boudreau (1996b):



Verlust von FeS durch Umwandlung in  $FeS_2$  nach Boudreau (1996b):



Summarischer Verlust für die Phosphatkonzentration über Fällung nach Boudreau (1996b).



Die Fällung von Phosphat erfolgt nicht, wie bei den vorher beschriebenen Fällungen von  $CaCO_3$ ,  $(Ca,Mn)CO_3$  und  $(Ca,Fe)CO_3$ , über eine definierte Kinetik unter Verwendung eines Löslichkeitsprodukts, sondern stellt lediglich einen Verlust der gelösten Fraktion dar. Die bisher fehlende Beschreibung der Kinetik dieser Prozesse macht eine entsprechende Modellierung schwierig, so daß Boudreau (1996b) auf diese grobe Vereinfachung zurückgreifen mußte. Auf die einzelnen Prozesse der Phosphatfällung und deren Endprodukte wird im Modell noch nicht vollständig eingegangen.

In dem Modell ist darüber hinaus die Möglichkeit vorgesehen, daß im Porenwasser gelöstes Phosphat und Ammonium an Feststoffen adsorbiert werden kann. Die Reaktivität der beiden Spezies ist durch die Adsorption nicht beeinflusst, lediglich der Transport erfolgt zum einen Teil als gelöste und zum anderen Teil als feste Substanz. Auf diese Prozesse wird bei der Beschreibung der Transport-Reaktionsgleichungen noch einmal eingegangen.

### 3.4.6 Kinetik der Lösungs- und Fällungsprozesse

Die Beschreibung der Kalziumkarbonatlösung kann alternativ nach Keir (1980), mit dem empirische gefundenen Ansatz, bei dem die Lösung von Kalziumkarbonat proportional zur 4.5 fachen Potenz der Untersättigung ist (Gleichung 3.73) oder mit einem linearen Ansatz von Hales und Emerson (1997) (Gleichung 3.74), erfolgen. Beide Formulierungen wurden analog zu Jahnke et al. (1997) bzw. Van Cappellen und Wang (1996) durch die Hinzunahme der Konzentration von Kalziumkarbonat modifiziert. Die Berücksichtigung der Konzentration des zu lösenden Feststoffs bewirkt, daß bei Abwesenheit des entsprechenden Karbonats weitere Lösungsprozesse unterbunden werden. Die Formulierung der Fällungsraten wird, nach Van Cappellen und Wang (1996), ohne Berücksichtigung der Karbonatkonzentrationen berechnet.

$R_{CalDIS} = k_{CalDIS} [CaCO_3] \left( 1 - \frac{[CO_3^{2-}][Ca^{2+}]}{K_{SP}} \right)^{4.5}$	(3.73)
---	--------

$R_{CaDIS} = k_{CaDIS} [CaCO_3] \left( 1 - \frac{[CO_3^{2-}][Ca^{2+}]}{K_{SP}} \right)$	(3.74)
$R_{CaPPT} = k_{CaPPT} \left( \frac{[CO_3^{2-}][Ca^{2+}]}{K_{SP}} - 1 \right)$	(3.75)
$R_{MnDIS} = k_{MnDIS} [Ca_{1-x_{Mn}} Mn_{x_{Mn}} CO_3] \left( 1 - \frac{[Mn^{2+}][CO_3^{2-}]}{x_{Mn} K_{MnCO_3}} \right)$	(3.76)
$R_{MnPPT} = k_{MnPPT} \left( \frac{[Mn^{2+}][CO_3^{2-}]}{x_{Mn} K_{MnCO_3}} - 1 \right)$	(3.77)
$R_{FeDIS} = k_{FeDIS} [Ca_{1-x_{Fe}} Fe_{x_{Fe}} CO_3] \left( 1 - \frac{[Fe^{2+}][CO_3^{2-}]}{x_{Fe} K_{FeCO_3}} \right)$	(3.78)
$R_{FePPT} = k_{FePPT} \left( \frac{[Fe^{2+}][CO_3^{2-}]}{x_{Fe} K_{FeCO_3}} - 1 \right)$	(3.79)

Tabelle 3.3: Formulierung der Lösungs- und Fällungsraten von Kalzium-, Mangan- und Eisenkarbonat.

Die Berechnung der Fällungsrate von Kalziumkarbonat erfolgt mit Gleichung 3.75, die Berechnung der Lösungsrate von Mangan- und Eisenkarbonat erfolgen mit 3.76 und 3.78 und die Berechnung der entsprechenden Fällungsraten mit 3.77 und 3.79. Aufgrund fehlender Untersuchungen bzw. nicht eindeutiger Untersuchungen der Kinetik der Lösung und Fällung von der Mangan- und Eisenkarbonat, geht der Sättigungsgrad bei diesen Raten analog zu der Beschreibung von Van Cappellen und Wang (1996) linear ein. Die Lösungs- und Fällungsraten von Kalziumkarbonat, und Mangan- und Eisenkarbonat, wurden im Rahmen dieser Arbeit in das Modell implementiert und erfolgreich bei der Beschreibung des Karbonatsystems der Tiefsee angewendet.

Die im Modell berücksichtigten Definitionen der Raten der TPO4- und FeS- Fällung sowie die Rate der Umwandlung von FeS in FeS<sub>2</sub> folgen einer Kinetik erster Ordnung nach Boudreau (1996b). Sie sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt.

$R_{PO_4PPT} = k_{PO_4PPT} (K_{SPPO_4} - [TPO4])$	(3.80)
$R_{FeSPPT} = k_{FeSPPT} ([Fe^{2+}][HS^-] - K_{SPFeS})$	(3.81)
$R_{Pyrite} = k_{Pyrite} [FeS]$	(3.82)

Tabelle 3.4: Formulierung der Fällungsraten von TPO4 und FeS sowie die Umwandlung von FeS in FeS<sub>2</sub>.

### 3.5 Thermodynamische Prozesse

Da die Lösungs- und Fällungsprozesse von Kalziumkarbonat (Gleichungen 3.73), Mangankarbonat (Gleichungen 3.76) und Eisenkarbonat (Gleichungen 3.78) sehr stark pH-abhängig sind, ist die Bestimmung der Konzentrationen der Gleichgewichtsspezies, insbesondere von CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, die Basis zur Berechnung der entsprechenden Lösungs- und Fällungsraten. Die Konzentration von CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> berechnet sich aus den thermodynamischen Prozessen und geht direkt in die Formulierung der Raten der Lösungs- und Fällungsprozesse ein (siehe Kapitel 3.4.6). Durch die starke gegenseitige Abhängigkeit der Gleichgewichtsreaktionen mit den diagenetischen Reaktionen ist eine direkte Kopplung der Diageneseprozesse und der Lösungs- und Fällungsprozesse mit den Gleichgewichtsprozessen notwendig. Unter der Annahme, daß das lokale thermodynamische Gleichgewicht gilt, d.h. daß die Gleichgewichtsreaktionen reversibel und verglichen mit den Diffusionsprozessen sehr schnell sind

(Boudreau, 1997), ist der hier gewählte thermodynamische Ansatz eine gute Methode zur Berechnung der Konzentrationen der Gleichgewichtsspezies und des pH-Werts. Für die Prozesse im Sediment ist diese Annahme aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen der diagenetischen Prozesse (Tage bis Jahre) und der thermodynamischen Prozesse (Sekunden bis Minuten) immer erfüllt.

Im Hinblick auf die herausragende Bedeutung der Karbonat Lösungs- und Fällungsreaktionen zur Beschreibung der TCO<sub>2</sub>-Flüsse in das bzw. aus dem Sediment, wurde die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes und der pH-Werte, gegenüber dem Ansatz von Boudreau (1996b), über die Erhaltung der Ladungen im Modell komplett neu formuliert. Dies hat zu umfangreichen Änderungen der Prozeßbeschreibungen geführt. Der pH-Wert und die Verteilung der Säuren und Basen kann jetzt im Modell optional über die folgenden drei Methoden berechnet werden:

- Ladungserhaltung nach Boudreau (1996b)
- Erhaltung der Gesamtalkalinität (TA) (Gleichung 3.87) in einer erweiterten Form nach Archer (1996), Hales et al.(1994); Jahnke et al. (1997), Van Cappellen und Wang, (1996)
- *Advancement*-Methode (Luff et al., 2001), die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. *Advancement* beschreibt hier das Voranschreiten einer chemischen Reaktion hin zum chemischen Gleichgewicht (Stumm und Morgan, 1996).

### 3.5.1 Grundlagen der thermodynamischen Berechnungen

Für die drei in das Modell integrierten Gleichgewichtsberechnungen werden die folgenden reversiblen Gleichgewichtsreaktionen für Karbonat, Borat und Sulfid berücksichtigt:



Alle Verfahren beruhen auf der Massenerhaltung (Gleichungen 3.87 bis 3.92) der jeweiligen Summenkonzentrationen, die bei den Berechnungen gewährleistet werden muß:

$$TA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [HS^-] \quad (3.87)$$

$$TCO_2 = [CO_2] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \quad (3.88)$$

$$TBOH_4 = [B(OH)_3] + [B(OH)_4^-] \quad (3.89)$$

$$TH_2S = [H_2S] + [HS^-] \quad (3.90)$$

$$TPO_4 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad (3.91)$$

$$TNH_4 = [NH_3] + [NH_4^+] \quad (3.92)$$

Die Dissoziationskonstanten ( $K_{C1}$ ,  $K_{C2}$ ,  $K_N$ ,  $K_S$ ,  $K_B$ ,  $K_W$ ,  $K_{P1}$ ,  $K_{P2}$  sowie  $K_{P3}$ ) der Gleichgewichtsreaktionen werden nach Millero (1995) und Clegg und Whitfield (1995), mit Korrekturen für den Druck nach Millero (1983), berechnet.

Bei allen Methoden kommt das Newton-Raphson-Verfahren zur Berechnung der nicht-linearen Gleichungssysteme zum Einsatz. Dabei wird die Lösung des Gleichungssystems mit Hilfe der partiellen Ableitungen (Jakobi-Matrix) iterativ approximiert. Dieses numerische Verfahren ist für chemische Gleichgewichtsberechnungen weit verbreitet (z.B. Parkhurst et al. (1980) oder Wolery (1983)) und zeichnet sich durch seine schnelle Konvergenz aus. Probleme können unter Umständen aus der ebenfalls relativ schlechten globalen Konvergenz dieser Methode resultieren. Im Modell betrifft dies vor allem die Initialisierung, bei der eine möglichst gute Schätzung der Konzentrationen der einzelnen Spezies erfolgen muß. Die Vorgabe im Code bezieht sich auf leicht saure bis alkali-

sche Milieus und muß bei entsprechend anderen Milieus, wie z.B. stark sulfidischen, entsprechend angepaßt werden. In den auf die Initialisierung folgenden Simulationen sind die Konzentrationsdifferenzen zwischen den einzelnen Zeitschritten dann allerdings so gering, daß eine schnelle und sichere Konvergenz gewährleistet ist. Eine sehr gute und umfangreiche Beschreibung dieses Lösungsverfahrens und mögliche Fehlerquellen, die sich u.a. aus Anfangswertbelegungen oder lokalen Minima oder Maxima ergeben können, sind in Press et al. (1992) zu finden.

Die Berücksichtigung der Gleichgewichtskonzentrationen, die mit Hilfe der anschließend beschriebenen Lösungsverfahren berechnet werden, in den diagenetischen Gleichungen werden in Kapitel 3.6 dargestellt. Die Auswirkungen, die sich aus der Verwendung der unterschiedlichen Methoden für die Transportprozesse und damit für die Konzentrationsverteilungen der einzelnen Spezies ergeben, sind in Kapitel 4.1 und in Luff et al. (2000b) dargestellt.

### 3.5.2 Gleichgewichtsberechnung über die Erhaltung der Ladungsbilanz

Das von Boudreau (1996b) eingeführte Verfahren zur pH-Berechnung über  $TCO_2$  und die Erhaltung der Ladungen ist eine sehr elegante Methode, in einem numerischen Modell die Konzentrationen der einzelnen Spezies und den pH-Wert zu berechnen, da die Anzahl der transportierten Spezies gegenüber anderen Verfahren reduziert werden kann. Die Information über die Ladungen, die in den diagenetischen Reaktionen produziert, verbraucht oder durch Transportprozesse umgelagert werden, sind über die Konzentrationen der nicht konservativen Spezies wie z.B.  $Mn^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  etc. ohne Hinzunahme zusätzlicher Parameter verfügbar. Dieses Verfahren macht den Transport von zusätzlichen Spezies wie z.B. Alkalinität im Modell überflüssig, ohne dabei Informationen zu verlieren.

Allerdings ist die Verwendung der Ladungsbilanz zur Gleichgewichtsberechnung mit großen Unsicherheiten behaftet, da die Konzentration von  $H^+$  aus der Differenz von vor allem  $[Na^+]$  und  $[Cl^-]$  berechnet wird. Im Meerwasser übersteigen die Konzentrationen dieser Spezies die Konzentration von  $H^+$  mit einem Faktor in der Größenordnung von  $10^7$ . Als Folge berechnet sich die sehr geringe Konzentration von  $H^+$  aus der Differenz hoher Ionenkonzentrationen der im Meerwasser vorhandenen Ladungsträgern (siehe Gleichung 3.107). Damit ist der mit dieser Methode berechnete pH-Wert zum einen von der exakten Bestimmung der Zusammensetzung des Meerwassers abhängig, wird also sehr stark von deren Ungenauigkeiten dominiert und zum anderen können sich aus der Summierung der unterschiedlichen Größenordnungen der Konzentrationen numerische Ungenauigkeiten ergeben. Darüber hinaus sorgen die üblicherweise in diagenetischen Modellen verwendeten Tracerdiffusionskoeffizienten für Ladungsungleichgewichte, die zu weiteren Ungenauigkeiten bei der pH-Berechnung mit dieser Methode führen können.

Weitere Probleme mit dem Algorithmus beruhen auf der Verwendung eines speziellen Lösungsalgorithmus für nichtlineare Gleichungssysteme (Brent, 1973) und (Moré und Cosnard, 1980). Bei der verwendeten Methode wird die Jakobi Matrix nicht explizit vergeben, sondern numerisch approximiert. Diese Approximation ist sehr rechenintensiv und sehr anfällig auf die vorgegebenen Randwerte (Steeffel und MacQuarrie, 1996). Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Lösungsalgorithmus durch das Newton-Raphson-Verfahren ersetzt.

Das Gleichungssystem, das zur Berechnung des pH-Wertes unter Anwendung der Ladungserhaltung verwendet wird, basiert auf der Arbeit von Boudreau (1996b):

$0 = TCO_2 - ([CO_2] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-])$	(3.93)
$0 = TH_2S - ([H_2S] + [HS^-])$	(3.94)
$0 = TPO_4 - ([H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}])$	(3.95)

$0 = TNH4 - ([NH_3] + [NH_4^+])$	(3.96)
$0 = TBOH4 - ([B(OH)_3] + [B(OH)_4^-])$	(3.97)
$0 = K_w - [OH^-][H^+]$	(3.98)
$0 = K_{c1}[CO_2] - [HCO_3^-][H^+]$	(3.99)
$0 = K_{c2}[HCO_3^-] - [CO_3^{2-}][H^+]$	(3.100)
$0 = K_B[B(OH)_3] - [B(OH)_4^-][H^+]$	(3.101)
$0 = K_{p1}[H_3PO_4] - [H_2PO_4^-][H^+]$	(3.102)
$0 = K_{p2}[H_2PO_4^-] - [HPO_4^{2-}][H^+]$	(3.103)
$0 = K_{p3}[HPO_4^{2-}] - [PO_4^{3-}][H^+]$	(3.104)
$0 = K_N[NH_4^+] - [NH_3][H^+]$	(3.105)
$0 = K_S[H_2S] - [HS^-][H^+]$	(3.106)
$0 = [Na^+] + [K^+] + [Li^+] + [Rb^+] + 2 \cdot [Mg^{2+}] + 2 \cdot [Sr^{2+}] + [H^+] + [NH_4^+] + 2 \cdot [Ca^{2+}] + 2 \cdot [Fe^{2+}] + 2 \cdot [Mn^{2+}] - [Cl^-] - [F^-] - [Br^-] - [HCO_3^-] - [H_2PO_4^-] - [HS^-] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] - [NO_3^-] - 2 \cdot [SO_4^{2-}] - 2 \cdot [CO_3^{2-}] - 2 \cdot [HPO_4^{2-}] - 3 \cdot [PO_4^{3-}]$	(3.107)

Tabelle 3.5: Gleichungssystem zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts mit der Methode der Erhaltung der Ladung.

Zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes wird das Gleichungssystem in Tabelle 3.5 nach jedem Zeitschritt und in jeder Schicht gelöst. Im Gegensatz zu dem von Boudreau (1996b) gewählten Lösungsverfahren nach Brent (1973) bzw. Moré und Cosnard (1980) konnte die Gleichgewichtsberechnung mit Hilfe des Newton-Raphson Verfahrens um den Faktor zehn beschleunigt und die Konvergenz deutlich verbessert werden.

### 3.5.3 Gleichgewichtsberechnung mit der *Advancement*-Methode

Die generelle Idee, die hinter der *Advancement*-Methode (Luff et al., 2001) zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen in einem diagenetischen Modell steckt, ist, daß Ungenauigkeiten, die sich aus einem vereinfachten Transport von summarischen Spezies wie TA oder TCO<sub>2</sub> (wie z.B. bei Boudreau (1996b) oder Van Cappellen und Wang (1996)) ergeben, nicht zu vernachlässigen sind. Es mußte daher eine Methode gefunden werden, die für einen Transport der einzelnen Spezies entsprechend ihres individuellen Konzentrationsgradienten sorgt. Dazu wird für jede Spezies eine eigene Transport-Reaktionsgleichung formuliert und in jedem Zeitschritt gelöst. Auch bei dieser Art von Gleichgewichtsberechnung muß wegen der Nichtlinearität der Gleichungen ein iteratives Näherungsverfahren angewendet werden.

In das Gleichungssystem in Tabelle 3.6 gehen die bekannten Konzentrationen der einzelnen Spezies nach der Berechnung ihres Transportes und ihrer Reaktionen in die diagenetischen Gleichungen ein. In dem folgendem Gleichungssystem sind diese Konzentrationen mit  $[ ]_s$  (start) gekennzeichnet. Berechnet werden mit diesem Algorithmus die Konzentrationen der Spezies im thermodynamischen Gleichgewicht, die im Gleichungssystem mit  $[ ]_{eq}$  bezeichnet werden. Die Differenzen zwischen den Startkonzentrationen und den sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen ( $d\xi_1$  bis  $d\xi_4$ )

resultieren aus den Transport-Reaktionsprozessen und spiegeln die Änderungen der Prozeßvariablen in dem aktuellen Zeitschritt wider (Änderung der Reaktionslaufzahl).

Änderung der Reaktionslaufzahl $\xi$ aus:	
$aA + bB \rightarrow cC$	
mit:	A, B, C: Substanzen die an der Reaktion beteiligt sind
	a, b, c: Stöchiometrische Koeffizienten
ergibt sich die Änderungen der Reaktionslaufzahl zu:	
$d\xi = \frac{dA}{a} \quad ; \quad d\xi = \frac{dB}{b} \quad ; \quad d\xi = \frac{dC}{c}$	
Allgemein: $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$	
mit	n: Anzahl der Mole (Stoffmenge)
	$\nu$ : Stöchiometrischer Koeffizient
	i: Substanz

In dem Gleichungssystem in Tabelle 3.6 stehen die acht unbekanntes Gleichgewichtskonzentrationen und die vier Reaktionslaufzahlen den acht bekannten Startkonzentrationen und den vier thermodynamischen Konstanten (Millero, 1979) gegenüber.

Damit ergeben sich die Gleichungen des *Advancement*-Gleichgewichtsmoduls zu:

$0 = [CO_2]_s - d\xi_1 - [CO_2]_{eq}$	(3.108)
$0 = [HCO_3^-]_s + d\xi_1 - d\xi_2 - [HCO_3^-]_{eq}$	(3.109)
$0 = [CO_3^{2-}]_s + d\xi_2 - [CO_3^{2-}]_{eq}$	(3.110)
$0 = [H_2S]_s - d\xi_3 - [H_2S]_{eq}$	(3.111)
$0 = [HS^-]_s + d\xi_3 - [HS^-]_{eq}$	(3.112)
$0 = [B(OH)_3]_s - d\xi_4 - [B(OH)_3]_{eq}$	(3.113)
$0 = [B(OH)_4^-]_s + d\xi_4 - [B(OH)_4^-]_{eq}$	(3.114)
$0 = [H^+]_s + d\xi_1 + d\xi_2 + d\xi_3 + d\xi_4 - [H^+]_{eq}$	(3.115)
$0 = [HCO_3^-]_{eq} [H^+]_{eq} - K_{C1} [CO_2]_{eq}$	(3.116)
$0 = [CO_3^{2-}]_{eq} [H^+]_{eq} - K_{C2} [HCO_3^-]_{eq}$	(3.117)
$0 = [HS^-]_{eq} [H^+]_{eq} - K_S [H_2S]_{eq}$	(3.118)
$0 = [B(OH)_4^-]_{eq} [H^+]_{eq} - K_B [B(OH)_3]_{eq}$	(3.119)

Tabelle 3.6: Gleichungssystem zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts mit der *Advancement*-Methode.

- mit:
- $[i]_s$  Startkonzentration der Substanz i aus dem Transport-Reaktionsmodul
  - $[i]_{eq}$  berechnete Gleichgewichtskonzentration der Substanz i
  - $K_{C1}$  1. und 2. Dissoziationskonstante von  $CO_2$  in Wasser nach Millero (1979, 1995)
  - $K_S$  1. Dissoziationskonstante von  $H_2S$  in Wasser nach Millero (1979, 1995)
  - $K_B$  Dissoziationskonstante von  $B(OH)_3$  in Wasser nach Millero (1979, 1995)
  - $d\xi_i$  Änderung der Reaktionslaufzahlen für die entsprechende Gleichgewichtsreaktion

Die Verwendung der *Advancement*-Methode zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen der transportierten Spezies beinhaltet konsequenter Weise nicht nur den Transport der Karbonatspezies sondern auch den Transport der einzelnen Borat- und Sulfidspezies. Um Rechenzeit zu sparen, wurde allerdings von diesem Ansatz wieder Abstand genommen und Borat und Sulfid wieder als Summe transportiert. Da die Borat-Spezies keiner Reaktion unterliegen, haben lediglich Konzentrationsunterschiede, hervorgerufen durch unterschiedliche Diffusionskoeffizienten von  $B(OH)_3^-$  und  $B(OH)_4$  und die sich aus den Konzentrationsgradienten ergebenden Transporte, Einfluß auf das thermodynamische Gleichgewicht. Sulfatreduktion findet in den hier simulierten Gebieten nicht, oder nur in sehr geringem Maße statt, daher sind die Konzentrationen von  $HS^-$  und  $H_2S$  an den simulierten Stationen sehr gering. Tests haben gezeigt, daß dieses Vorgehen an den simulierten Tiefseestationen nur so geringe Konsequenzen für den pH-Wert hat, daß die entsprechende Vereinfachung beibehalten werden konnte, das thermodynamische System in Oberflächensedimenten der Tiefsee ist vor allem durch die Karbonatspezies dominiert. Die beiden Sulfidspezies und die beiden Boratspezies werden als Summe (TH2S und TBOH4) unter Berücksichtigung der entsprechenden Molenbrüche transportiert (siehe Transportreaktionsgleichungen 3.161 und 3.160). In die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts gehen die beiden Summenspezies mit den entsprechenden vier Spezies auch weiterhin ein. Der Modellcode ist für die Berechnung des Transports der einzelnen Spezies von Borat und Sulfid vorbereitet; entsprechende Änderungen können schnell vorgenommen werden.

Die Konzentrationen der einzelnen Spezies von Ammonium und Phosphat können am Ende des Modellaufes, unter Berücksichtigung der bereits in dem Gleichgewichtsmodul berechneten  $H^+$ -Konzentration und den entsprechenden Dissoziationskonstanten, berechnet werden. Ihr Einfluß auf das thermodynamische System ist sehr gering und die Konzentrationen der einzelnen Spezies werden in den Reaktionen noch nicht berücksichtigt. Die einmalige Berechnung ihrer Gleichgewichtskonzentrationen durch die Lösung des Gleichungssystems in Tabelle 3.7 am Ende der Simulationen erspart daher Rechenzeit. Wichtig wird die Bestimmung dieser Gleichgewichtskonzentrationen in jedem Zeitschritt, wenn das Ammonium- und Phosphatsystem im Hauptinteresse der Untersuchungen steht, und es dabei auf eine gute Beschreibung des Transportes dieser Spezies ankommt.

$0 = [NH_3] + [NH_4^+] - TNH4$	(3.120)
$0 = [NH_3][H^+] - K_N[NH_4^+]$	(3.121)
$0 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] - TPO4$	(3.122)
$0 = [H_2PO_4^-][H^+] - K_{p1}[H_3PO_4]$	(3.123)
$0 = [HPO_4^{2-}][H^+] - K_{p2}[H_2PO_4^-]$	(3.124)
$0 = [PO_4^{3-}][H^+] - K_{p3}[HPO_4^{2-}]$	(3.125)

Tabelle 3.7: Gleichungssystem zur Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Ammonium- und Phosphatspezies.

### 3.5.4 Gleichgewichtsberechnung über die Erhaltung der Gesamtalkalinität

Da die pH-Berechnung unter Verwendung der Advancenment-Methode sehr viel Rechenzeit beansprucht, wurde alternativ ein weiterer Algorithmus zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen in das Modell eingeführt. Ein von Archer (1996), Archer et al. (1989), Cai et al. (1995), Hales et al. (1994), Jahnke et al. (1997), Van Cappellen und Wang (1996) und anderen eingeführtes bzw. von ihnen verwendetes Verfahren zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen, beruht auf der Erhaltung der Gesamtalkalinität (TA). Die hier entwickelte erweiterte Formulierung bezieht auch die in geochemischen Milieus relevanten Spezies Borat und Sulfid mit ein. Im Gegensatz zu dem Ansatz von Jahnke et al. (1997), Archer (1996) und Archer et al. (1989), die lediglich die Karbonatalkalinität verwenden, berücksichtigen die Ansätze von Van Cappellen und Wang (1996) die

Karbonatalkalinität und Sulfid, der Ansatz von Hales et al. (1994) die Karbonatalkalinität und Borat. Obwohl Borat in relativ hohen Konzentrationen im Meerwasser vorkommt, bleibt die Pufferkapazität des Borates im Ansatz von Van Cappellen und Wang (1996) unberücksichtigt. Hales et al. (1994) beschränkt sich auf die Simulation von Prozessen in oxischen Sedimenten, wo die Verwendung der Kombination von Karbonatalkalinität und Borat ausreichend ist. Da C. CANDI Prozesse in oxischen, sub- und anoxischen Milieus beschreiben kann, muß die Gleichgewichtsberechnung in diesem Modell sowohl die Borat- als auch die Sulfidspezies berücksichtigen. In C. CANDI wird ein Gleichungssystem verwendet, das die Ansätze von Van Cappellen und Wang (1996) und Hales (1995) zusammenfaßt und damit die Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts in allen geochemischen Milieus ermöglicht.

Zusammengefaßt kann festgestellt werden, daß das hier entwickelte Gleichgewichtsmodul, unter Verwendung der Erhaltung der Alkalinität nach Gleichung 3.87, deutlich über die Ansätze von Archer (1996), Archer et al. (1989), Hales et al. (1994), Jahnke et al. (1997), Van Cappellen und Wang (1996) und Cai et al. (1995) hinausgeht. Die Hinzunahme dieser beiden Spezies in die neue Gleichgewichtsberechnung beinhaltet konsequenterweise auch einen Transport der entsprechenden Summenkonzentrationen. Die Modelle, in denen die Gleichgewichtsberechnung basierend auf der Erhaltung der Alkalinität verwendet wurde, waren ausschließlich *steady state* Modelle. Daher mußte der Algorithmus für eine Verwendung in *non-steady state* Modellen zusätzlich numerisch stabil gemacht werden (Luff et al., 2000). Diese numerische Stabilität ist notwendig, da sich die Anforderungen an die globale Konvergenz des numerischen Verfahrens in einem *non-steady state* Modell sehr stark von denen in einem *steady state* Modell unterscheiden.

Zur vollständigen Beschreibung des Gleichungssystems wurden die Bewegungsgleichungen basierend auf den Erhaltungsgleichungen (3.87 bis 3.90) für TA, TCO<sub>2</sub>, TBOH<sub>4</sub> und TH<sub>2</sub>S formuliert:

$$\frac{\partial TA}{\partial \alpha} = \frac{\partial [HCO_3^-]}{\partial \alpha} + 2 \frac{\partial [CO_3^{2-}]}{\partial \alpha} + \frac{\partial [B(OH)_4^-]}{\partial \alpha} + \frac{\partial [HS^-]}{\partial \alpha} \quad (3.126)$$

$$\frac{\partial TCO_2}{\partial \alpha} = \frac{\partial [HCO_3^-]}{\partial \alpha} + \frac{\partial [CO_3^{2-}]}{\partial \alpha} + \frac{\partial [CO_2]}{\partial \alpha} \quad (3.127)$$

$$\frac{\partial TBOH_4}{\partial \alpha} = \frac{\partial [B(OH)_3]}{\partial \alpha} + \frac{\partial [B(OH)_4^-]}{\partial \alpha} \quad (3.128)$$

$$\frac{\partial TH_2S}{\partial \alpha} = \frac{\partial [H_2S]}{\partial \alpha} + \frac{\partial [HS^-]}{\partial \alpha} \quad (3.129)$$

Um die Anzahl der unbekanntenen Variablen zu reduzieren, werden unter Verwendung der Massenwirkungsgesetze (3.130 bis 3.131) die Spezies B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> und HS<sup>-</sup> durch Ausdrücke ersetzt, in denen nur noch Karbonatspezies vorkommen. Da sich jede der drei Karbonatspezies ebenfalls durch die jeweils anderen beiden ausdrücken lassen, sind verschiedene Ansätze zur Lösung dieses Problems möglich.

Das Gleichungssystem mit der Parameterkombination CO<sub>2</sub> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> konvergiert sehr zuverlässig, wenn das Verhältnis von TA zu TCO<sub>2</sub> kleiner 1 ist, also wenn sich das Milieu im sauren Bereich befindet. Dagegen konvergiert das Gleichungssystem mit der Parameterkombination HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> gut, wenn das Verhältnis von TA zu TCO<sub>2</sub> größer 1 ist, also wenn sich das Milieu im alkalischen Bereich befindet. Aus Abbildung 3.6, in der die Anteile der Karbonatspezies am Gesamtkarbonat der verschiedenen pH-Werte dargestellt sind, wird deutlich, warum die Beschreibung des Systems bei niedrigen pH-Werten stabiler über CO<sub>2</sub> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und bei hohen pH-Werten stabiler über HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> konvergiert. Bei pH-Werten unter 7 liegt der Anteil von CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> am TCO<sub>2</sub> bei sehr kleinen Werten. Die Gleichgewichtskonzentration von CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ist in einem sauren Milieu sehr



klein. Die Konzentration von  $\text{CO}_2$  dagegen liegt in einem unkritischen Bereich, der eine sichere Approximation der Lösung erlaubt.

Als Folge dieser unterschiedlich guten Konvergenz wird vor jeder Berechnung das Verhältnis von TA zu  $\text{TCO}_2$  überprüft und der bessere Lösungspfad für die Gleichgewichtsberechnung des aktuellen Problems gewählt.

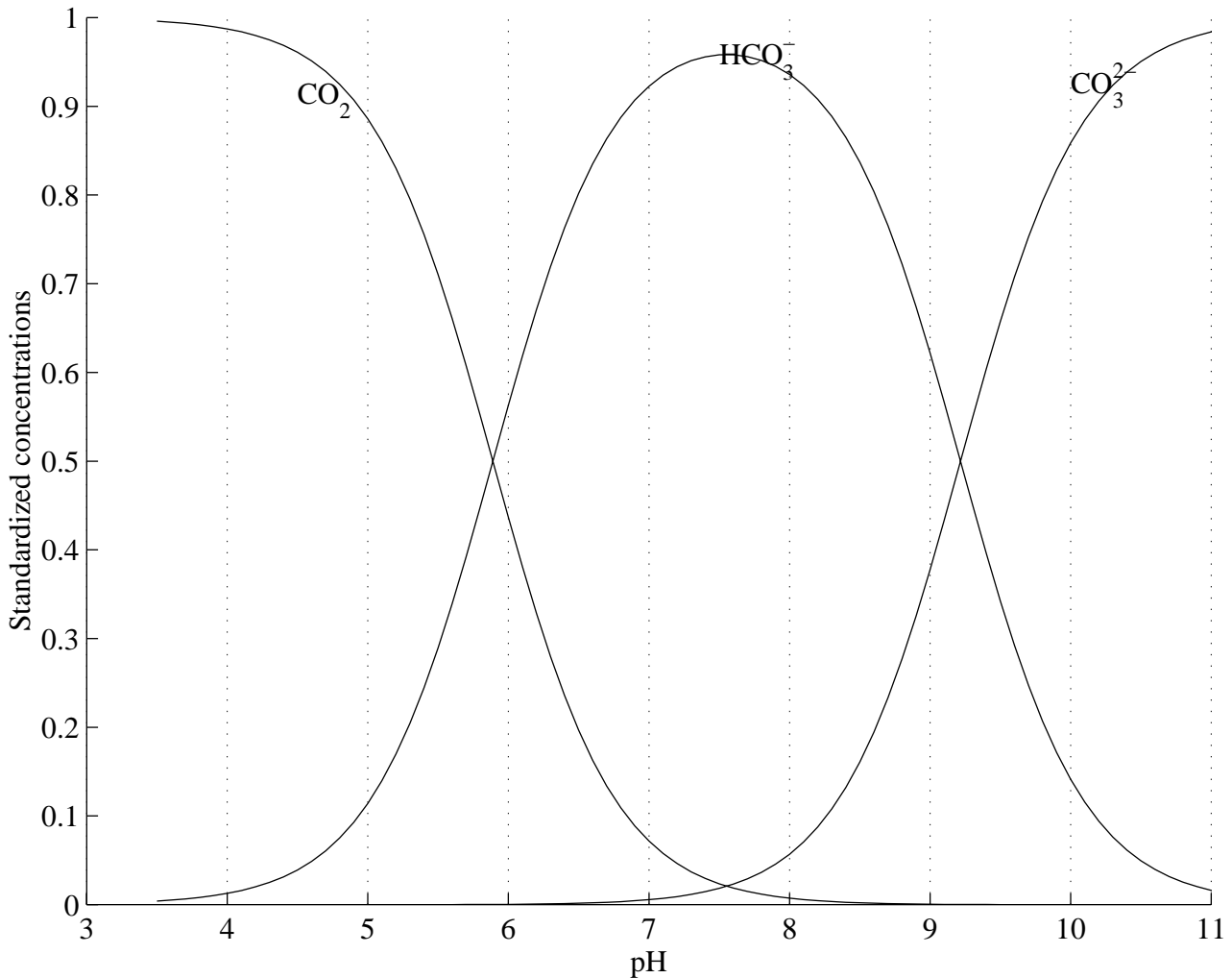


Abbildung 3.6: Darstellung der Karbonatspeziesverteilung bei verschiedenen pH-Werten unter Standardbedingungen.

Da die Herleitung der beiden beschriebenen Lösungsansätze identisch ist, wird hier nur das Lösungsschema der Parameterkombination  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCO}_3^-$  vorgestellt.

Aus den Massenwirkungsgesetzen

$$K_{C1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} \quad ; \quad K_{C2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (3.130)$$

$$K_B = \frac{[H^+][B(OH)_4^-]}{[B(OH)_3]} \quad ; \quad K_S = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad (3.131)$$

ergeben sich durch geeignete Kombinationen der Gleichungen (3.130) bis (3.131) unter Verwendung der Erhaltungsgleichung für Borat (3.89) und Sulfid (3.90) die folgenden Ausdrücke:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{C2}[HCO_3^-]^2}{K_{C1}[CO_2]} \quad ; \quad [CO_2] = \frac{K_{C2}[HCO_3^-]^2}{K_{C1}[CO_3^{2-}]} \quad (3.132)$$

$$\left[ B(OH)_4^- \right] = \frac{TBOH4}{1 + \frac{K_{C2} [HCO_3^-]}{K_B [CO_3^{2-}]}} \quad ; \quad \left[ HS^- \right] = \frac{TH2S}{1 + \frac{K_{C2} [HCO_3^-]}{K_S [CO_3^{2-}]}} \quad (3.133)$$

Mit Hilfe dieser Ausdrücke lassen sich die Erhaltungsgleichungen für TA (3.87) und TCO<sub>2</sub> (3.88) umschreiben in:

$$TA = \left[ HCO_3^- \right] + 2 \left[ CO_3^{2-} \right] + \frac{TBOH4}{1 + \frac{K_{C2} [HCO_3^-]}{K_B [CO_3^{2-}]}} + \frac{TH2S}{1 + \frac{K_{C2} [HCO_3^-]}{K_S [CO_3^{2-}]}} \quad (3.134)$$

$$TCO2 = \left[ HCO_3^- \right] + \left[ CO_3^{2-} \right] + \frac{K_{C2} [HCO_3^-]}{K_{C1} [CO_3^{2-}]} \quad (3.135)$$

Die Gleichungen 3.134 und 3.135 ermöglichen es, die unbekannt Konzentrationen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in Abhängigkeit der bekannten TA, TCO<sub>2</sub>, TBOH<sub>4</sub> und TH<sub>2</sub>S numerisch zu berechnen. Die Formeln zur Bestimmung der unbekannt Konzentrationen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> für den alkalischen Fall ergeben sich analog zu:

$$TA = \left[ HCO_3^- \right] + 2 \frac{K_{C2} [HCO_3^-]^2}{K_{C1} [CO_2]} + \frac{TBOH4}{1 + \frac{K_{C1} [CO_2]}{K_B [HCO_3^-]}} + \frac{TH2S}{1 + \frac{K_{C1} [CO_2]}{K_S [HCO_3^-]}} \quad (3.136)$$

$$TCO2 = \left[ HCO_3^- \right] + \left[ CO_2 \right] + \frac{K_{C2} [HCO_3^-]^2}{K_{C1} [CO_2]} \quad (3.137)$$

### 3.6 Kopplung der kinetisch und thermodynamisch kontrollierten Reaktionen

Die unterschiedliche Behandlung der thermodynamisch und der kinetisch kontrollierten Prozesse bedingt, vor allem durch die unterschiedlichen Zeitskalen auf denen diese Prozesse ablaufen, die Berechnung der jeweiligen Spezieskonzentrationen in zwei unterschiedlichen Modulen. Die kinetischen Prozesse werden über Differentialgleichungen formuliert, während die thermodynamischen Prozesse in Form von algebraischen Gleichungen (3.83 bis 3.86) beschrieben werden. Diese Trennung der Berechnungen in dem Modell erfordert daher eine Kopplung zwischen den beiden Modulen.

Transportprozesse und chemische Reaktionen bringen das System aus dem thermodynamischen Gleichgewicht, da die entsprechenden thermodynamischen Gleichgewichtsreaktionen 3.83 bis 3.86 hier nicht berücksichtigt wurden. Es muß daher eine Methode implementiert werden, die ständig dafür sorgt, daß das System im thermodynamischen Gleichgewicht bleibt. Die Kopplung gewährleistet, daß die Gleichgewichtskonzentrationen beim Transport der jeweils relevanten Spezies berücksichtigt werden. Die unterschiedlichen Methoden der Gleichgewichtsberechnung erfordern hier eine unterschiedliche Implementierung.

Bei den Verfahren, die die Erhaltung der Ladungen und Alkalinität verwenden, wird der Molenbruch berechnet und dieser geht als Proportionalitätsfaktor in die Differentialgleichung ein. Bei dem Transport der Summenkonzentrationen wie sie z.B. Van Cappellen und Wang (1996) verwendet, wird die Transportreaktionsgleichung z.B. für TCO<sub>2</sub>, das sich aus CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> zusammensetzt, wie folgt formuliert:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial [TCO2]}{\partial t} = & \frac{\partial \left( D_{HCO_3^-} \frac{\partial (f_{HCO_3^-} [TCO2])}{\partial x} \right)}{\partial x} - \frac{\partial u(f_{HCO_3^-} [TCO2])}{\partial x} + \\
& \frac{\partial \left( D_{CO_3^{2-}} \frac{\partial (f_{CO_3^{2-}} [TCO2])}{\partial x} \right)}{\partial x} - \frac{\partial u(f_{CO_3^{2-}} [TCO2])}{\partial x} + \\
& \frac{\partial \left( D_{CO_2} \frac{\partial (f_{CO_2} [TCO2])}{\partial x} \right)}{\partial x} - \frac{\partial u(f_{CO_2} [TCO2])}{\partial x} + \sum R_i
\end{aligned} \tag{3.138}$$

Die Faktoren  $f_{HCO_3^-}$ ,  $f_{CO_3^{2-}}$  und  $f_{CO_2}$  entsprechen dabei dem Molenbruch der individuellen Spezies in Bezug auf die Konzentration von TCO2 und repräsentieren die Anteile der Spezies ( $f_{HCO_3^-} + f_{CO_3^{2-}} + f_{CO_2} = 1$ ). Die Berechnung dieser Faktoren und deren Berücksichtigung in den Transport-Reaktionsgleichungen bewirkt die Kopplung der beiden Module bei Verwendung der Gleichgewichtsberechnung über die Ladungs- und Alkalinitätserhaltung.

Bei der Diskretisierung der Gleichung (3.138) wird häufig (z.B. Van Cappellen und Wang (1996)) die Tiefenabhängigkeit der Faktoren (z.B.  $\partial f_{HCO_3^-} / \partial x$ ) vernachlässigt. Aufgrund dieser Vereinfachung der Gleichungen können sich Unterschiede bei der Berechnung der jeweiligen Konzentrationsprofile ergeben. Diese vereinfachte Behandlung des Transports der Summenspezies, die im Gegensatz zu dem Ansatz von Boudreau (1996b) den Einfluß der individuellen Diffusionsgradienten berücksichtigt, kann zu nicht unerheblichen Fehlern bei der Bestimmung der Tiefenprofile der einzelnen Spezies, des pH-Wertes und vor allem der Lösungs- und Fällungsraten von Karbonaten führen (Luff et al., 2000).

Bei Verwendung des *Advancement*-Moduls werden, wie in Kapitel 3.5.3 beschrieben, die einzelnen Spezies explizit an der Beschreibung der chemischen Reaktionen und den Transportprozessen beteiligt. Daher wurden die Transport- Reaktionsgleichungen für jede der drei Karbonatspezies als Differentialgleichungen formuliert (Gleichungen 3.162 bis 3.164) und mit dem Differentialgleichungslöser VODE in jedem Zeitschritt gelöst.

Die Rückkopplung zwischen den Modulen, mit der die Speziesverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht an das Transport-Reaktionmodul zurückgeliefert wird, erfolgt beim *Advancement*-Modul über die Berechnung von Raten. Aus den, durch die Abbauprozesse von organischem Kohlenstoff durch Lösungs- und Fällungsprozesse und durch Transportprozesse, veränderten Spezieskonzentrationen von  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$  und  $CO_3^{2-}$  werden nach jedem Zeitschritt die Raten berechnet, mit denen die Konzentrationen der gelösten anorganischen Kohlenstoffspezies wieder in ein thermodynamisches Gleichgewicht gebracht werden. Diese Raten der Gleichgewichtsreaktionen werden durch den Konzentrationsunterschied zwischen der Konzentration im thermodynamischen Gleichgewicht (eq) und dem sich durch Transport-Reaktionsprozesse nicht mehr im Gleichgewicht befindlichen (s) (siehe Kapitel 3.5.3) berechnet.

$$R_{\Delta HCO_3} = \frac{1}{\Delta t} \left( [HCO_3^-]_{eq} - [HCO_3^-]_s \right) \tag{3.139}$$

In den Transport-Reaktionsgleichungen sorgen diese Gleichgewichtsraten dafür, daß sich das System immer nahe am thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

$$\frac{\partial [\text{HCO}_3^-]}{\partial t} = \frac{\partial \left( D_{\text{HCO}_3^-} \frac{\partial [\text{HCO}_3^-]}{\partial x} \right)}{\partial x} - \frac{\partial u [\text{HCO}_3^-]}{\partial x} + R_{\Delta\text{HCO}_3} + \sum R_i \quad (3.140)$$

In dem Ausdruck  $\sum R_i$  wurden alle anderen Raten zusammengefaßt. Analoge Gleichungen wurden für die anderen Karbonatspezies  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  formuliert.

Die direkte Verwendung der einzelnen Spezieskonzentrationen der thermodynamischen Berechnungen in den Differentialgleichungen, also ohne Formulierung der Raten in Gleichung 3.139, hat zu großen numerischen Problemen geführt. Diese Probleme äußerten sich in so kleinen Zeitschritten, daß eine sinnvolle Simulation nicht möglich war. Eine Ursache für diese numerischen Instabilitäten ist in der hohe Reaktionsgeschwindigkeit der thermodynamischen Prozesse begründet. Kleinste Konzentrationsänderungen der Summenspezies TCO<sub>2</sub> und TA können das thermodynamische Gleichgewicht in nicht unerheblicher Weise verschieben, was zu starken Konzentrationsunterschieden der entsprechenden Spezies, insbesondere  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ , führen kann. Aus Abbildung 3.6 wird deutlich, daß sich die Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CO}_3^{2-}$  leicht verdoppeln können, wenn durch Reaktionen das chemische Gleichgewicht geringfügig verschoben wird. Die Verwendung der Gleichgewichtsraten dämpfen das System, so das eine Lösung der Differentialgleichungen möglich ist.

### 3.7 Zeitabhängige frühdiagenetische Transport-Reaktionsgleichungen

Nachdem die physikalischen Prozesse sowie die biogeochemischen Reaktionen und die daraus resultierenden Raten der mit dem Modell beschriebenen Spezies bereits dargestellt wurden, erfolgt in diesem Kapitel die Kombination der einzelnen Teilprozesse zu den vollständigen diagenetischen Transport-Reaktionsgleichungen (Berner, 1980). Da die Gleichungen für alle Spezies dem selben Schema folgen, werden die einzelnen Reaktionsterme zunächst allgemein beschrieben. Auf Besonderheiten einzelner Spezies wird bei der Formulierung der entsprechenden Gleichung separat eingegangen.

In den folgenden Transport- Reaktionsgleichungen für die einzelnen Spezies beschreibt jeweils der Term auf der linken Seite die zeitliche Änderung der Konzentration. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt den diffusiven Transport der Spezies im Sediment bzw. im Porenwasser. Die numerische Beschreibung der Diffusion erfolgt nach dem 2. Fick'schen Gesetz, wobei der molekulare Diffusionskoeffizient (z.B.  $D_{\text{O}_2}$ ) in Abhängigkeit vom Druck, der Salinität und der Temperatur berechnet wird. Eine ausführliche Auflistung der molekularen Diffusionskoeffizienten verschiedenster Quellen ist in Boudreau (1997) zu finden. Bei den Feststoffen wird ebenfalls ein diffusiver Ansatz verwendet, um die von der benthischen Fauna hervorgerufene Stoffumlagerung zu parametrisieren (siehe Kapitel 3.3.4).

Der zweite Term der Diagenesegleichungen, der im Porenwasser gelösten Spezies, beschreibt den durch Advektion hervorgerufenen Transport (siehe Kapitel 3.3.4) durch z.B. Kompaktionsströmungen. Die durch Druckunterschiede induzierten Porenwasserströmungen, z.B. von Wellen oder starken Bodenwasserströmungen, werden bisher vernachlässigt.

Bei den Feststoffen findet ein advektiver Transport durch das Aufwachsen des Sedimentes in einem bewegten Koordinatensystem statt. Da sich die Sediment-Wasser-Grenzfläche immer am oberen Rand der ersten Schicht befindet, wird das Aufwachsen des Sedimentes durch die Sedimentation durch eine Verschiebung des Modellgitters simuliert. Generell ist der advektive Transport im Sediment um einige Größenordnungen kleiner als die Diffusion und spielt daher bei den hier betrachteten Prozessen eher eine untergeordnete Rolle.

Als nächster Prozeßterm in den Transport-Reaktionsgleichungen der gelösten Stoffe tritt die Parametrisierung der Bioirrigation auf (siehe Kapitel 3.3.4). Dabei wird *non-local* Porenwasser mit der Oberflächenkonzentration (Index 0) in die tiefer im Sediment liegenden Schichten transportiert. Der Proportionalitätsfaktor bestimmt die Stärke des Transports in Abhängigkeit von der Tiefe.

Die letzten Terme beschreiben die biogeochemischen Reaktionen, an denen die betrachteten Spezies beteiligt sind. Diese Reaktionen werden durch die in Kapitel 3.4.2, 3.4.4 und 3.4.6 beschriebenen Raten ausgedrückt.

Der Differentialgleichungslöser VODE (Brown et al., 1989) berechnet aus den zeitlichen Änderungen die neuen Konzentrationen in jeder Modellschicht nach dem aktuellen Zeitschritt. Eine detaillierte mathematische Beschreibung der von VODE verwendeten Verfahren (*Backward Differentiation Formula* (BDF), *Adams-Moulton method*) ist in Byrne und Hindmarsh (1975) zu finden. Die Methode, die in diesem Differentialgleichungslöser verwendet wird, hat sich als besonders effizient herausgestellt, da er in der Lage ist, den Zeitschritt entsprechend der zeitlichen Konzentrationsänderungen anzupassen und damit auch *steady state* Simulationen mit akzeptablem Rechenaufwand durchzuführen.

Sauerstoff (gelöst):

$$\begin{aligned} \frac{\partial [O_2]}{\partial t} = & \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{O_2}}{\theta^2} \frac{\partial [O_2]}{\partial x} - \varphi u [O_2] \right) + \alpha \left( [O_2]_0 - [O_2] \right) \\ & - \frac{\varphi_s (A + 2B) R_G}{\varphi A} R_{O_2} - R_{FeOX} - R_{MnOX} - 2R_{SOX} - 2R_{NH_4OX} - 2R_{CH_4OX} \\ & + \frac{\varphi_s}{\varphi} \left( -2R_{FeSOX} - R_{Fe(II)OX} \right) \end{aligned} \quad (3.141)$$

Nitrat (gelöst):

$$\begin{aligned} \frac{\partial [NO_3^-]}{\partial t} = & \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{NO_3^-}}{\theta^2} \frac{\partial [NO_3^-]}{\partial x} - \varphi u [NO_3^-] \right) + \alpha \left( [NO_3^-]_0 - [NO_3^-] \right) \\ & + \frac{\varphi_s R_G}{\varphi A} \left( - \left( \frac{4A + 3B}{5} \right) R_{NO_3^-} + (B) R_{O_2} \right) + R_{NH_4OX} - R_{NO_3TS} - 2R_{MnNO_3} - 2 \frac{\varphi}{\varphi_s} R_{Fe(II)NO_3} \end{aligned} \quad (3.142)$$

Mangandioxid (partikulär):

$$\begin{aligned} \frac{\partial [MnO_2]}{\partial t} = & \frac{1}{\varphi_s} \frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi_s D_B \frac{\partial [MnO_2]}{\partial x} - \varphi_s \omega [MnO_2] \right) \\ & - 2R_G R_{MnO_2} + \frac{\varphi}{\varphi_s} \left( 2R_{MnOX} + 5R_{MnNO_3} \right) - R_{MnFe} - R_{MnO_2TS} - 4R_{FeSMn_4} \end{aligned} \quad (3.143)$$

Eisen(III) (partikulär):

$$\begin{aligned} \frac{\partial [Fe(OH)_3]}{\partial t} = & \frac{1}{\varphi_s} \frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi_s D_B \frac{\partial [Fe(OH)_3]}{\partial x} - \varphi_s \omega [Fe(OH)_3] \right) \\ & - 4R_G R_{FeOH} + \frac{\varphi}{\varphi_s} 4R_{FeOX} + 2R_{MnFe} - 2R_{TSFe_3} - 2R_{FeSFe_3} \end{aligned} \quad (3.144)$$

Sulfat (gelöst):

$$\begin{aligned} \frac{\partial [SO_4^{2-}]}{\partial t} = & \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{SO_4^{2-}}}{\theta^2} \frac{\partial [SO_4^{2-}]}{\partial x} - \varphi u [SO_4^{2-}] \right) + \alpha \left( [SO_4^{2-}]_0 - [SO_4^{2-}] \right) \\ & - \frac{\varphi_s}{\varphi} \frac{1}{2} R_G R_{SO_4} + R_{SOX} + \frac{\varphi_s}{\varphi} \left( R_{FeSMn_4} + R_{FeSOX} \right) - R_{CH_4SO_4} + R_{NO_3TS} \end{aligned} \quad (3.145)$$

Beim Transport von Phosphat und Ammonium wird aufgrund der Adsorptionseigenschaften dieser Spezies eine Kombination aus Porenwasser und Feststofftransport verwendet (Boudreau, 1996b). Allerdings ist der Prozeß der Adsorption und Desorption im Modell nicht explizit formuliert, sondern die jeweiligen Anteile der Festphase und der im Porenwasser gelösten Phase werden vor Beginn der Simulation anhand von Daten festgelegt und lediglich getrennt transportiert. Auf die Reaktivität hat die adsorbierte Phase bei dieser Formulierung keinen Einfluß. Bei Berechnung der Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser allerdings muß der adsorbierte Anteil von der Gesamtkonzentration abgezogen werden.

Gesamtphosphat (TPO4), (Summe aus gelöstem und am Feststoff assoziierten Anteil):

$$\begin{aligned} \frac{\partial [TPO4]}{\partial t} &= \frac{1}{\varphi_p} \frac{\partial}{\partial x} \left( \left( \frac{\varphi D_{TPO4}}{\theta^2} + \varphi_s D_B K_{PA} \right) \frac{\partial [TPO4]}{\partial x} - (\varphi u + \varphi_s \omega K_{PA}) [TPO4] \right) \\ &+ \frac{\varphi}{\varphi_p} \alpha ([TPO4]_0 - [TPO4]) \\ &+ \frac{\varphi_s}{\varphi_p} \frac{C}{A} R_G (R_{O_2} + R_{NO_3} + R_{MnO_2} + R_{FeOH} + R_{SO_4} + R_{CH_4}) - \frac{\varphi_s}{\varphi_p} R_{PO_4PPT} \end{aligned} \quad (3.146)$$

mit:  $\varphi_p = \varphi + \varphi_s * K_{APO4}$

Gesamtammonium (TNH4), (Summe aus gelöstem und am Feststoff assoziierten Anteil):

$$\begin{aligned} \frac{\partial [TNH4]}{\partial t} &= \frac{1}{\varphi_N} \frac{\partial}{\partial x} \left( \left( \frac{\varphi D_{TNH4}}{\theta^2} + \varphi_s D_B K_{NA} \right) \frac{\partial [TNH4]}{\partial x} - (\varphi u + \varphi_s \omega K_{NA}) [TNH4] \right) \\ &+ \frac{\varphi}{\varphi_N} \alpha ([TNH4]_0 - [TNH4]) + \frac{\varphi_s}{\varphi_N} \frac{B}{A} R_G (+ R_{MnO_2} + R_{FeOH} + R_{SO_4} + R_{CH_4}) \\ &+ \frac{\varphi}{\varphi_N} (- R_{NH_4Ox} + R_{NO_3TS}) \end{aligned} \quad (3.147)$$

mit:  $\varphi_N = \varphi + \varphi_s * K_{ANH_4}$

Mangan(II) (gelöst):

$$\begin{aligned} \frac{\partial [Mn^{2+}]}{\partial t} &= \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{Mn^{2+}}}{\theta^2} \frac{\partial [Mn^{2+}]}{\partial x} - \varphi u [Mn^{2+}] \right) + \alpha ([Mn^{2+}]_0 - [Mn^{2+}]) \\ &+ \frac{\varphi_s}{\varphi} 2R_G R_{MnO_2} + \frac{\varphi_s}{\varphi} (R_{MnFe} + R_{MnO_2TS} + 4R_{FeSMn_4}) - 2R_{MnOX} - 5R_{MnNO_3} \\ &+ x_{Mn} \left( \frac{\varphi_s}{\varphi} R_{MnDIS} - R_{MnPPT} \right) \end{aligned} \quad (3.148)$$

Eisen(II) (gelöst):

$$\begin{aligned} \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial t} &= \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{Fe^{2+}}}{\theta^2} \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial x} - \varphi u [Fe^{2+}] \right) + \alpha ([Fe^{2+}]_0 - [Fe^{2+}]) \\ &+ \frac{\varphi_s}{\varphi} 4R_G R_{FeOH} - 4R_{FeOX} \\ &+ \frac{\varphi_s}{\varphi} (- R_{FeSppt} - 2R_{MnFe} + 2R_{TSFe3} + 3R_{FeSF_3} + R_{FeSMn_4} + R_{FeSOX}) \\ &+ x_{Fe} \left( \frac{\varphi_s}{\varphi} R_{FeDIS} - R_{FePPT} \right) \end{aligned} \quad (3.149)$$

Eisensulfid (partikulär):

$$\frac{\partial [FeS]}{\partial t} = \frac{1}{\varphi_s} \frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi_s D_B \frac{\partial [FeS]}{\partial x} - \varphi_s \omega [FeS] \right) \quad (3.150)$$

$$+ R_{FeSppt} - R_{FeSFe_3} - R_{FeSMn_4} - R_{FeSOX} - R_{pyrite}$$

Methan (gelöst):

$$\frac{\partial [CH_4]}{\partial t} = \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{CH_4}}{\theta^2} \frac{\partial [CH_4]}{\partial x} - \varphi u [CH_4] \right) + \alpha ([CH_4]_0 - [CH_4]) \quad (3.151)$$

$$+ \frac{\varphi_s}{\varphi} \frac{1}{2} R_G R_{CH_4} - R_{CH_4Ox} - R_{CH_4SO_4}$$

Kalzium (gelöst):

$$\frac{\partial [Ca^{2+}]}{\partial t} = \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{Ca^{2+}}}{\theta^2} \frac{\partial [Ca^{2+}]}{\partial x} - \varphi u [Ca^{2+}] \right) + \alpha ([Ca^{2+}]_0 - [Ca^{2+}]) \quad (3.152)$$

$$+ \frac{\varphi_s}{\varphi} R_{CalDIS} - R_{CalPPT} + (1 - x_{Mn}) \left( \frac{\varphi_s}{\varphi} R_{MnDIS} - R_{MnPPT} \right) + (1 - x_{Fe}) \left( \frac{\varphi_s}{\varphi} R_{FeDIS} - R_{FePPT} \right)$$

Organisches Material in drei Fraktionen unterschiedlicher Reaktivität (partikulär):

$$\frac{\partial [G_i]}{\partial t} = \frac{1}{\varphi_s} \frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi_s D_B \frac{\partial [G_i]}{\partial x} - \varphi_s \omega [G_i] \right) - k_{G_i} [G_i] M_{OX} \quad ; i = 1,3 \quad (3.153)$$

Eisen(II) in zwei Fraktionen mit unterschiedlicher Reaktivität nach (Haeckel, 1999) (partikulär):

$$\frac{\partial [Fe_i]}{\partial t} = \frac{1}{\varphi_s} \frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi_s D_B \frac{\partial [Fe_i]}{\partial x} - \varphi_s \omega [Fe_i] \right) - 4R_{Fe_iOx} - 10R_{Fe_iNO_3} \quad ; i = 1,2 \quad (3.154)$$

Kalziumkarbonat (partikulär):

$$\frac{\partial [CaCO_3]}{\partial t} = \frac{1}{\varphi_s} \frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi_s D_B \frac{\partial [CaCO_3]}{\partial x} - \varphi_s \omega [CaCO_3] \right) - R_{CalDIS} + \frac{\varphi}{\varphi_s} R_{CalPPT} \quad (3.155)$$

Excess 210-Blei (partikulär):

$$\frac{\partial [^{210}Pb]}{\partial t} = \frac{1}{\varphi_s} \frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi_s D_B \frac{\partial [^{210}Pb]}{\partial x} - \varphi_s \omega [^{210}Pb] \right) - k_{Pb} [^{210}Pb] \quad (3.156)$$

Vulkanische Asche (partikulär), kann u.a. zur Abschätzung der Feststofftransportprozesse verwendet werden, da sie als konservative Substanz im Modell keinen Reaktionen unterliegt:

$$\frac{\partial [Ash]}{\partial t} = \frac{1}{\varphi_s} \frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi_s D_B \frac{\partial [Ash]}{\partial x} - \varphi_s \omega [Ash] \right) \quad (3.157)$$

Mangankarbonat (partikulär) nach Van Cappellen und Wang (1996) mit frei wählbaren variablen Anteilen von  $Ca^{2+}$  ( $1-x_{Mn}$ ) und  $Mn^{2+}$  ( $x_{Mn}$ ), entsprechend der Messungen des speziellen Sediments:

$$\frac{\partial [Ca_{1-x_{Mn}} Mn_{x_{Mn}} CO_3]}{\partial t} = \frac{1}{\varphi_s} \frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi_s D_B \frac{\partial [Ca_{1-x_{Mn}} Mn_{x_{Mn}} CO_3]}{\partial x} - \varphi_s \omega [Ca_{1-x_{Mn}} Mn_{x_{Mn}} CO_3] \right) \quad (3.158)$$

$$- R_{MnDIS} + \frac{\varphi}{\varphi_s} R_{MnPPT}$$

Eisenkarbonat (partikulär) nach Van Cappellen und Wang (1996) mit ebenfalls frei wählbaren variablen Anteilen von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$ :

$$\frac{\partial [\text{Ca}_{1-x_{\text{Fe}}} \text{Fe}_{x_{\text{Fe}}} \text{CO}_3]}{\partial t} = \frac{1}{\varphi_s} \frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi_s D_B \frac{\partial [\text{Ca}_{1-x_{\text{Fe}}} \text{Fe}_{x_{\text{Fe}}} \text{CO}_3]}{\partial x} - \varphi_s \omega [\text{Ca}_{1-x_{\text{Fe}}} \text{Fe}_{x_{\text{Fe}}} \text{CO}_3] \right) \quad (3.159)$$

$$- R_{\text{FeDIS}} + \frac{\varphi}{\varphi_s} R_{\text{FePPT}}$$

Gesamtborat (TBOH4) (gelöst), Borat unterliegt im Modell keinen kinetisch kontrollierten chemischen Reaktionen. Es besitzt aber durch seine hohe Konzentration im Meerwasser eine hohe Pufferkapazität, die bei der Gleichgewichtsberechnung berücksichtigt werden muß. Die Berücksichtigung der Molfraktionen der individuellen Spezies in Bezug auf die Gesamtkonzentration von Borat zur Parametrisierung der Transportprozesse erfolgt mit Hilfe der Faktoren  $f_{\text{B(OH)}_3}$  und  $f_{\text{B(OH)}_4^-}$  (siehe Kapitel 3.6):

$$\begin{aligned} \frac{\partial [\text{TBOH4}]}{\partial t} &= \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{\text{B(OH)}_3} f_{\text{B(OH)}_3}}{\theta^2} \frac{\partial [\text{TBOH4}]}{\partial x} - f_{\text{B(OH)}_3} \varphi \mu [\text{TBOH4}] \right) + \\ &\frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{\text{B(OH)}_4^-} f_{\text{B(OH)}_4^-}}{\theta^2} \frac{\partial [\text{TBOH4}]}{\partial x} - f_{\text{B(OH)}_4^-} \varphi \mu [\text{TBOH4}] \right) + \\ &\alpha([\text{TBOH4}]_0 - [\text{TBOH4}]) \end{aligned} \quad (3.160)$$

Gesamtsulfid (gelöst), die Berücksichtigung der Molfraktionen der individuellen Spezies in Bezug auf die Gesamtkonzentration von Sulfid erfolgt mit Hilfe der Faktoren  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  und  $f_{\text{HS}^-}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial [\text{TH}_2\text{S}]}{\partial t} &= \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{\text{H}_2\text{S}} f_{\text{H}_2\text{S}}}{\theta^2} \frac{\partial [\text{TH}_2\text{S}]}{\partial x} - f_{\text{H}_2\text{S}} \varphi \mu [\text{TH}_2\text{S}] \right) + \\ &\frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{\text{HS}^-} f_{\text{HS}^-}}{\theta^2} \frac{\partial [\text{TH}_2\text{S}]}{\partial x} - f_{\text{HS}^-} \varphi \mu [\text{TH}_2\text{S}] \right) + \\ &\alpha([\text{TH}_2\text{S}]_0 - [\text{TH}_2\text{S}]) + \\ &\frac{\varphi_s}{\varphi} \frac{1}{2} R_G R_{\text{SO}_4} - R_{\text{SOX}} + R_{\text{CH}_4\text{SO}_4} - R_{\text{NO}_3\text{TS}} + \\ &\frac{\varphi_s}{\varphi} (-R_{\text{FeSppt}} - R_{\text{MnO}_2\text{TS}} - R_{\text{TSFe}_3}) \end{aligned} \quad (3.161)$$

Die Verwendung der Transport-Reaktionsgleichungen ist, für die folgenden Spezies, abhängig von dem verwendeten Gleichgewichtsmodul. Wird das *Advancement*-Modul verwendet, so werden die Transportreaktionsgleichungen von  $\text{CO}_2$  (3.162),  $\text{HCO}_3^-$  (3.163) und  $\text{CO}_3^{2-}$  (3.164) benutzt. Die Raten  $R_{\Delta\text{CO}_2}$ ,  $R_{\Delta\text{HCO}_3}$  und  $R_{\Delta\text{CO}_3}$ , die in Kapitel 3.6 definiert wurden, beschreiben die Korrekturen, die nötig sind, um die entsprechenden Spezieskonzentrationen in einem thermodynamischen Gleichgewicht zu halten. Alternativ zu den drei diagenetischen Gleichungen für  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ , wird bei Verwendung der Gleichgewichtsberechnung über die Erhaltung der Ladung nur die Transportreaktionsgleichung von  $\text{TCO}_2$  (3.166) und bei Verwendung der Gleichgewichtsberechnung über die Alkalinitäts-erhaltung, die Transportreaktionsgleichungen von  $\text{TCO}_2$  (3.166) und TA (3.165) benutzt. Hier spiegeln sich die unterschiedlichen Ansätze in der Beschreibung der Transporte der Spezies wider, die sowohl kinetischen als auch thermodynamisch kontrollierten Prozessen unterliegen.



Kohlendioxid (gelöst):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial[CO_2]}{\partial t} &= \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{CO_2}}{\theta^2} \frac{\partial[CO_2]}{\partial x} - \varphi u[CO_2] \right) + \alpha([CO_2]_0 - [CO_2]) \\
&+ \frac{\varphi_s}{\varphi} \frac{1}{A} R_G \left( \begin{aligned} &+ R_{O_2}(A+B+2C) + R_{NO_3} \left( \frac{A-3B+10C}{5} \right) - R_{MnO_2}(3A+B-2C) \\ &- R_{FeOH}(7A+B-2C) + R_{SO_4} \left( \frac{1}{2} A - B + 2C \right) + R_{CH_4} \left( \frac{1}{2} A - B + 2C \right) \end{aligned} \right) \\
&+ \frac{\varphi_s}{\varphi} \left( \begin{aligned} &R_{FeSppt} + 2R_{MnFe} - 3R_{MnO_2TS} - 5R_{TSFe_3} - 6R_{FeSFe_3} - 8R_{FeSMn_4} \\ &- 4R_{Fe(II)OX} - 12R_{Fe(II)NO_3} - R_{CalDIS} - R_{MnDIS} - R_{FeDIS} \end{aligned} \right) \\
&+ R_{CalPPT} + R_{MnPPT} + R_{FePPT} + 8R_{FeOX} + 4R_{MnOX} + R_{SOX} + 2R_{NH_4OX} + R_{CH_4OX} \\
&+ 8R_{MnNO_3} - R_{NO_3TS} + R_{\Delta CO_2}
\end{aligned} \tag{3.162}$$

Hydrogencarbonat (gelöst):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial[HCO_3^-]}{\partial t} &= \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{HCO_3^-}}{\theta^2} \frac{\partial[HCO_3^-]}{\partial x} - \varphi u[HCO_3^-] \right) + \alpha([HCO_3^-]_0 - [HCO_3^-]) \\
&+ \frac{\varphi_s}{\varphi} \frac{1}{A} R_G \left( \begin{aligned} &- R_{O_2}(B+2C) + R_{NO_3} \left( \frac{4A+3B-10C}{5} \right) + R_{MnO_2}(4A+B-2C) \\ &+ R_{FeOH}(8A+B-2C) + R_{SO_4} \left( \frac{1}{2} A + B - 2C \right) + R_{CH_4}(B-2C) \end{aligned} \right) \\
&+ \frac{\varphi_s}{\varphi} \left( \begin{aligned} &- 2R_{MnFe} + 3R_{MnO_2TS} + 5R_{TSFe_3} + 4R_{Fe(II)OX} + 12R_{Fe(II)NO_3} - R_{FeSppt} \\ &+ 6R_{FeSFe_3} + 8R_{FeSMn_4} + 2R_{CalDIS} + 2R_{MnDIS} + 2R_{FeDIS} \end{aligned} \right) \\
&- 8R_{FeOX} - 4R_{MnOX} - R_{SOX} - 2R_{NH_4OX} + R_{CH_4SO_4} - 8R_{MnNO_3} + R_{NO_3TS} \\
&- 2R_{CalPPT} - 2R_{MnPPT} - 2R_{FePPT} + R_{\Delta HCO_3}
\end{aligned} \tag{3.163}$$

Bikarbonat (gelöst):

$$\frac{\partial[CO_3^{2-}]}{\partial t} = \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{CO_3^{2-}}}{\theta^2} \frac{\partial[CO_3^{2-}]}{\partial x} - \varphi u[CO_3^{2-}] \right) + \alpha([CO_3^{2-}]_0 - [CO_3^{2-}]) + R_{\Delta CO_3} \tag{3.164}$$

Alkalinität (gelöst) unter Verwendung der Faktoren  $f_{\text{HCO}_3^-}$ ,  $f_{\text{CO}_3^{2-}}$ ,  $f_{\text{HS}^-}$  und  $f_{\text{B(OH)}_4^-}$ , die dem Molenbruch der individuellen Spezies in Bezug auf die Alkalinitätskonzentration ( $f_{\text{HCO}_3^-} + 2 \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} + f_{\text{HS}^-} + f_{\text{B(OH)}_4^-} = 1$ ) entsprechen:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial [TA]}{\partial t} = & \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{\text{HCO}_3^-} f_{\text{HCO}_3^-}}{\theta^2} \frac{\partial [TA]}{\partial x} - f_{\text{HCO}_3^-} \varphi u [TA] + \frac{\varphi D_{\text{CO}_3^{2-}} f_{\text{CO}_3^{2-}}}{\theta^2} \frac{\partial [TA]}{\partial x} - f_{\text{CO}_3^{2-}} \varphi u [TA] + \right. \\
& \left. \frac{\varphi D_{\text{HS}^-} f_{\text{HS}^-}}{\theta^2} \frac{\partial [TA]}{\partial x} - f_{\text{HS}^-} \varphi u [TA] + \frac{\varphi D_{\text{B(OH)}_4^-} f_{\text{B(OH)}_4^-}}{\theta^2} \frac{\partial [TA]}{\partial x} - f_{\text{B(OH)}_4^-} \varphi u [TA] \right) \\
& + \alpha ([TA]_0 - [TA]) \\
& + \frac{\varphi_s}{\varphi} \frac{1}{A} R_G \left( -R_{\text{O}_2} (B + 2C) + R_{\text{NO}_3} \left( \frac{4A + 3B - 10C}{5} \right) + R_{\text{MnO}_2} (4A + B - 2C) \right. \\
& \left. + R_{\text{FeOH}} (8A + B - 2C) + R_{\text{SO}_4} \left( \frac{1}{2} A + B - 2C \right) + R_{\text{CH}_4} (B - 2C) \right) \\
& + \frac{\varphi_s}{\varphi} \left( -2R_{\text{MnFe}} + 3R_{\text{MnO}_2\text{TS}} + 5R_{\text{TSFe}_3} + 4R_{\text{Fe(II)OX}} + 12R_{\text{Fe(II)NO}_3} - R_{\text{FeSppt}} + 6R_{\text{FeSFe}_3} \right) \\
& \left. + 8R_{\text{FeSMn}_4} + 2R_{\text{CalDIS}} + 2R_{\text{MnDIS}} + 2R_{\text{FeDIS}} \frac{1}{2} R_G \cdot R_{\text{SO}_4} \right) \\
& - 8R_{\text{FeOX}} - 4R_{\text{MnOX}} - R_{\text{SOX}} - 2R_{\text{NH}_4\text{OX}} + R_{\text{CH}_4\text{SO}_4} - 8R_{\text{MnNO}_3} + R_{\text{NO}_3\text{TS}} - R_{\text{SOX}} + R_{\text{CH}_4\text{SO}_4} \\
& - R_{\text{NO}_3\text{TS}} - R_{\text{FeSppt}} - R_{\text{MnO}_2\text{TS}} - R_{\text{TSFe}_3} - 2R_{\text{CalPPT}} - 2R_{\text{MnPPT}} - 2R_{\text{FePPT}} \tag{3.165}
\end{aligned}$$

Gesamtkohlenstoff (gelöst) unter Verwendung der Faktoren  $f_{\text{HCO}_3^-}$ ,  $f_{\text{CO}_3^{2-}}$  und  $f_{\text{CO}_2}$  die dem Molenbruch der individuellen Spezies in Bezug auf die Konzentration von  $\text{TCO}_2$  ( $f_{\text{HCO}_3^-} + f_{\text{CO}_3^{2-}} + f_{\text{CO}_2} = 1$ ) entsprechen:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial [\text{TCO}_2]}{\partial t} = & \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{\text{HCO}_3^-} f_{\text{HCO}_3^-}}{\theta^2} \frac{\partial [\text{TCO}_2]}{\partial x} - f_{\text{HCO}_3^-} \varphi u [\text{TCO}_2] \right) \\
& + \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{\text{CO}_3^{2-}} f_{\text{CO}_3^{2-}}}{\theta^2} \frac{\partial [\text{TCO}_2]}{\partial x} - f_{\text{CO}_3^{2-}} \varphi u [\text{TCO}_2] \right) \\
& + \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}}{\theta^2} \frac{\partial [\text{TCO}_2]}{\partial x} - f_{\text{CO}_2} \varphi u [\text{TCO}_2] \right) + \alpha ([\text{TCO}_2]_0 - [\text{TCO}_2]) \tag{3.166} \\
& + \frac{\varphi_s}{\varphi} R_G \left( R_{\text{O}_2} + R_{\text{NO}_3} + R_{\text{MnO}_2} + R_{\text{FeOH}} + R_{\text{SO}_4} \right) \\
& \left. + \frac{1}{2} R_{\text{CH}_4} + R_{\text{CalDIS}} + R_{\text{MnDIS}} + R_{\text{FeDIS}} \right) \\
& + R_{\text{CH}_4\text{OX}} + R_{\text{CH}_4\text{SO}_4} - R_{\text{CalPPT}} - R_{\text{MnPPT}} - R_{\text{FePPT}}
\end{aligned}$$

Die folgenden Transportgleichungen für die einzelnen Borat- und Sulfatspezies sind in das Modell implementiert und können in dem Fall, daß der Einzeltransport dieser Spezies für eine verbesserte Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts notwendig ist, aktiviert werden.

Schwefelwasserstoff (gelöst):

$$\frac{\partial [H_2S]}{\partial t} = \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{H_2S}}{\theta^2} \frac{\partial [H_2S]}{\partial x} - \varphi u [H_2S] \right) + \alpha ([H_2S]_0 - [H_2S]) + R_{\Delta H_2S} \tag{3.167}$$

Sulfid (gelöst):

$$\begin{aligned} \frac{\partial [HS^-]}{\partial t} &= \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{HS^-}}{\theta^2} \frac{\partial [HS^-]}{\partial x} - \varphi u [HS^-] \right) + \alpha \left( [HS^-]_0 - [HS^-] \right) \\ &\quad + \frac{\varphi_s}{\varphi} \frac{1}{2} R_G R_{SO_4} - R_{SOX} + R_{CH_4SO_4} - R_{NO_3TS} + \\ &\quad + \frac{\varphi_s}{\varphi} \left( -R_{FeSpppt} - R_{MnO_2TS} - R_{TSFe3} \right) + R_{\Delta HS^-} \end{aligned} \quad (3.168)$$

Borsäure (gelöst):

$$\begin{aligned} \frac{\partial [B(OH)_3]}{\partial t} &= \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{B(OH)_3}}{\theta^2} \frac{\partial [B(OH)_3]}{\partial x} - \varphi u [B(OH)_3] \right) + \\ &\quad + \alpha \left( [B(OH)_3]_0 - [B(OH)_3] \right) + R_{\Delta B(OH)_3} \end{aligned} \quad (3.169)$$

Borat (gelöst):

$$\begin{aligned} \frac{\partial [B(OH)_4^-]}{\partial t} &= \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\varphi D_{B(OH)_4^-}}{\theta^2} \frac{\partial [B(OH)_4^-]}{\partial x} - \varphi u [B(OH)_4^-] \right) + \\ &\quad + \alpha \left( [B(OH)_4^-]_0 - [B(OH)_4^-] \right) + R_{\Delta B(OH)_4^-} \end{aligned} \quad (3.170)$$

Mit Ausnahme der Substanzen  $N_2$ ,  $FeS_2$  und  $S^0$  gehen alle Abbauprodukte wieder in die entsprechenden Transport-Reaktionsgleichungen ein. Da es sich bei  $N_2$  und  $S^0$  um stabile Endprodukte der Frühdiagenese handelt, die in keiner diagenetischen Reaktion weiter umgesetzt werden, sondern lediglich noch im Porenwasser oder im Sediment transportiert werden, bringt eine weitere Verfolgung dieser Spezies keine weiteren Erkenntnisse und wurde daher weggelassen. Die weiteren Reaktionen von  $FeS_2$ , z.B. Oxidation, wurden im Modell vernachlässigt.

### 3.8 $^{210}Pb$ steady state Modell zur Bestimmung der Bioturbationskoeffizienten

Die Bestimmung des Bioturbationskoeffizienten ist für die Beschreibung der biogeochemischen Situation im Sediment einer Station von besonderer Wichtigkeit, da die Bioturbation bei geringen Sedimentationsraten der einzige wirkungsvolle Transportprozeß für Feststoffe im Oberflächensediment ist. Anhand der gemessenen Aktivitäten des natürlichen Tracers  $^{210}Pb$  kann der Bioturbationskoeffizient ( $D_B$ ) analytisch, unter der Annahme eines *steady state*, bestimmt werden (Smith et al., 1993). Aus der vereinfachten Bewegungsgleichung:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 = D_B \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC \quad (3.171)$$

ergibt sich die analytische Lösung unter den Randbedingungen  $C(x) = C_0$  bei  $x = 0$  und  $C \rightarrow C_\infty$  mit  $x \rightarrow \infty$  zu:

$$C(x) = (C_0 - C_\infty) e^{-x \sqrt{\frac{k}{D_B}}} + C_\infty \quad (3.172)$$

mit:  $C_0$  Konzentration von Überschuß- $^{210}Pb$  an der Oberfläche  
 $C_\infty$  Konzentration von  $^{210}Pb$  in großer Tiefe (am Profilende)  
 $k$  Geschwindigkeitskonstante für den radioaktiven Zerfall von  $^{210}Pb$  ( $0.0311 \text{ a}^{-1}$ )  
 $D_B$  Bioturbationskoeffizient.

Die Aktivitäten von  $excess-^{210}\text{Pb}$  im Sediment lassen sich aus der Differenz der gesamten  $^{210}\text{Pb}$  Aktivität und der Hintergrundstrahlung berechnen ( $excess-^{210}\text{Pb} = \text{gesamtes } ^{210}\text{Pb} - ^{210}\text{Pb}$  Hintergrundstrahlung). Die gemessenen Konzentrationen des  $excess-^{210}\text{Pb}$  können durch die analytische Funktion (3.172) mathematisch angepaßt werden. In die Formulierung dieser analytischen Funktion geht die Annahme eines *steady state* und die Annahme eines diffusionsanalogen Transportprozesses (Guinasso und Schink, 1975; Smith et al., 1993) ein. Vernachlässigt werden tiefenabhängige Porositäts- und Bioturbationskoeffizienten sowie die Advektion. Nach dem Anpassen der Gleichung 3.172 an die gemessenen Daten, läßt sich der über die Tiefe konstante Bioturbationskoeffizient berechnen.

Problematisch bei dieser Vorgehensweise ist, daß für gewöhnlich weder die Porosität noch die Bioturbation mit der Tiefe konstant sind. Die Annahme der vernachlässigbaren Advektion ist zumindest für die Tiefsee eine gute Näherung. In flachen Schelfmeeren oder vor Flußmündungen können nicht unbedeutende Sedimentationsraten auftreten, die zu weiteren Unsicherheiten oder Fehlern führen. Eine analytische Lösung, um den Bioturbationskoeffizienten unter Berücksichtigung der Sedimentationsrate zu berechnen, ist in DeMaster und Cochran (1982) zu finden. Eine Erweiterung der analytischen Lösung um eine sich linear tiefenabhängig ändernde Porosität (siehe z.B. Boudreau (1997)) verkompliziert die analytische Lösung schon beachtlich und ist dazu oft nur eine gute Approximation in den obersten Sedimentzentimetern, in denen der Profilverlauf der Porosität annähernd linear ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein vereinfachtes numerisches *steady state* Modell zur Beschreibung der Konzentrationsverteilung des gemessenen  $excess-^{210}\text{Pb}$  und damit zur Bestimmung des Bioturbationskoeffizienten entwickelt. Da bei der Simulation der  $^{210}\text{Pb}$ -Konzentration im Sediment ein *steady state* Ansatz durchaus geeignet ist, wurden die Bewegungsgleichungen des Modells entsprechend aufgestellt (Abbildung 3.7) Die numerische Lösung beinhaltet ebenso wie die analytische Lösung (3.172) einen diffusionsanalogen Transportprozeß. Zusätzlich gehen in die numerische Lösung die Sedimentationsgeschwindigkeit und die tiefenabhängigen Porositäts- und Bioturbationswerte, wie sie z.B. von Christensen (1982) vorgeschlagen wurde, ein. In der Arbeit von Mulsow et al. (1998) wurde der Einfluß der Porosität auf die Verteilung der  $^{210}\text{Pb}$ -Konzentrationen im Sediment an den dort untersuchten Stationen für nicht signifikant eingestuft. Bei den hier untersuchten Stationen im Arabischen Meer dagegen ist aber ein deutlicher Einfluß der Porosität auf die  $^{210}\text{Pb}$  Verteilung zu beobachten (siehe Kapitel 7.1), der entsprechend berücksichtigt werden muß.

	$\text{tmp}(i) = 2 \cdot D_B(i) \cdot \text{dpdx}(i) \cdot \sigma(i) / (\varphi_s(i) \cdot 2 \cdot \Delta x) - 2 \cdot \text{dbdx}(i) \cdot \sigma(i) / (2 \cdot \Delta x) + 2 \cdot D_B(i) / \Delta x^2 + \omega(i) / \Delta x + k_{pb}(i);$
	$[\text{Pb}(i)] = D_B(i) \cdot (-\text{dpdx}(i)) \cdot (1 - \sigma(i)) \cdot [\text{Pb}(i+1)] / (\varphi_s(i) \cdot (2 \cdot \Delta x) \cdot \text{tmp}(i)) - D_B(i) \cdot (-\text{dpdx}(i)) \cdot (1 + \sigma(i)) \cdot [\text{Pb}(i-1)] / (\varphi_s(i) \cdot (2 \cdot \Delta x) \cdot \text{tmp}(i))$
	$+ \text{dbdx}(i) \cdot (1 - \sigma(i)) \cdot [\text{Pb}(i+1)] / ((2 \cdot \Delta x) \cdot \text{tmp}(i)) - \text{dbdx}(i) \cdot (1 + \sigma(i)) \cdot [\text{Pb}(i-1)] / ((2 \cdot \Delta x) \cdot \text{tmp}(i))$
	$+ D_B(i) / (\Delta x^2 \cdot \text{tmp}(i)) \cdot ([\text{Pb}(i+1)] + [\text{Pb}(i-1)]) + \omega(i) / (\Delta x \cdot \text{tmp}(i)) \cdot [\text{Pb}(i-1)];$
mit:	$i$ : Laufindex über alle Schichten
	$\text{dpdx}$ : Ableitung der Porosität mit der Tiefe ( $\partial\varphi/\partial x$ )
	$\text{dbdx}$ : Ableitung des Bioturbationskoeffizienten mit der Tiefe ( $\partial D_B/\partial x$ )
	$\sigma$ : Berechnung des gewichteten Differenzschema nach Fiadeiro und Veronis (1997) Gleichung (3.11)
	$\varphi$ : Porosität des Sediments
	$\varphi_s$ : $1 - \varphi$
	$x$ : Zellenlänge
	$w$ : Vertikalgeschwindigkeit des Sediments durch Aufwachsen
	$k_{pb}$ : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Radioaktiven Zerfalls von $^{210}\text{Pb}$
	$[\text{Pb}(i)]$ : Konzentration von $^{210}\text{Pb}$

Abbildung 3.7: Iterationsloop zur Berechnung der  $excess-^{210}\text{Pb}$  Verteilung. Die Iteration über alle Sedimentschichten wird solange wiederholt, bis sich die Berechnung dem *steady state* Zustand angenähert hat.

Zur Formulierung der Transportprozesse, wurde die Zeitabhängigkeit aus der diskretisierten Transport-Reaktionsgleichung für  $excess-^{210}\text{Pb}$  (3.156) entfernt und anschließend wurde die Gleichung nach der unbekanntem Konzentration  $C(x)$  aufgelöst. Die resultierenden Gleichungen sind in Abbil-

dung 3.7 dargestellt. Der radioaktive Zerfall ist in dem Modell die einzige zu berücksichtigende Reaktion und läßt sich über die Halbwertszeit von  $^{210}\text{Pb}$  eindeutig bestimmen. Die Zerfallsrate von  $^{210}\text{Pb}$  geht über die Formulierung einer Rate in das Modell ein.

$$R_{pb} = k_{pb} [^{210}\text{Pb}] \quad (3.173)$$

Zur Bestimmung des Bioturbationskoeffizienten wird die gemessene Konzentration von *excess- $^{210}\text{Pb}$*  an der Oberfläche vorgegeben und der Bioturbationskoeffizient dann iterativ anhand des modellierten Tiefenprofils, unter Berücksichtigung der Abstandsquadrate, an die gemessenen Punkte der *excess- $^{210}\text{Pb}$*  Aktivitäten angepaßt. Zur Optimierung dieses Prozesses könnte noch ein Levenberg-Marquard-Verfahren (Press et al., 1992) in das Modell integriert werden, das die Abstandsquadrate zwischen den Meßwerten und der angepaßten Kurve selbständig minimiert. Zur Anpassung der fünf gemessenen Profile war die verwendete "Handmethode" allerdings ausreichend. Die Ergebnisse der Anpassung der analytischen Funktion (3.172) und die des  $^{210}\text{Pb}$  *steady state* Modells für die Stationen im Arabischen Meer sind in Kapitel 7.1 zusammengefaßt.

### 3.9 Steady state Modell zur Belegung der Anfangswerte

In Analogie zu dem  $^{210}\text{Pb}$  *steady state* Modell wurde ein *steady state* Modell entwickelt, das die Verteilung der sechs Elektronenakzeptoren und der drei Fraktionen des organischen Materials unter Verwendung der sechs primären Redoxreaktionen in einen *steady state* Zustand berechnet. Mit diesem Modell wird lediglich eine gute Belegung der Anfangswerte für das eigentliche Modell C. CANDI berechnet; es dient nur zur schnelleren Konvergenz des *non steady state* Modells.

Abbildung 3.8 zeigt die Konzentrationsverteilungen der drei Fraktionen des organischen Materials und der sechs Elektronenakzeptoren, berechnet mit dem *steady state* Modell (gestrichelte Linien) und mit dem kompletten Modell C. CANDI (durchgezogene Linien). Die vereinfachte *steady state* Simulation beschreibt die Konzentrationsverläufe von  $C_{\text{org}\#0}$ ,  $C_{\text{org}\#1}$  und Sauerstoff genau so, wie es das komplette Modell im *steady state* prognostiziert. Bei  $C_{\text{org}\#2}$  ist die Konzentration an der Oberfläche, die sich aufgrund der gewählten Flußrandbedingung dynamisch in Abhängigkeit des Flusses, der kinetischen Abbaukonstante, der Porosität, der Bioturbation u.v.a. einstellt, noch nicht völlig erreicht. Bei Nitrat, Mn(IV) und Fe(III) spielen die sekundären Redoxreaktionen eine wichtige Rolle, die Profilverläufe dieser Spezies werden aufgrund der Vereinfachungen nur annähernd wiedergegeben, allerdings stimmt der grobe Profilverlauf auch bei diesen Spezies mit dem zu erwartenden (siehe Abbildung 3.8) überein.

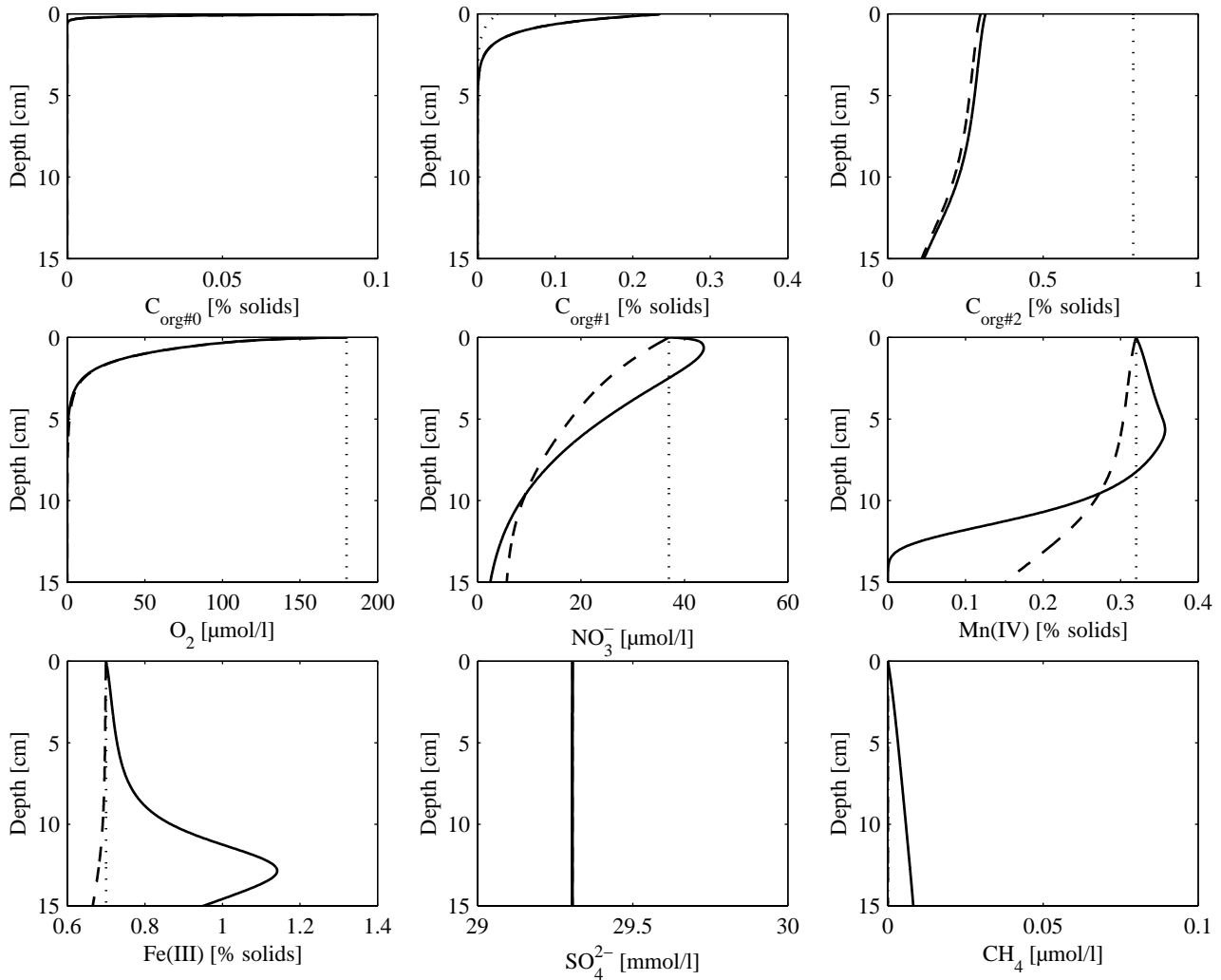


Abbildung 3.8: Vergleich der Konzentrationsverteilungen der drei Fraktionen des organischen Materials und der sechs Elektronenakzeptoren, berechnet mit dem *steady state* Modell unter Berücksichtigung der primären Redoxreaktionen (gestrichelte Linien) und mit dem kompletten Modell C. CANDI unter Berücksichtigung aller Reaktionen und Spezies (durchgezogene Linien). Zusätzlich wurde die ursprüngliche Belegung der Anfangswerte (Boudreau, 1996b) mit gepunkteten Linien eingezeichnet.

Wie in Abbildung 3.8 dargestellt ist, beschreibt dieses einfache *steady state* Modell die Ausgangssituation der neun behandelten Spezies, sehr gut und ist damit ein wichtiger Bestandteil des Gesamtmodells, um die Rechenzeit zu minimieren. Die Verwendung der so berechneten Profilverläufe als Anfangswerte für das eigentliche Modell reduziert die Simulationszeit in einen *steady state* Zustand beachtlich (Faktor 5-20). Tests mit analytischen Funktionen zur Beschreibung der Anfangswerte (z.B. aus Boudreau (1997)) waren nicht erfolgreich, da bei den analytischen Funktionen zu viele Vereinfachungen gemacht werden müssen. Die analytisch berechneten Konzentrationsprofile sind zu weit von der endgültigen *steady state* Situation entfernt, so daß sich die Rechenzeit mit dem Hauptmodell nicht gravierend verringerte.

## 4 Modellvalidation und Sensitivitätstests

Das in Kapitel 3 beschriebene Frühdiagenesemodell C. CANDI wird im Rahmen dieser Arbeit dazu verwendet, die geochemische Situation an den fünf Tiefseestationen des Arabischen Meeres (Abbildung 5.1) unter Verwendung der im BIGSET-Projekt gemessenen Daten zu beschreiben. Aufbauend auf die Beschreibung der vorgefundenen Situationen werden Flüsse berechnet und die zeitliche Änderung der Konzentrationen, hervorgerufen durch saisonale Einträge untersucht. In diesem Kapitel soll die Grundlage für diese Untersuchungen gelegt werden, indem zuerst die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten pH-Module miteinander verglichen werden. Anschließend wird, basierend auf *in situ* Messungen der Sauerstoffkonzentrationen und der pH-Werte von Hales et al. (1994), die Geschwindigkeitskonstante der Kalziumkarbonatlösung bestimmt. Weiterhin geben Variationen von unterschiedlichen Modellparametern einen Überblick darüber, bei welchen Parametern eine gute Messung vorliegen muß, um mit einem numerischen Modell realitätsnahe Ergebnisse zu produzieren. Ebenso wird untersucht, bei welchen Parametern eine gute Schätzung der Zahlenwerte oder Verwendung von Literaturdaten auch noch sinnvolle Modellergebnisse produzieren kann, da Variationen dieser Parameter keine großen Konsequenzen auf das endgültige Simulationsergebnis haben.

### 4.1 Vergleich der Verfahren zur pH-Berechnung

Ein Vergleich der drei unterschiedlichen Methoden den pH und die Verteilung der thermodynamisch kontrollierten Spezies zu berechnen, die in den Kapiteln 3.5.2 bis 3.5.4 vorgestellt wurden, ergab, daß die Methoden, die auf der Erhaltung der Alkalinität basieren und die *Advancement* Methode in geschlossenen Systemen identische Ergebnisse produzieren (Luff et al., 2000). Dazu wurden jeweils 5000 Berechnungen durchgeführt bei denen die Konzentrationen von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ , von einem Zufallszahlengenerator erzeugt wurden. Die vorgeschriebenen Konzentrationen variieren dabei zwischen  $10^{-4}$  und  $10^2$  mmol/l. Um die Methoden auch bei der pH-Berechnung in sulfidischen Umgebungen zu vergleichen, wurden die Berechnungen mit variablen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HS}^-$  Konzentrationen zwischen 0 und 10 mmol/l wiederholt. Abbildung 4.1 zeigt die mit Hilfe der *Advancement*-Methode berechneten resultierenden pH-Werte gegen das Verhältnis von TA zu  $\text{TCO}_2$ . Der Bereich von pH 4.7 bis pH 11 deckt alle in natürlichen Milieus vorkommenden pH-Werte ab.

Um die Ergebnisse des *Advancement* Ansatzes mit der Alkalinitätserhaltung zu vergleichen, wurden aus den vorgeschriebenen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  Werten mit denen der pH-Werte mit der *Advancement* Methode berechnet wurden, mit Hilfe der Gleichungen 3.87 und 3.88 auf Seite 35, TA und  $\text{TCO}_2$  berechnet. Mit diesen Werten wurde der pH erneut mit der Alkalinitätserhaltungsmethode berechnet. In Abbildung 4.2 sind die so berechneten pH-Werte der beiden Methoden ohne (links) und mit (rechts) Berücksichtigung der Sulfidspezies gegeneinander dargestellt. Wie aus Abbildung 4.2 deutlich wird, sind über den gesamten Bereich der berechneten pH-Werte die Ergebnisse identisch. Die beiden Methoden können aufgrund dieser Berechnungen in geschlossenen Systemen als äquivalent angesehen werden.

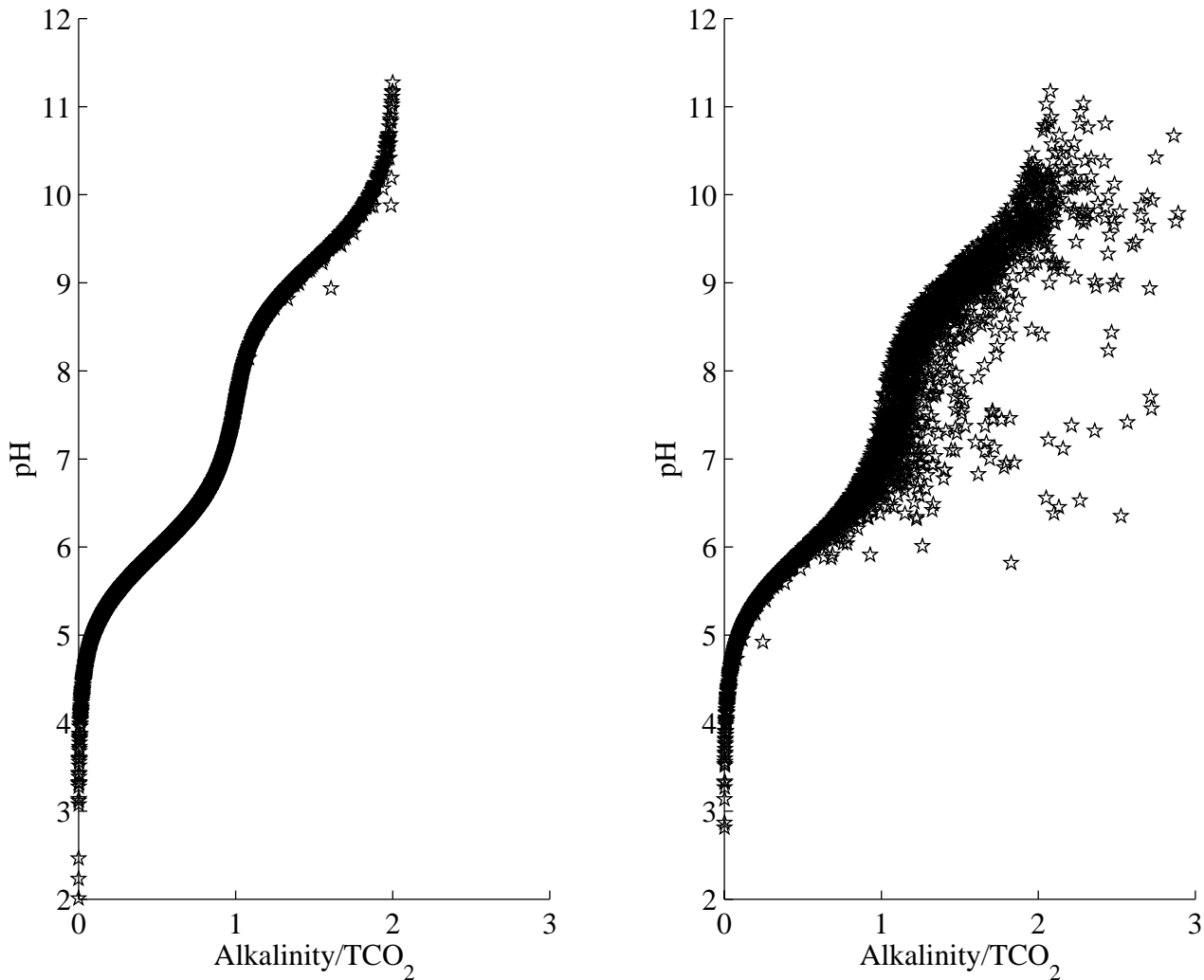


Abbildung 4.1: pH-Werte die sich bei unterschiedlichen TA zu TCO<sub>2</sub> Verhältnissen aus der Berechnung mit dem Advancement Verfahren ergeben. Links: Die Werte von CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> mit denen die pH-Werte berechnet wurden, wurden zwischen 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>2</sup> mmol/l mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators erzeugt. Rechts: zusätzlich wurden die Konzentration von H<sub>2</sub>S und HS<sup>-</sup> mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators zwischen 0 bis 10 mmol/l variiert. Insgesamt wurden jeweils 5000 Berechnungen durchgeführt.

Die Methode, die den pH-Wert über die Erhaltung der Ladungen berechnet, benötigt die Zusammensetzung (Salzgehalt) des Meerwassers, um die darin enthaltenen Ladungen bei der Berechnung zu berücksichtigen. Bei Berechnungen mit variierenden Salzgehalten stellte sich heraus, daß der pH-Wert, der mit dieser Methode berechnet wird, sehr stark vom Salzgehalt abhängt. So hat eine Verringerung des Salzgehaltes von PSU 35 auf 25 eine Reduzierung des pH-Wertes von mehr als einer pH-Einheit zur Folge. Diese starke Abhängigkeit des pH-Wertes vom Salzgehalt ist ein Artefakt aus dieser Methode, die nicht der Realität entspricht, ein entsprechende Änderung des Salzgehaltes sollte eine Änderung im pH-Wert von ca. 0.15 verursachen. Erwartungsgemäß unterscheidet sich daher der mit dieser Methode berechnete pH-Wert von dem, der mit den beiden anderen Methoden berechnet wurde. Bei konstantem Salzgehalt von 35.3 PSU werden auch mit dieser Methode identische pH-Werte berechnet. Diese starke Abhängigkeit vom Salzgehalt spricht gegen eine Verwendung dieser Methode in Schelfmeeren, in Tiefseeregionen stellt sie unter Umständen eine akzeptable Alternative dar.



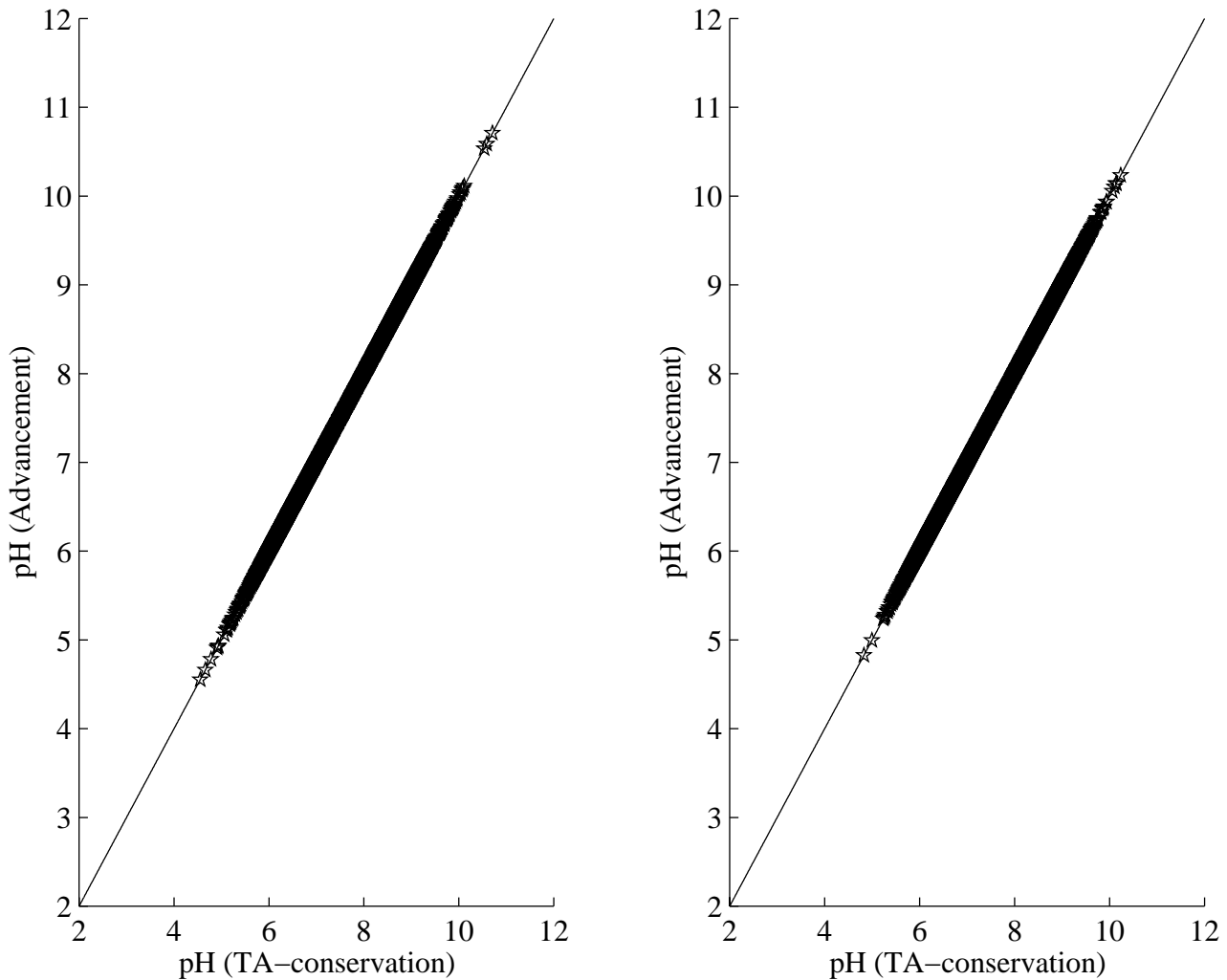


Abbildung 4.2: Aus den mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators generierten Werten von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  für die Berechnungen in Abbildung 4.1 wurden mit Hilfe der Gleichungen 3.87 und 3.88 TA und  $\text{TCO}_2$  berechnet, um mit diesen Werten den pH erneut mit der Methode, die die Alkalinitäts-erhaltung verwendet, zu berechnen. Links: Der pH-Wert, der sich aus der *Advancement* Methode ergibt, wurde gegen den pH-Wert dargestellt, der sich aus der Alkalinitäts-erhaltungsmethode ergibt. Rechts: Gleiches Verfahren wie für die linke Abbildung, mit Hinzunahme der Werte für  $\text{TH}_2\text{S}$  aus Gleichung 3.90.

In Kombination der drei Methoden mit den unterschiedlich parametrisierten Transportprozessen (Transport der Einzel- oder der Summenspezies entsprechend den Formulierungen der Transport-Reaktionsgleichungen 3.162 bis 3.166) zeigen sich bei Simulationen nicht zu vernachlässigende Unterschiede bei der pH-Berechnung. Am Beispiel eines typischen oxischen Tiefseesediments (Modellszenario aus (Boudreau, 1996b)) wurde der Verlauf des pH-Werts unter Verwendung identischer Randwerte mit Hilfe der drei Methoden berechnet (Abbildung 4.3).

Durch die unterschiedliche Beschreibung des Transports (siehe Kapitel 3.6) wird, bei Berücksichtigung der individuellen Transporte der einzelnen Spezies, der pH zu niedrigeren Werten verschoben (durchgezogene Linien in Abbildung 4.3). Werden die Summenkonzentrationen entsprechend der Formulierung in Gleichung 3.138 mit der üblichen Vereinfachung, (z.B. STEADYSED (Van Cappellen und Wang, 1996b)), daß die Tiefenabhängigkeit der Molfraktionen der einzelnen Spezies (z.B.  $\partial_{\text{HCO}_3^-}/\partial x$ ) nicht berücksichtigt wird, transportiert, so ergeben sich höhere pH-Werte (gestrichelte Linien in Abbildung 4.3).

Die mit diesen Modellrechnungen aufgezeigten Unterschiede bei der Betrachtung von Prozessen in offenen Systemen, sind auf diese vereinfachte Formulierung der Summentransportprozesse zurückzuführen. Die Einzelspezies werden bei der Formulierung unter Verwendung des Alkalinitäts-

Gleichgewichtsmodul, entlang falscher Konzentrationsgradienten transportiert, was in diesem Fall zu einer Überschätzung der pH-Werte führt. Alle anderen Modellformulierungen sind identisch, die Methoden zur Gleichgewichtsberechnung ergeben in geschlossenen Systemen gleiche Ergebnisse.

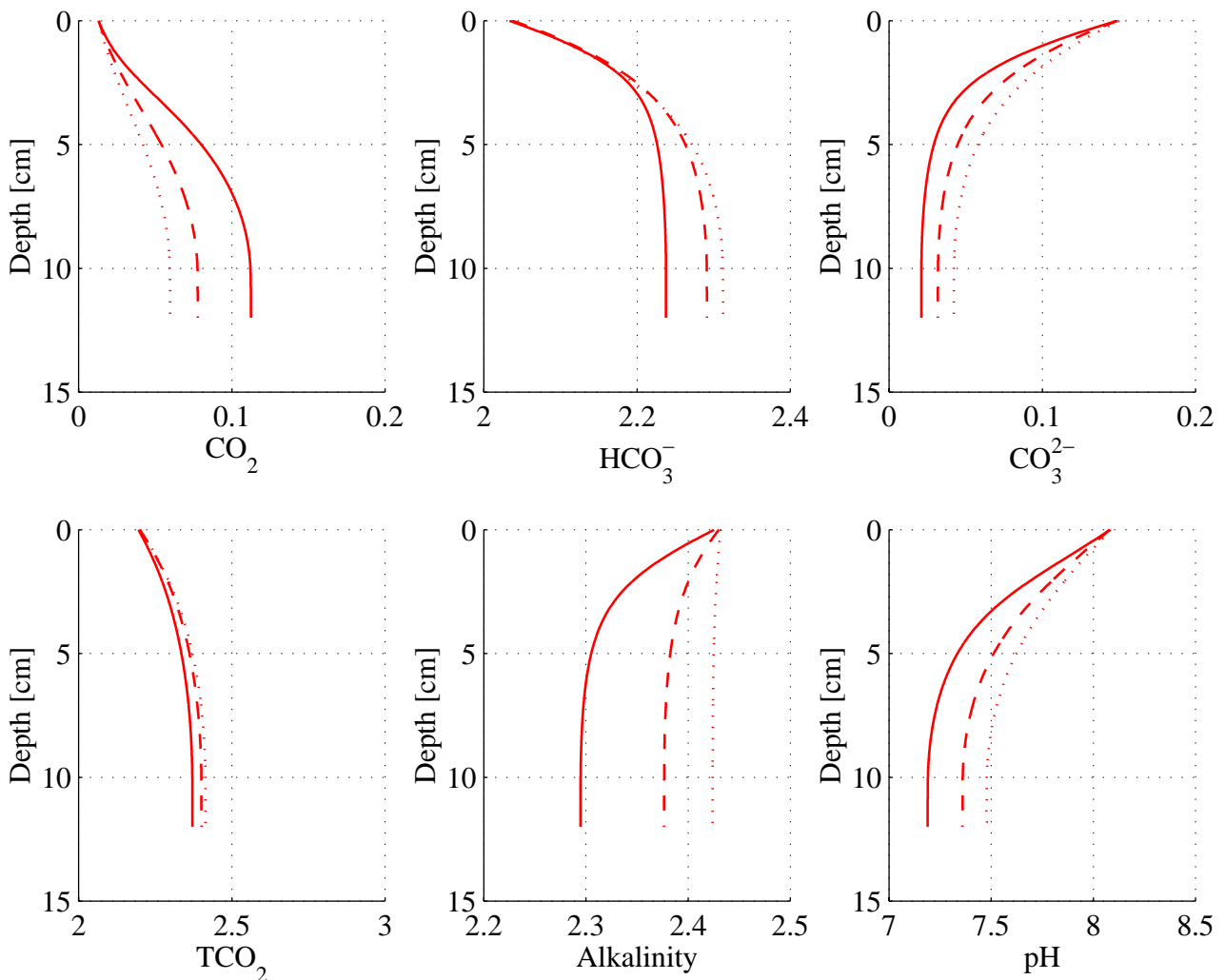


Abbildung 4.3: Konzentrationsprofile, die sich aus der unterschiedlichen Behandlung der Transportprozesse der dissoziierten Spezies als Resultat der drei verschiedenen Methoden zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts, am Beispiel eines typischen oxischen Tiefseesediments (Modellszenario aus (Boudreau, 1996b)), ergeben. Durchgezogene Linien: Einzeltransport der Spezies; gestrichelte Linien: Transport der summarische Spezies  $\text{TCO}_2$  und TA; gepunktete Linien: Summentransport von  $\text{TCO}_2$  und Transport der Ladungen an nichtkonservativen Spezies.

Aufgrund der möglichen Unsicherheiten bei der Beschreibung des Gleichgewichtes über die Ladungserhaltung (Boudreau, 1996b), die sich durch weitere geladene Spezies im Sediment ergeben können, läßt sich die Abweichung der resultierenden pH-Kurve bei Verwendung der Ladungsbilanz nicht genau erklären. Die mit der Tiefe ansteigenden Konzentrationen der geladenen Spezies  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$ , die in die Berechnung der Ladungsbilanz eingehen, könnten dort möglicherweise für den höheren pH-Wert verantwortlich sein. Bei dieser Methode treten darüber hinaus noch Unsicherheiten aufgrund der allgemein in diagenetischen Modellen verwendeten Tracerdiffusionskoeffizienten zur Beschreibung der molekularen Diffusion auf. Dabei wird vernachlässigt, daß die diffusiven Flüsse von geladenen Spezies nicht nur durch den Konzentrationsgradienten der betrachteten Spezies sondern auch durch die Gradienten aller anderen Ionen bestimmt werden (Felmy und Wear, 1991; Miller, 1966), so daß die Ladungen der Porenlösungen stets ausgeglichen sind. Während also in der Natur die Elektroneutralität durch kleine Änderungen in den diffusiven Ionenflüssen aufrechterhalten bleibt, wird im Modellansatz von Boudreau (1996b) die Elektroneutralität durch eine entsprechende Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts erzwungen. Die durch den Ge-

brauch von Tracer-Diffusionskoeffizienten aufgebauten Ladungsungleichgewichte gehen also bei der pH-Berechnung über die Ladungserhaltung in den berechneten pH-Wert ein und verursachen so einen systematischen Fehler.

Die Unterschiede die sich aus der Kombination der verschiedenen Transportansätze und den drei thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungsmethoden ergeben, sind bei den Kalziumkarbonatlösungsraten besonders drastisch (Luff et al., 2000). Simulationen mit identischen Randwerten und hohen Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{CaDIS}}$ ) für die Kalziumkarbonatlösung haben vergleichbare pH-Profile produziert, die die gemessenen Daten qualitativ gut wiedergeben. Verursacht durch den effektiveren Transport bei der Kombination *Advancement*-Methode und Einzelspezies Transport waren hier die Kalziumkarbonatlösungsraten um den Faktor drei höher als bei der Kombination Gleichgewichtserhaltung und Summenspezies transport (Tabelle 4.1).

Flüsse [ $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ]	<i>Advancement</i> Methode			Alkalinitätserhaltung			Ladungserhaltung		
$k_{\text{CaDIS}}$ [ $\text{a}^{-1}$ ]	0.0	$1\cdot 10^{-3}$	1.0	0.0	$1\cdot 10^{-3}$	1.0	0.0	$1\cdot 10^{-3}$	1.0
TCO <sub>2</sub> -Fluß	-66.9	-69.6	-78.8	-66.9	-67.8	-75.0	-66.9	-67.0	-69.8
CaCO <sub>3</sub> Lösungsrate	0	3.23	12.5	0	1.44	8.71	0	0.71	3.46
CaCO <sub>3</sub> Fällungsrate	0	$1\cdot 10^{-6}$	$3\cdot 10^{-4}$	0	$2\cdot 10^{-6}$	$1\cdot 10^{-3}$	0	$4\cdot 10^{-6}$	$2\cdot 10^{-4}$

Tabelle 4.1: Flüsse von TCO<sub>2</sub> aus dem Sediment in das Bodenwasser in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  und Lösungs- und Fällungsraten von Kalziumkarbonat bei Verwendung der unterschiedlichen Ansätze zur Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichts und der unterschiedlichen Transportansätze.

Ist bei der Simulation einer speziellen Station der pH-Wert oder die Verteilung der einzelnen anorganischen Kohlenstoffspezies wichtig, weil z.B. der TCO<sub>2</sub>-Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser unter Berücksichtigung der Karbonatlösungs- und -fällungsprozesse untersucht werden sollen, so sollte die Kombination der Gleichgewichtsberechnung über die *Advancement*- oder Alkalinitätserhaltungsmethode mit dem Transport der Einzelspezies (CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HS, ...) verwendet werden. Bei dieser Kombination bleiben keine wesentlichen Prozesse unberücksichtigt und Artefakte sind weitestgehend ausgeschlossen. In Abbildung 4.4 sind die aus der Verwendung der unterschiedlichen Kombinationen von Transport und thermodynamischer Methode resultierenden TCO<sub>2</sub>-Flüsse aus dem Sediment unter sonst identischen Bedingungen in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  dargestellt. Bei hohen Lösungsraten sind signifikante Unterschiede allein aus der Verwendung der unterschiedlichen numerischen Methoden zu beobachten.

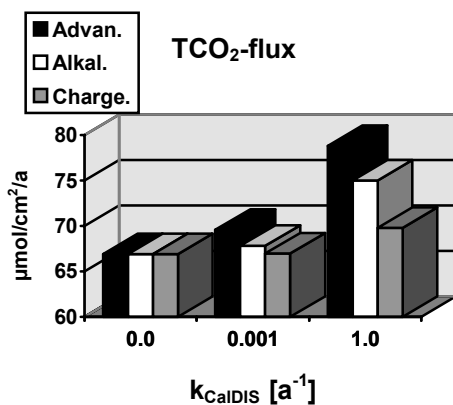


Abbildung 4.4: Aus der Verwendung der unterschiedlichen Kombinationen von Transport und thermodynamischer Methode resultierenden TCO<sub>2</sub>-Flüsse aus dem Sediment unter sonst identischen Bedingungen in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ . Links: ohne Lösung, Mitte: moderate Lösungsrate ( $1\cdot 10^{-3}\text{ a}^{-1}$ ) Rechts: hohe Lösungsrate ( $1\text{ a}^{-1}$ ).

## 4.2 Simulation von *in situ* pH- und Sauerstoffprofilen

Mit dem Modell soll, mit Hilfe von *in situ* gemessenen pH- und Sauerstoffprofilen, die Prozeßbeschreibung und die Größe der Geschwindigkeitskonstanten für die Karbonatlösung bestimmt werden. Die im Arabischen Meer gemessenen *ex situ* Sauerstoff und pH-Daten eignen sich leider nicht für eine entsprechende Untersuchung, da durch Probenahmeartefakte sowie durch Druck- und Temperatureinflüsse die Meßwerte in nicht unerheblicher Weise verändert werden können. So wird z.B. nach Glud et al. (1994) die *ex situ* gemessene Sauerstoffeindringtiefe im Vergleich zur *in situ* bestimmten meist unterschätzt. Bei ihren Messungen mit Sauerstoffmikroelektroden stellten sie an einigen Stationen Differenzen von wenigen Millimetern, an anderen bis zu 2 cm fest. Lohse et al. (1998) bestimmten entlang des 'Goban Spur Transekts' im Nordostatlantik an einer Station mit einer Wassertiefe von ca. 4500 m eine *in situ* Sauerstoffeindringtiefe von 14,5 cm, an Bord dagegen lagen die Messungen im Bereich von 7-8 cm.

Bei den *ex situ* gemessenen pH-Werten wirken sich die Probenahmeartefakte noch stärker aus, da z.B. die Löslichkeit von Karbonat sehr stark druckabhängig ist und Karbonate daher während der Probenahme ausfallen können. Darüber hinaus kann CO<sub>2</sub> aus dem Sediment in die Atmosphäre entweichen, was ebenfalls einen großen Einfluß auf den pH-Wert hat. Ein Vergleich zwischen *in situ* und *ex situ* gemessenen pH-Werten an einer Tiefseestation im äquatorialen Atlantik von Wenzhöfer (1999) hat Unterschiede von pH-Werten bis zu 0.5 ergeben. Gegen eine Verwendung der im Projekt gemessenen pH-Werte zur Bestimmung der Größe der Geschwindigkeitskonstanten spricht weiterhin, daß diese Daten nur in einer relativ schlechten vertikalen Auflösung vorliegen. Begründet durch die Meßmethode beträgt die Auflösung nur 0.5 cm im obersten Zentimeter und darunter nur noch 1 cm (siehe Kapitel 6).

Um die Kinetik der Kalziumkarbonatlösung des Modells zu bestimmen, wurden mit Hilfe von Mikroelektroden *in situ* gemessene Sauerstoff- und pH-Profile aus der Literatur verwendet. Hales et al. (1994) haben im westlichen Nordatlantik vor der Küste der USA mit Sauerstoff- und pH-Mikroelektroden *in situ* Daten in Wassertiefen zwischen 2100 m und 5300 m gewonnen. Zusätzlich wurden Temperatur, Salzgehalt, Alkalinität und TCO<sub>2</sub> des Bodenwassers, die Konzentrationen von Nitrat, organischem Material und Kalziumkarbonat im Sediment sowie dessen Porosität bestimmt. Obwohl wichtige Parameter wie z.B. Bioturbation, Mn(IV) und Fe(III) Konzentrationen in diesem Datensatz fehlen, bietet dieser durch die gute Qualität der *in situ* Daten (Hales pers. Comm.) eine ausreichende Basis zur Bestimmung der Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten. Bei den von Hales et al. (1994) publizierten  $\Delta$ pH-Werten handelt es sich um relative Werte, die als Differenz zwischen dem pH-Wert des Bodenwassers und dem pH-Wert des Sediments in der entsprechenden Tiefe angegeben werden. Mit Hilfe der gemessenen Alkalinitäts- und TCO<sub>2</sub>-Werte des Bodenwassers konnte der absolute pH-Wert des Bodenwassers, zur Belegung der Randwerte der drei Karbonatspezies, berechnet werden. Allerdings resultieren recht unsichere absolute pH-Werte aus dieser Berechnung (Hales pers. Comm.), da die *ex situ* bestimmten Alkalinitäts- und TCO<sub>2</sub>-Werte mit Fehlern behaftet sind. Aus diesem Grund haben Hales et al. (1994) ihre Daten nur in Form von  $\Delta$ pH-Werten publiziert, die nur mit einem vergleichsweise kleinen relativen Fehler behaftet sind.

Für die Simulationen der *in situ* Meßwerte wurde die Station 5 ausgewählt, die sich in einer Tiefe von 2160 m auf der Position 39°37'N und 69°40'W befindet. Hales et al. (1994) haben an dieser Station einen Salzgehalt von 34.9 PSU und eine Temperatur von 3.7 °C im Bodenwasser gemessen. Mit den zur Verfügung stehenden Daten, die freundlicherweise von Burke Hales in binärer Form zur Verfügung gestellt wurden, wurden die entsprechenden Modellparameter iterativ bestimmt. Fehlende Werte wie z.B. der Bioturbationskoeffizient und die Sedimentationsrate wurden aus Boudreau (1994) von Stationen mit ähnlichen Bedingungen übernommen. Da die Beschreibung der Lösungskinetik noch nicht eindeutig bestimmt ist, wurden sowohl der Ansatz von Keir (1980) als

auch der lineare Ansatz von Hales et al. (1994) simuliert. Die resultierenden pH-Verteilungen und Sättigungsindizes wurden mit den gemessenen Werten verglichen, um die beste Beschreibung dieser Prozesse für die weiteren Simulationen zu verwenden.

Nach Keir (1980) erfolgt die Beschreibung der Kinetik der Lösung von Kalziumkarbonat mit einer nicht linearen Gleichung:

$$R_{CalDIS} = k_{CalDIS} [CaCO_3] \left( 1 - \left( \frac{[CO_3^{2-}][Ca^{2+}]}{K_{SP}} \right) \right)^{4.5} \quad (4.1)$$

Wie schon in Kapitel 3.4.6 dargestellt wurde, wurde die Beschreibung der Lösungsrate analog zu den Formulierungen von Jahnke et al. (1997) bzw. Van Cappellen und Wang (1996) durch die Hinzunahme der Konzentration von Kalziumkarbonat modifiziert, um eine Lösung zu verhindern, wenn kein  $CaCO_3$  mehr im System vorhanden ist.

Neuere Arbeiten von Hales und Emerson (1997) verwenden dagegen eine lineare Beschreibung mit einer Kinetik erster Ordnung:

$$R_{CalDIS} = k_{CalDIS} [CaCO_3] \left( 1 - \left( \frac{[CO_3^{2-}][Ca^{2+}]}{K_{SP}} \right) \right) \quad (4.2)$$

Bei den in Abbildung 4.5 dargestellten gemessenen pH-Werten, wurde der Bodenwasserwert aus den publizierten  $TCO_2$ - und Alkalinitätswerten unter Verwendung eines Lösungsalgorithmus, der auf der Alkalinitäts-erhaltung basiert, berechnet (Luff et al., 2000). Das Profil ergibt sich aus der Differenz zwischen diesem und den publizierten  $\Delta pH$ -Werten. In Abbildung 4.5 sind die von Hales et al. (1994) gemessenen Spezieskonzentrationen (Sterne) und die sich aus der Simulation dieser Station ergebenden Konzentrationsprofile dargestellt. Die Sauerstoff- und Nitratprofile wurden durch Parametervariationen, von vor allem dem Fluß von organischen Material auf das Sediment und die Geschwindigkeitskonstanten und dessen Abbau, an die gemessenen Werte angepaßt. Bei der Simulation stellte sich heraus, daß Probleme bestanden, die Profile in guter Qualität mit dem Modell wiederzugeben. Dies ist vor allem durch die wenigen zur Verfügung stehenden Daten dieser Station bedingt (Bioturbationskoeffizient, Sedimentationsrate, Mn(IV)- und Fe(III) Konzentrationen usw.). Hinzu kommen unsichere Werte, die von anderen ähnlichen Stationen aus, Boudreau (1994) adaptiert wurden. So konnte zwar das *in situ* gemessene Sauerstoffprofil gut wiedergegeben werden, allerdings war es bei dem Nitratprofil nicht möglich die Eindringtiefe von 4 cm exakt wiederzugeben. Das Nitratmaximum in 1.2 cm Tiefe konnte dagegen sehr gut reproduziert werden. Das pH-Profil wurde, nachdem die geochemische Situation dieser Station so gut es ging mit dem Modell reproduziert wurde, durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten der Lösung von  $CaCO_3$  an das, aus den Messungen bestimmte und durch die Berechnung des Oberflächen pH-Wertes sich ergebende absolute pH-Profil angepaßt.

Es wurden Simulationen mit unterschiedlichen Beschreibungen der Raten (Gleichung 4.1 (exponentiell) und 4.2 (linear)) und unterschiedlichen Werten der Geschwindigkeitskonstante  $k_{CalDIS}$  durchgeführt. Die Werte der Geschwindigkeitskonstante wurden dabei jeweils um eine Zehnerpotenz erhöht. Die aus diesen Simulationen resultierenden pH-Profile, unter Verwendung der beiden Kinetiken, sind in Abbildung 4.5 für alle Simulationen dargestellt. Angefangen mit der Simulation ohne Lösung (gepunktete Kurve ganz links), wurde der Wert der Geschwindigkeitskonstante auf  $10^{-4} a^{-1}$  (zweite Kurve, Strichpunkt, dünn), dann auf  $10^{-3} a^{-1}$ ,  $10^{-2} a^{-1}$ ,  $10^{-1} a^{-1}$  und schließlich auf  $1.0 a^{-1}$  erhöht. Das Ergebnis der letzten Simulationen sind die pH-Profile, die als dicke durchgezogene Linien in Abbildung 4.5 unmittelbar über den gemessenen pH-Werten zu erkennen sind. Nur bei der

Verwendung des linearen Ansatzes konnte das gemessene pH-Profil relativ gut wiedergegeben werden.

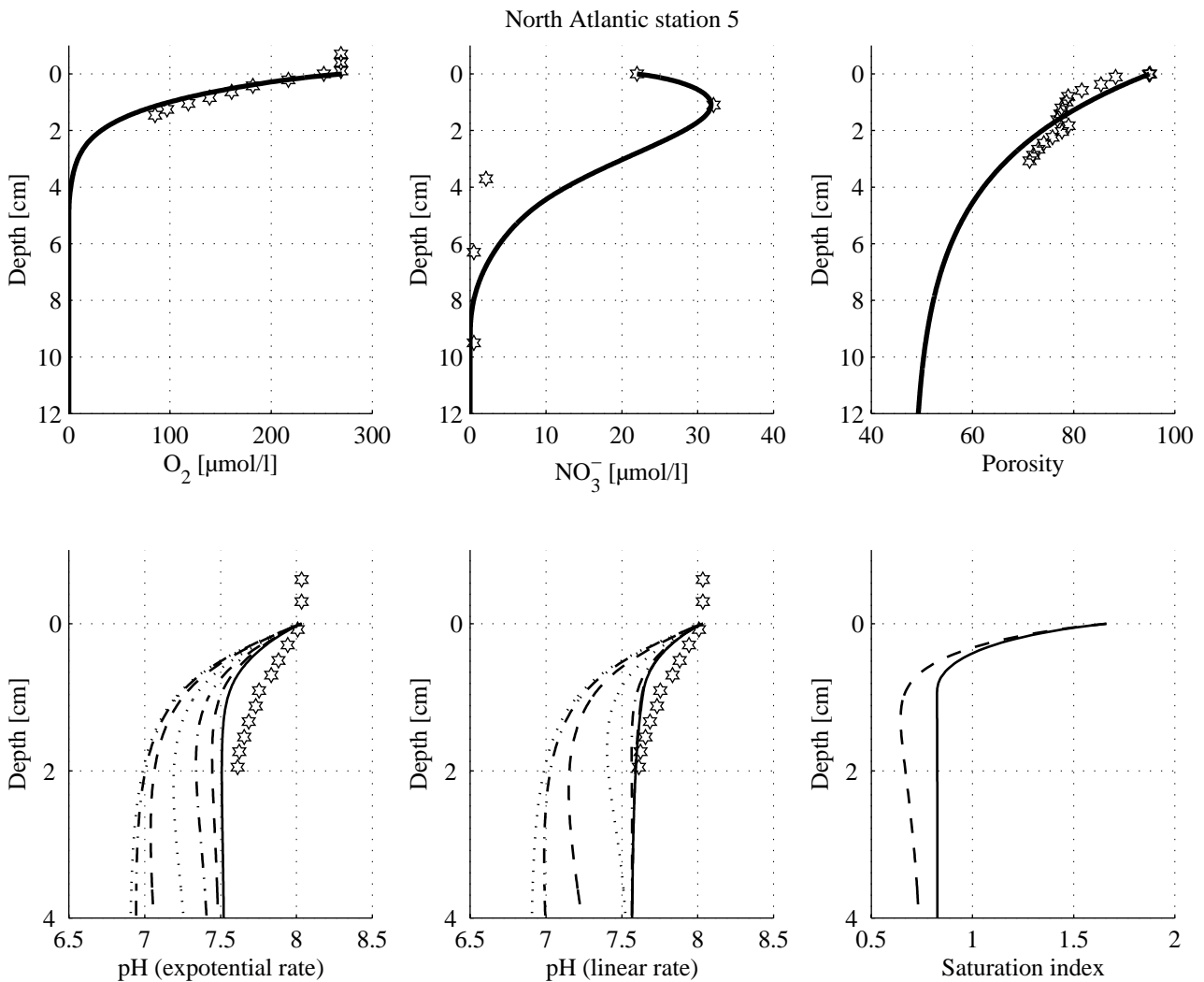


Abbildung 4.5: Meßwerte (Punkte) der Station 5 (39°37'N und 69°40'W) im westlichen Nordatlantik von Hales et al. (1994) sowie die sich aus der Anpassung des Modells an diese Meßwerte ergebenden Konzentrationsprofile. Bei den dargestellten pH-Werten wurde der Bodenwasserwert aus den publizierten TCO<sub>2</sub>- und Alkalinitätswerten berechnet. Das Profil ergibt sich aus der Differenz zwischen diesem und den publizierten ΔpH-Werten. Die modellierten jeweiligen pH-Profile stammen aus Simulationen mit Geschwindigkeitskonstanten für die Fällung von CaCO<sub>3</sub> von 0 (ganz links) über 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-1</sup> bis 1.0 (durchgezogene Linie) a<sup>-1</sup>. Unten rechts wurde der Sättigungsindex der Simulation mit der größten Geschwindigkeitskonstanten dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt den Sättigungsindex unter Verwendung der linearen Beschreibung der Lösungskinetik.

Der Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstanten für die Lösung von CaCO<sub>3</sub> der folgenden Simulation der Prozesse im Arabischen Meer wurde nach diesen Ergebnissen auf 0.1 a<sup>-1</sup>, unter Verwendung einer linearen Kinetik nach Hales und Emerson (1997), festgeschrieben. Eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten von 0.1 auf 1.0 bewirkt, wie aus Abbildung 4.5 hervorgeht, nur sehr geringfügige Änderungen im resultierenden pH-Profil.

Der Sättigungsindex  $\Omega$ , berechnet nach Gleichung 4.3 für Kalzit, in Abbildung 4.5 zeigt ebenfalls, daß das System bei einer linearen Beschreibung (durchgezogene Linie) der Kinetik näher an den Sättigungszustand gebracht werden kann. Die Sättigungsindizes, die kleiner als 1 sind, bedeuten, daß das System in Tiefen unterhalb von 0.5cm gegenüber CaCO<sub>3</sub> untersättigt ist.

$$\Omega = \frac{[CO_3^{2-}][Ca^{2+}]}{K_{SP}} \quad (4.3)$$

Bedingt durch den aus den Alkalinitäts- und TCO<sub>2</sub>-Messungen resultierenden relativ hohen pH-Wert von 8.05 an der Oberfläche und die geringe Wassertiefe, die deutlich oberhalb der CCD liegt, findet direkt unterhalb der Sediment-Wasser-Grenzfläche Fällung von CaCO<sub>3</sub> statt (siehe Sättigungsindex in Abbildung 4.5). Durch den Verbrauch von CO<sub>2</sub> bei der Fällung sinkt der pH-Wert innerhalb der obersten Zentimeter nicht so stark ab, wie bei den Messungen. Diese Fällung ist daher insbesondere für den Verlauf des pH-Profiles zwischen 0 und 0.5 cm verantwortlich. Nach Hales et al. (1994) ist das Bodenwasser in 2200 m Wassertiefe gegenüber Kalzit zwar übersättigt und die Fällung an der Sedimentoberfläche ist daher die logische Folge. Vermutlich ist die Belegung des absoluten pH-Wertes am oberen Modellrand dafür verantwortlich, daß das gemessene pH-Profil nicht in der gewünschten Weise simuliert werden konnte. Ein geringerer Oberflächen-pH-Wert würde die Fällungsrate verringern und den Bereich verkleinern, in dem Fällung auftritt. Als Folge würde das resultierende simulierte pH-Profil steiler werden und die Meßwerte besser widerspiegeln, die vorhandenen Meßwerte an der Oberfläche, die als Randwerte verwendet wurden geben dies jedoch nicht wider.

### 4.3 Sensitivitätsanalysen

Im folgenden Kapitel 4.3.1 wird der Einfluß der vertikalen Modellauflösung auf die Simulationsergebnisse des Modells C. CANDI an einer Tiefseestation untersucht. Die sich daraus ergebende optimale Auflösung der Schichtdicken wurde bei den Simulationen der Benthosstationen des Arabischen Meer angewendet, um so einen Kompromiß zwischen optimaler Beschreibung der Prozesse und akzeptabler Rechenzeit zu finden.

In den sich daran anschließenden Kapiteln 4.3.2 bis 4.3.6 wurde der Einfluß von schwer bestimmbar oder oft mit großen Meßfehlern behafteten Parametern auf die Simulationsergebnisse untersucht. Dabei wurden exemplarisch an einem Tiefseeszenario die Parameter Bioturbationskoeffizient, Sedimentationsrate, Porosität, Reaktivität des organischen Materials und der Eintrag von organischem Material in das Sediment variiert. Ausgehend von einer Standardsimulation, die mit 800 Schichten die ersten 20 Sedimentzentimeter beschreibt ( $dx=0.025\text{cm}$ ), wurde die Größe der entsprechenden Parameter jeweils halbiert und verdoppelt. Die geochemische Situation bei dieser Standardsimulation wurde so ausgewählt, daß die Parameterauswahl mit den in Kapitel 7 simulierten Tiefseestationen des Arabischen Meers vergleichbar ist. Darüber hinaus sollte die Eindringtiefe von Sauerstoff und Nitrat in einem Bereich liegen, in dem sich die Änderung im Profilverlauf durch geänderte Parameterwahl auch optisch in den Abbildungen widerspiegelt.

#### **4.3.1 Einfluß der vertikalen Auflösung auf die Modellergebnisse**

Bei den Simulationen der diagenetischen Prozesse des Sediments der Tiefsee hat sich gezeigt, daß die vertikale Auflösung der Sedimentsäule großen Einfluß auf die Ergebnisse der simulierten Profile haben kann. Nach Van Cappellen und Gaillard (1996) läßt sich die charakteristische Längenskala von frühdiagenetischen Prozessen, d.h. die maximale Schichtdicke der Simulation, mit  $w/k_G$  beziehungsweise mit  $(D_B/k_G)^{1/2}$  abschätzen. Wobei  $k_G$  die Geschwindigkeitskonstante des Abbaus des organischen Materials und  $D_B$  den Bioturbationskoeffizienten bezeichnet. Die erste Abschätzung gilt, wenn die Sedimentationsrate ( $w$ ) hauptsächlich für den Partikeltransport im Sediment verantwortlich ist, die zweite, wenn die Vermischung durch Benthosorganismen der Haupttransportprozeß im betrachteten Sediment ist. Aus den entsprechenden Parametern der gewählten Station von  $w=0.0024\text{ cm}\cdot\text{a}^{-1}$ ,  $k_G=20.0\cdot\text{a}^{-1}$  und  $D_B=0.38\text{ cm}^2\cdot\text{a}^{-1}$  ergibt sich nach der ersten Abschätzung eine Längenskala von 0.0012 mm und nach der zweiten eine Längenskala von 1.3 mm. Bei den geringen Sedimentationsraten in der Tiefsee sollte davon ausgegangen werden, daß der Haupttransportprozeß an dieser Station die Bioturbation ist. Damit sollte nach dieser Abschätzung eine Auflösung der hier modellierten Sedimenttiefe von 25cm in 250 Schichten absolut ausreichen.

Naturgemäß gilt bei numerischen Modellierungen, daß je höher die Auflösung ist, desto besser werden die Gradienten und die einzelnen Prozesse aufgelöst. Das gilt insbesondere für die Berechnung der chemischen Reaktionen, die für hohe Umsätze und starke Gradienten im Sediment sorgen. Allerdings sorgt eine Erhöhung der vertikalen Auflösung auch für drastisch ansteigende Rechenzeiten, die nicht nur auf die erhöhte Anzahl von Gleichungen zurückzuführen ist, sondern auch durch ein leichtes Aufschwingen des Modells verursacht wird. Beim Abbau von reaktivem organischen Material bilden sich oft sehr starke Konzentrationsgradienten bei einigen Spezies in den obersten Sedimentzentimetern aus. Bei Nitrat sowie bei den Karbonatspezies  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCO}_3^-$  bilden sich im Bereich der Sauerstoffeindringtiefe Konzentrationsmaxima aus, die ebenfalls mit starken Gradienten verbunden sind. Wenn diese Gradienten zwischen den Schichten wandern, ergeben sich in einzelnen Schichten starke zeitliche Änderungen der Konzentration. Dies wird durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der thermodynamischen Prozesse noch verstärkt. Als Folge stellt sich ein kleiner Simulationszeitschritt ein, der für sehr hohe Rechenzeiten sorgt.

Um den Einfluß der vertikalen Auflösung des Modells auf die Simulationsergebnisse zu untersuchen, wurden fünf Simulationen einer Station mit unterschiedlicher vertikaler Auflösung durchgeführt. In Abbildung 4.6 ist das Tiefenprofil des pH-Wertes und die Konzentrationsverteilungen von  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{TPO}_4$  und  $\text{NH}_4^+$  dieser Simulationen dargestellt.

Anzahl der Schichten	Auflösung in mm	Darstellung in Abb. 4.6
1500	0.167	durchgezogen
1000	0.25	durchgezogen
500	0.5	gestrichelt
250	1	strich-punkt
100	25	dünn gepunktet
46	variabel	dick gepunktet

Tabelle 4.2: Anzahl der Schichten, resultierende vertikale Auflösung in mm der einzelnen Modellschichten und die Art der Präsentation der Ergebnisse in Abbildung 4.6.

Im Fall mit der variablen Auflösung wurden die obersten Sedimentzentimeter höher aufgelöst, um die starken Gradienten dort besser beschreiben zu können, im weiteren Verlauf des Profils, wo die Gradienten meist schwächer werden, wird die Auflösung gröber.

Sedimenttiefe [cm]	Zellendicke [mm]
0-1.5	1.5
1.5-3.5	2.0
3.5-7	2.5
7-9.4	3.0
9.4-12	5.0

Tabelle 4.3: Variable vertikale Auflösung des Sediments, mit geringen Schichtdicken im oberen Bereich, in dem generell die stärksten Gradienten auftreten und größeren Schichtdicken tiefer im Sediment, wo die Gradienten kleiner werden.

Mit der in Tabelle 4.3 gezeigten variablen Auflösung werden die ersten 12 cm mit 46 Schichten aufgelöst. Mit dieser Simulation soll untersucht werden, ob es sinnvoll ist, die vertikale Auflösung an die zu erwartenden Profilverläufe anzupassen, um mit möglichst geringer Simulationszeit gut aufgelöste Profile zu erhalten.



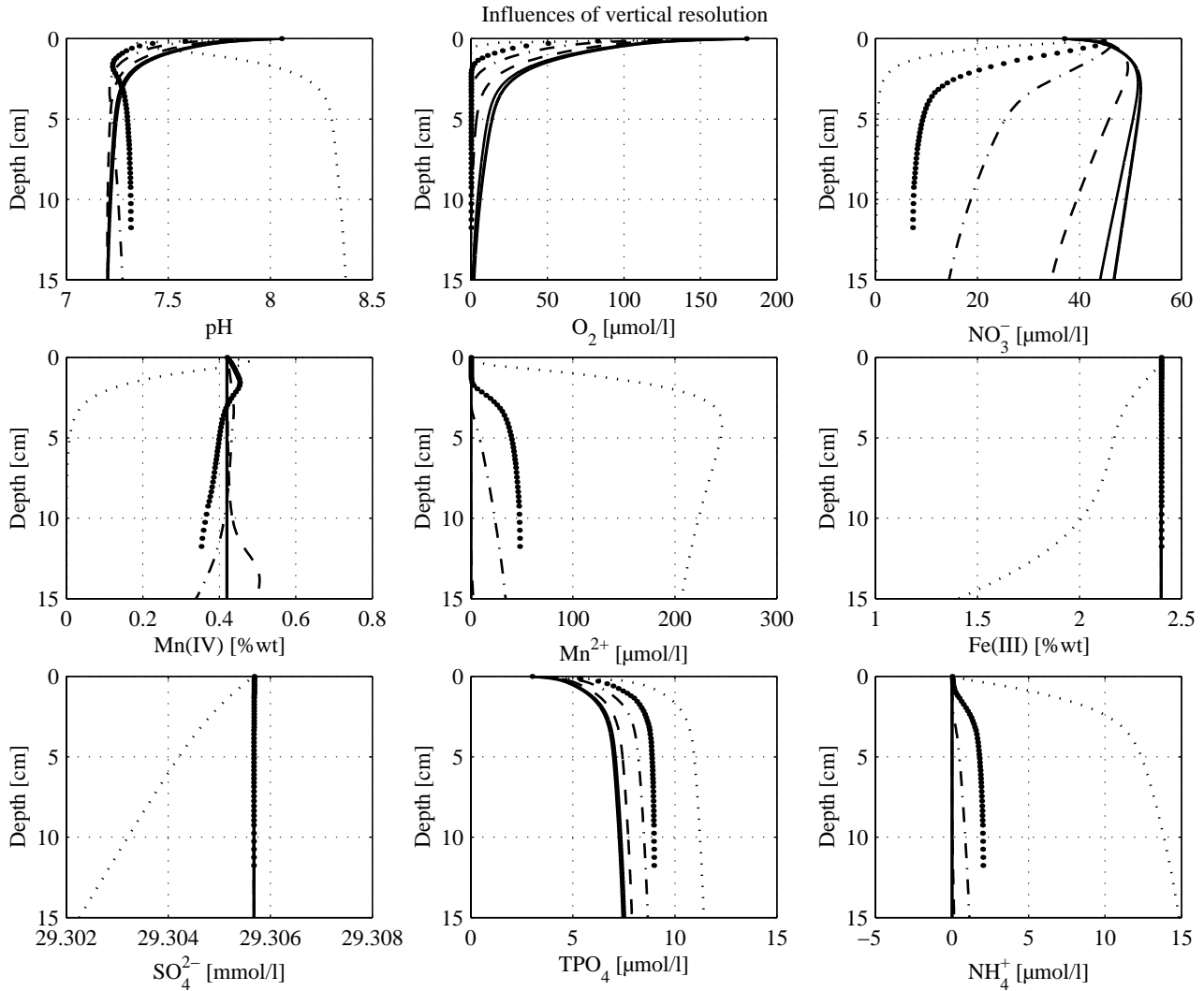


Abbildung 4.6: Konzentrationsverteilungen die sich aus unterschiedlicher vertikaler Auflösung ergeben. Bei den durchgezogenen Linien beträgt die Schichtdicke 0.016 mm und 0.25 mm, bei der gestrichelten 0.5 mm, bei der Strichpunkt 1 mm und bei der dünn gepunkteten 2.5 mm. Die Linie, die sich aus den dicken Punkten ergibt, resultiert aus einer variablen Definition der Schichtdicken aus Tabelle 4.3.

Aus Abbildung 4.6 wird deutlich, daß, verursacht durch die vertikale Auflösung, große Unterschiede bei den Konzentrationsverteilungen der dargestellten Spezies zu beobachten sind. Die Simulationen mit 1000 bzw. 1500 Schichten repräsentieren die besten vertikalen Auflösungen und damit auch die besten Beschreibungen der vorhandenen Prozesse und den sich daraus ergebenden Gradienten (durchgezogene Linien). Deutlich zu erkennen ist, daß die Versuche mit 1000 und 1500 Zellen keine signifikanten Unterschiede produzieren. Auch die Berechnung der Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser zeigen nur noch vernachlässigbar kleine Unterschiede. Bei einer Zelldicke von 0.25 mm ist also offenbar das Optimum der Auflösung, zumindest für das hier ausgewählte Szenario erreicht, eine weitere Verfeinerung des Modellgitters erhöht nur noch die Rechenzeit.

Während sich die Konzentrationsprofile, die aus Simulationen mit 1000 und 1500 Schichten resultieren nicht unterscheiden, fällt die Simulation mit nur 100 Schichten deutlich heraus. Diese Simulation (dünn gepunktete Kurve) ist eindeutig zu grob aufgelöst und die zu erwartenden Profilverläufe der hier gezeigten Spezies können aufgrund dieser Auflösung nicht richtig wiedergegeben werden. Dies wird auch mit der charakteristische Längenskala berechnet nach Van Cappellen und Gaillard (1996), die bei dieser Simulation eine Schichtdicke von maximal 1.3 mm verlangt, bestätigt. Allerdings sind auch bei der Simulation mit 250 Schichten, die dieses Kriterium schon erfüllt noch deutliche Unterschiede zu den besser aufgelösten Simulationen zu erkennen. So resultiert aus

der geringen vertikalen Auflösung eine sehr geringe Sauerstoffeindringtiefe und dadurch bedingt auch eine niedrige Nitrateindringtiefe. Das Nitratmaximum in den ersten Zentimetern ist bei den grob aufgelösten Simulation gar nicht oder schwach ausgeprägt, da hier die Nitratreduktion in den gleichen Schichten stattfindet wie die aerobe Atmung. Das bei der Sauerstoffreduktion frei werdende Nitrat wird sofort wieder durch die Nitratreduktion verbraucht und es kommt daher zu keiner oder nur zu einer schwachen Ausbildung des Maximums. Aufgrund dieser Überschätzung des Abbaus des organischen Materials über Sauerstoff und Nitrat und die durch den kompletten Verbrauch dieser Spezies in geringen Tiefen resultierenden Abbauprozesse über Mn(IV), Fe(III) und sogar über Sulfat kommt es zu einer komplett unterschiedlichen Verteilung dieser Spezies. Die Reduktion von Mn(IV) und Fe(III) hat wiederum eine starke Erhöhung der  $Mn^{2+}$  und  $Fe^{2+}$  Konzentrationen zur Folge, das ebenfalls bei dieser Reaktion frei werdende  $HCO_3^-$  sorgt für den extrem hohen pH-Wert unterhalb von 3 cm.

Wie ebenfalls aus Abbildung 4.6 deutlich wird, bringt die variable Zellenlänge die zu einer besseren Auflösung der oberen Sedimentzentimeter führt, einen deutlichen Vorteil bei der Beschreibung der Prozesse und Flüsse. Im Gegensatz zu den Ergebnissen, die aus der Simulation mit der konstanten Auflösung von 2.5 mm je Zelle mit 100 Schichten resultieren, geben die Speziesverteilungen der Simulation mit variablen Zelldicken aber nur 46 Schichten (Tabelle 4.3), eher die Ergebnisse wieder, wie sie aus einer Simulation mit 250 Schichten resultieren. Hier ist besonders die gute Übereinstimmung des pH-Wertes sowie die Konzentrationsverteilungen von Mn(IV), Fe(III),  $SO_4^{2-}$ , TPO4 und  $NH_4^+$  hervorzuheben.

Spezies	46/variabel	100/2.5 mm	250/1 mm	500/0.5 mm	1000/0.25 mm	1500/0.125 mm
C <sub>org-integ</sub>	76.5	75.96	78.97	79.69	79.90	79.94
O <sub>2</sub>	74.24	46.8	87.64	98.49	102.0	102.76
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-6.7	1.59	-9.27	-10.88	-11.37	-11.47
TPO4	0.56	-0.41	-0.64	-0.72	-0.74	-0.74
TCO <sub>2</sub>	-59.2	-43.4	-68.32	-76.26	-78.87	-79.43
C <sub>org-out</sub>	0.75	0.62	0.62	0.62	0.61	0.61

Tabelle 4.4: Vergleich der Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser in  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  bei unterschiedlicher vertikaler Auflösung einer Station. Negative Vorzeichen bedeuten einen Verlust für das Sediment und damit einen Fluß in das Bodenwasser. Bei einem vorgeschriebenen Fluß vom  $80.6 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  auf das Sediment, ergeben sich die integrierten Abbauraten des organischen Materials, die mit C<sub>org-integ</sub> gekennzeichnet sind; der Fluß von organischem Material aus dem unteren Modellgitter ist mit C<sub>org-out</sub> gekennzeichnet.

Auch bei den integrierten Flüssen von organischem Material über die Elektronenakzeptoren sowie den Flüssen zwischen Sediment und Bodenwasser, die nach Formel 3.2 berechnet wurden, zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Konzentrationsprofilen. Bis zu einer Schichtdicke von 0.5 mm sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Simulationen relativ gering (Tabelle 4.4). Erst bei größeren Zellenlängen werden deutliche Unterschiede sichtbar, da die Gradienten nicht entsprechend aufgelöst werden können.

Bei den Simulationen mit der größten Auflösung, ist der berechnete Fluß von Sauerstoff in das Sediment ca. zwei mal geringer als bei der feinsten. Bei dieser Auflösung ergibt sich sogar ein Fluß von Nitrat in das Sediment, da hier Nitratreduktion und Nitratfreisetzung aus der Sauerstoffreduktion in der selben Schicht erfolgt. In diesem Fall ist die gewählte Auflösung offensichtlich nicht in der Lage, die Prozesse richtig zu beschreiben.

Dieses Ergebnis zeigt ebenfalls, daß die Abschätzungen von Van Cappellen und Gaillard (1996) auch bei der Berechnung der Flüsse eine zu optimistische Zellenaufteilung ergeben. Die Simulation mit der variablen Auflösung zeigen allerdings, daß es möglich ist, durch sinnvolle Definition der Schichtdicken, Simulationszeit zu sparen ohne die Ergebnisse durch grobe Auflösungen zu beeinflussen.

Besonders im Hinblick auf beckenweite oder ozeanweite Berechnungen der Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser, wie sie in der Fortführung des Projekts BIGSET geplant sind, kann eine zu grob gewählte vertikale Auflösung des Modells zu gravierenden Fehlinterpretationen führen. Wie in diesem Kapitel gezeigt, kann es bei den Berechnungen der Flüsse von z.B. O<sub>2</sub> zu Fehlern kommen, die in der Größenordnung von Faktor 3 liegen und nur auf der vertikalen Auflösung des Modells beruhen (Tabelle 4.4). Bei beckenweiten Simulationen tritt aufgrund der hohen Anzahl der horizontalen Gitterpunkte das Problem der extrem langen Rechenzeiten bei guter vertikaler Auflösung des Sediments auf. So wird beim Benthosmodul des ERSEM-Modells (Blackford, 1997) das Sediment mit 3 Schichten (oxische, suboxische und anoxische Schicht) aufgelöst. Bei dem, um ein Sedimentmodul erweiterten HAMOCC2-Modell (Heinze et al., 1999) wird das Sediment mit 10 Schichten aufgelöst. In wie weit es bei Aussagen über Fluß zwischen Sediment und Bodenwasser und Bilanzierungen, z.B. des CO<sub>2</sub>-Kreislaufs, bei solchen Auflösungen zu Fehlinterpretationen kommt, kann hier nicht einmal abgeschätzt werden, obwohl genau dies das Ziel der Arbeit von (Heinze et al., 1999) war.

#### 4.3.2 Variation des Bioturbationskoeffizienten

Wie schon in Kapitel 3.3 diskutiert, ist die Bioturbation der wichtigste Transportprozeß der partikulären Stoffe im Sediment. Die Größe des Bioturbationskoeffizienten steuert damit maßgeblich den Transport dieser Stoffe. Bestimmt werden kann die Größe des Bioturbationskoeffizienten mit Hilfe von Messungen der Aktivitäten von <sup>234</sup>Th, <sup>210</sup>Pb oder der Konzentration von Chlorophyll a. Je nach Wahl dieser Stoffe, nach Meßmethode und der Art der Berechnung der Bioturbationskoeffizienten (Kapitel 7.1) aus diesen Daten, variieren die Werte an der selben Station oft beachtlich (Boudreau, 1994). Diese starken Unterschiede werden zum Teil mit starken horizontalen Schwankungen erklärt und zum anderen mit unterschiedlichen Transportmechanismen der verschiedenen Stoffe, durch die im Sediment lebenden Individuen. Das reaktive organische Material wird selektiv von Individuen als Nahrung gesucht, zusammen mit anderem Sediment gefressen und an anderer Stelle weniger reaktiv als Kotballen wieder ausgeschieden. Bei dieser aktiven Futtersuche kommen unterschiedliche Zeitskalen bei der Beschreibung der Transportprozesse, für die verschiedenen Fraktionen des organischen Material ins Spiel. Smith et al. (1993) haben diesen Prozeß mit dem Ausdruck '*age depending mixing*' (Altersabhängiger Transport) beschrieben. Während das labile organische Material sehr schnell abgebaut und stark umgelagert wird, überdauert das refraktäre lange im Sediment, ohne dabei stark umgelagert zu werden. Diese unterschiedlichen Zeitskalen lassen sich z.B. mit den Verteilungen der natürlichen radioaktiven Tracer <sup>234</sup>Th und <sup>210</sup>Pb im Sediment messen. <sup>234</sup>Th hat eine relativ kurze Halbwertszeit von 23.1 Tagen, die wahrscheinlich vergleichbar mit der 'Halbwertszeit' des labilen organischen Materials ist. Gemessene <sup>234</sup>Th Verteilungen sollten daher mit Konzentrationsverteilungen des labilen organischen Materials vergleichbar sein.

Die Verteilung des <sup>210</sup>Pb, das eine Halbwertszeit von ca. 22 Jahren hat, beschreibt eher die Prozesse auf den Zeitskalen des refraktären organischen Materials. Diese unterschiedlichen Transportprozesse lassen sich demnach nur mit unterschiedlichen Bioturbationskoeffizienten für unterschiedlich reaktive Fraktionen des organischen Materials beschreiben. Im Modell wird allerdings auf diese unterschiedliche Betrachtung der Transportprozesse noch nicht eingegangen, da die Datenlage dieses Vorgehen bisher nicht gerechtfertigt hat. Schon bei der Bestimmung der Bioturbationskoeffizienten über <sup>210</sup>Pb ergeben sich Variationen zwischen einzelnen Parallelproben, die in der Größenordnung des Signals liegen. Bei der Berechnung des Bioturbationskoeffizienten über <sup>234</sup>Th ist die räumliche und zeitliche Variabilität noch viel stärker ausgeprägt (Turnewitsch pers. Comm.). Im Modell wird bisher nur der Bioturbationskoeffizient, der aus den excess-<sup>210</sup>Pb Messungen bestimmt wurde (Turnewitsch et al., 2000), einheitlich zur Beschreibung der Transportprozesse der partikulären Stoffe im Sediment verwendet.

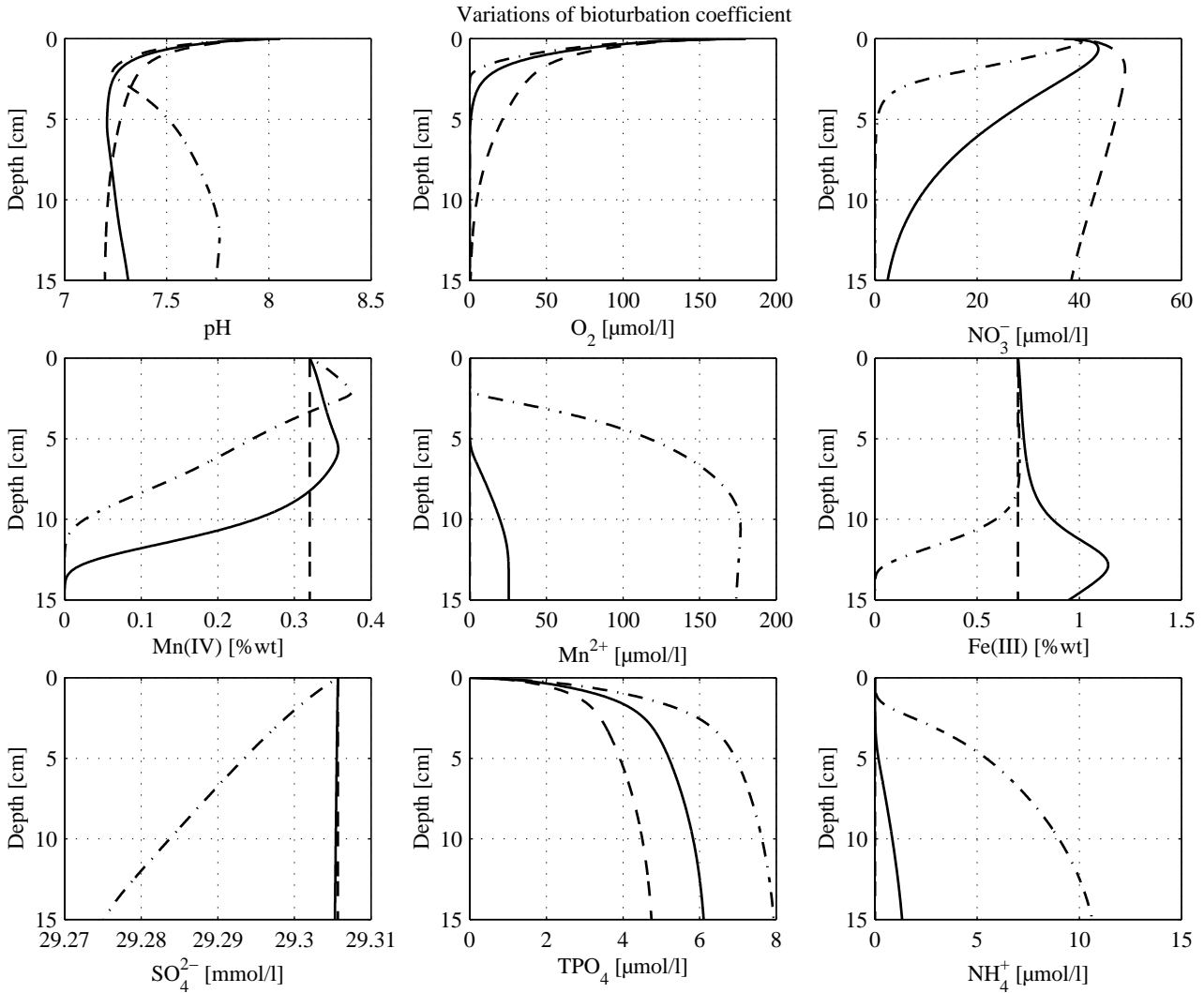


Abbildung 4.7: Konzentrationsverteilungen, die sich aus Variationen des Biodiffusionskoeffizienten  $D_B$  ergeben, bei Festhalten der restlichen Parameter. Die Konzentrationsprofile resultieren aus Simulationen mit Werten für den Biodiffusionskoeffizienten von  $0.12 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$  (gestrichelte Linie),  $0.25 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$  (durchgezogene Linie) und  $0.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$  (strichpunkt Linie).

In Abbildung 4.7 sind die, sich aus der Variation des Bioturbationskoeffizienten ergebenden, Konzentrationsprofile von  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{TPO}_4$  und  $\text{NH}_4^+$  sowie das resultierende pH-Profil dargestellt. In der Standardsimulation (durchgezogene Linien) betrug der Wert des Bioturbationskoeffizienten  $0.25 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$ , bei den Variationen wurde dieser Wert auf  $0.12 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$  (strichpunkt Linien) und  $0.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$  (gestrichelte Linien) geändert.

Ein geringer Bioturbationskoeffizient sorgt unter anderem für weniger Transport von reaktivem organischem Material in tiefere Sedimentschichten. Der Abbau dieses organischen Materials erfolgt daher vorwiegend in den oberen Sedimentschichten, d.h. über Sauerstoff, da dieser durch Diffusion aus dem Bodenwasser ständig nachgeliefert werden kann. Ist dieses reaktive Material schon innerhalb der obersten Sedimentzentimeter verbraucht, wird in den darunter liegenden Schichten nur noch refraktäreres organisches Material oxidiert. Dadurch kann der Sauerstoff tiefer in das Sediment eindringen. Die Zunahme der Sauerstoffeindringtiefe im Vergleich zur Standardsimulation beträgt immerhin über 6 cm (gestrichelte Linie). Da mehr Sauerstoff im Sediment enthalten ist, wird hier auch weniger Nitrat abgebaut. Die Nitratkonzentration steigt daher von  $4 \text{ μmol/l}$  in 15 cm Tiefe der Standardsimulation auf knapp  $40 \text{ μmol/l}$  an, demzufolge finden Mangan- und Eisenreduktion bei diesen Simulationen gar nicht mehr statt.

Eine Verdoppelung des Bioturbationskoeffizienten hat dagegen bei dieser Simulation auf die Sauerstoffeindringtiefe keine große Auswirkung mehr, da die Diffusion von Sauerstoff aus dem Bodenwasser in das Sediment, durch den starken Gradienten innerhalb der ersten Zentimeter für einen starken Transport sorgt. Der erhöhte Transport von organischem Material in tiefere Sedimentschichten bei dieser Simulation sorgt dagegen bei den Elektronenakzeptoren Nitrat, Mangan- und Eisenoxid für höhere Umsätze (strichpunkt Linien). Dies wird auch aus der Zusammenfassung der Oxidationspfade des organischen Materials in Tabelle 4.5, die sich aus den Variationen des Bioturbationskoeffizienten ergeben, deutlich. In tieferen Sedimentschichten setzt aufgrund der Verfügbarkeit von reaktivem organischen Material, aufgrund des stärkeren Transportes, sogar Sulfatreduktion ein (siehe Abbildung 4.7 und Tabelle 4.5). Der Abbau über die unterschiedlichen Elektronenakzeptoren spiegelt sich auch im Anstieg des pH-Werts, hervorgerufen durch den Verbrauch von  $\text{CO}_2$  bei der Mangan- und Eisenreduktion, wider. Bei  $\text{TPO}_4$  und  $\text{NH}_4^+$  ist die erhöhte Konzentration ebenfalls auf den verstärkten Abbau in der Tiefe zurückzuführen, da die Diffusion über die größere Distanz nicht so wirkungsvoll ist und sich die entsprechenden Spezies im Sediment akkumulieren können.

Elektronenakzeptor/ $D_B$	$0.12 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$	$0.25 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$	$0.50 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$
POC Oxidation durch $\text{O}_2$	89.41	88.42	84.74
POC Oxidation durch $\text{NO}_3^-$	0.77	1.62	3.72
POC Oxidation durch Mn(IV)	0.01	0.07	1.18
POC Oxidation durch Fe(III)	0.01	0.09	0.28
POC Oxidation durch $\text{SO}_4^{2-}$	0	0	0.28
Bildung von $\text{CH}_4$ durch Methanogenese	0	0	0

Tabelle 4.5: Tiefenintegrierter POC-Abbau über Sauerstoff, Nitrat, Mangan- und Eisenoxid und Sulfat sowie Bildung von Methan durch Methanogenese in  $\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$  bei einem Gesamtfluß von organischem Material auf das Sediment von  $90.2 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ .

Aus diesen Simulationen wird deutlich, daß eine gute Bestimmung der Bioturbationskoeffizienten der speziellen Station entscheidend für gute Simulationsergebnisse ist. Darüber hinaus sollte in Erwägung gezogen werden, wenn durch die Datenlage an der entsprechenden Station gesichert, den Transport der drei Fraktionen des organischen Materials an unterschiedliche Bioturbationskoeffizienten, die mit unterschiedlichen Tracern bestimmt wurden, zu koppeln, um eine realitätsnähere Beschreibung dieser Prozesse auf den unterschiedlichen Zeitskalen zu erreichen.

#### 4.3.3 Variation der Sedimentationsrate

Die Sedimentationsrate kann mit Hilfe von Altersbestimmungen z.B. über  $^{14}\text{C}$ -Datierungen in unterschiedlichen Sedimenttiefen relativ genau bestimmt werden. Bei Sedimentationsraten von wenigen Zentimetern in 1000 Jahren in der Tiefsee kann mit dieser Methode allerdings nur die mittlere Sedimentationsrate der letzten Jahrtausende bestimmt werden. Über die Berechnung der Geschwindigkeit, mit der das Sediment aufwächst, geht die Sedimentationsrate vor allem in die Advektionsgeschwindigkeit des partikulären Materials ein. Über die Sedimentkompaktion hat sie aber auch Einfluß auf die Porenwassergeschwindigkeit und damit auch auf die Verteilung der gelösten Spezies (siehe Kapitel 3.3.4)

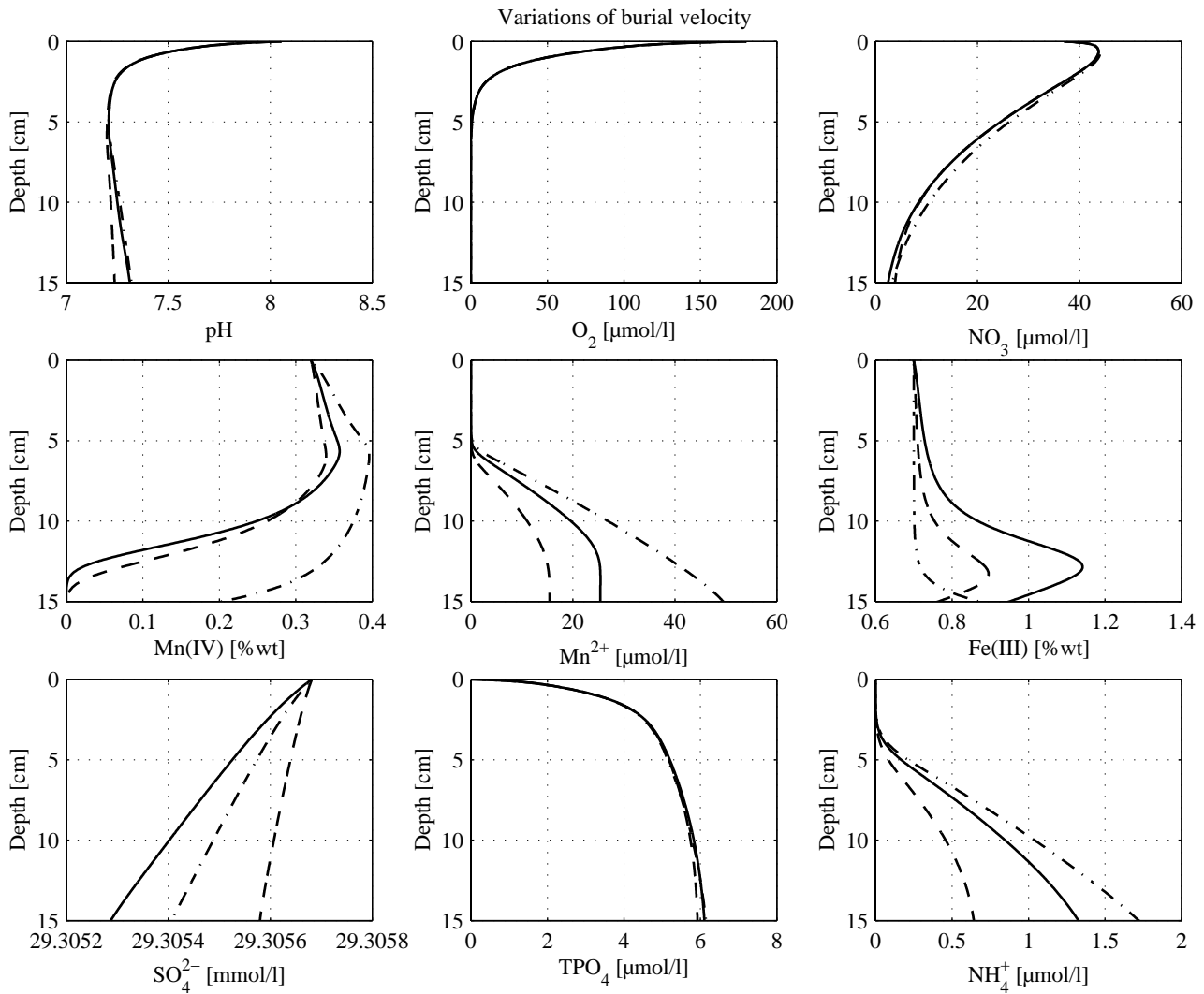


Abbildung 4.8: Konzentrationsverteilungen, die sich aus Variationen der Sedimentationsgeschwindigkeit (burial velocity) ergeben, bei Festhalten der restlichen Parameter. Die Konzentrationsprofile resultieren aus Simulationen mit Werten der Sedimentationsgeschwindigkeit von  $1.17 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$  (gestrichelte Linie),  $2.35 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$  (durchgezogene Linie), und  $4.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$  (strichpunkt Linie).

In Abbildung 4.8 sind die Ergebnisse der Simulationen mit  $1.17 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$  (gestrichelte Linie),  $2.35 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$  (durchgezogene Linie) und  $4.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$  (strichpunkt Linie) dargestellt. Anhand der Konzentrationsprofile wird deutlich, daß auch eine Verdoppelung der Sedimentationsrate keinen großen Einfluß auf die Verteilung der Spezies hat. Zwar erfolgt auch hier eine Verschiebung des Abbaus reaktiven organischen Materials bei Steigerung der Sedimentationsrate in die Tiefe (siehe Profile von Mn(IV) und Fe(III)), aber wie aus Abbildung 4.8 deutlich wird, sind die Auswirkungen auch bei diesen Spezies relativ gering. Es muß allerdings angemerkt werden, daß sich aufgrund der Definition der Randwerte für die Feststoffe Mn(IV) und Fe(III) (konstante Konzentration) bei einer Erhöhung der Sedimentationsrate auch deren Eintrag in das Sediment erhöht. Beim tiefenintegrierten Abbau des organischen Materials der einzelnen Elektronenakzeptoren, sind nur Änderungen in der Größenordnung kleiner als 1 Prozent zu beobachten.

Liegen an einer Station keine verlässlichen Daten zur Bestimmungen der Sedimentationsrate vor, so haben die Simulationen gezeigt, daß der Fehler, der sich aus einer Schätzung oder aus Analogieüberlegungen ähnlicher Stationen ergibt, vernachlässigbar klein ist.

#### 4.3.4 Variation der Porosität

Um den Einfluß der Porosität auf die Simulationsergebnisse zu überprüfen, wurde das Profil der Porosität der Standardsimulation parallel um jeweils 0.1 über die komplette Sedimentsäule verringert. Die Konzentrationsprofile aus dem Standardlauf mit einem Porositätswert an der Oberfläche von 0.9 und einem Wert von 0.69 am Profilende ist in Abbildung 4.9 mit der durchgezogenen Linie dargestellt. Die gestrichelte Linie resultiert aus der Porositätsvorgabe an der Oberfläche von 0.8 und am Profilende von 0.59 und die Strichpunktlinie resultiert aus der Porositätsvorgabe an der Oberfläche von 0.7 und am Profilende von 0.49. Abbildung 4.9 belegt eindrucksvoll, welchen großen Einfluß die Variationen der Porosität auf das Modellergebnis hat.

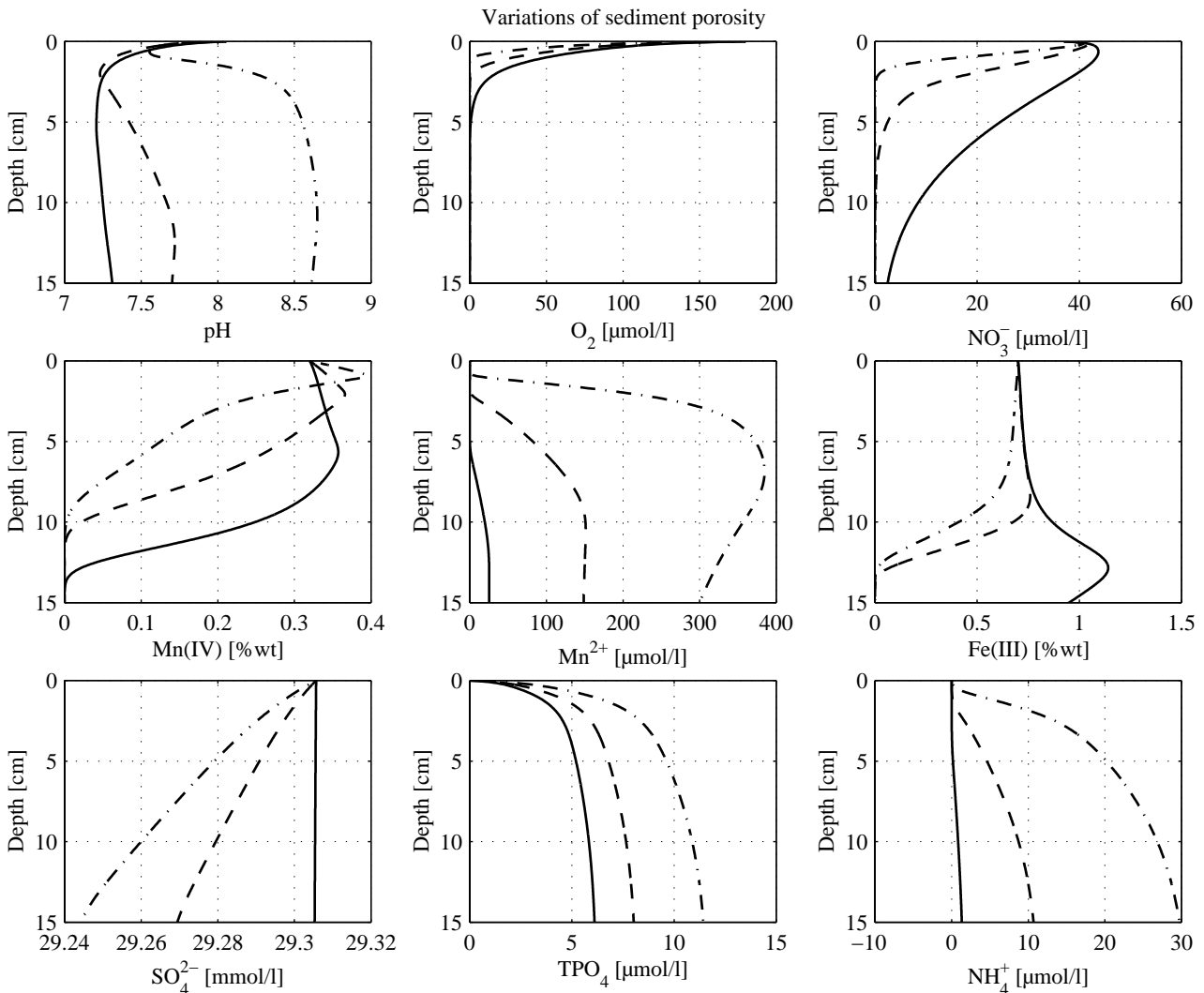


Abbildung 4.9: Konzentrationsverteilungen, die sich aus Variationen der Porosität ergeben, bei Festhalten der restlichen Parameter. Die Konzentrationsprofile resultieren aus Simulationen mit Porositätswerten an der Oberfläche von 0.9 (durchgezogene Linie), 0.8 (gestrichelte Linie), und 0.7 (strichpunkt Linie). Die Werte am unteren Rand wurden entsprechend auf 0.69, 0.59 und 0.49 gesetzt, der Tiefenabschwächungskoeffizient blieb unverändert.

Die Verringerung der Porosität sorgt vor allen Dingen für einen kleineren Transport der im Porenwasser gelösten Stoffe. Daher sinkt die Sauerstoffeindringtiefe von ca. 5 cm im Standardlauf auf eine Tiefe von ca. 2 cm bei der geringsten Porosität, da weniger Sauerstoff in der gleichen Zeit aus dem Bodenwasser in das Sediment diffundieren kann. Beim Konzentrationsprofil von Phosphat und Ammonium sorgt der eingeschränkte Transport dafür, daß das durch den Abbau des organischen Materials im Sediment frei werdende Phosphat und Ammonium nicht so effektiv an die Sedimentoberfläche transportiert werden kann. Besonders hervorzuheben sind bei dieser Simulation die Profilverläufe des pH-Werts unter den unterschiedlichen Porositätsbedingungen. Während sich bei der

Variation anderer Parameter der Verlauf des pH-Profiles als relativ unempfindlich auf Änderungen gezeigt hat, hat die Porosität, wie in Abbildung 4.9 dargestellt ist, auf den pH-Wert sehr großen Einfluß. Hier ist vor allem das bei der Mangan- und Eisenreduktion verbrauchte  $\text{CO}_2$  für den Verlauf der pH-Kurve verantwortlich. Zum einen wird durch den frühen Abbau des Sauerstoffs und des Nitrats die Mangan- und Eisenreduktion gegenüber dem Standardlauf deutlich erhöht (siehe Tabelle 4.6) und zum anderen kann das bei dieser Reaktion verbrauchte  $\text{CO}_2$  nur sehr viel langsamer durch  $\text{CO}_2$  aus dem Bodenwasser ersetzt werden.

<b>Elektronenakzeptor/Porsität: oben/unten</b>	<b>0.9/0.69</b>	<b>0.8/0.59</b>	<b>0.7/0.49</b>
POC Oxidation durch $\text{O}_2$	89.41	88.42	82.0
POC Oxidation durch $\text{NO}_3^-$	0.77	2.84	4.7
POC Oxidation durch Mn(IV)	0.01	0.45	2.71
POC Oxidation durch Fe(III)	0.01	0.21	0.52
POC Oxidation durch $\text{SO}_4^{2-}$	0	0.23	0.27
Bildung von $\text{CH}_4$ durch Methanogenese	0	0	0

Tabelle 4.6: Tiefenintegrierter Abbau von organischem Material über Sauerstoff, Nitrat, Mangan- und Eisenoxid, Sulfat und Methan in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  bei einem Gesamtfluß von organischem Material auf das Sediment von  $90.2 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ .

Wie aus diesen Simulationen deutlich geworden ist, ist die Beschreibung der Porosität der speziellen Station ein für das Modellergebnis fundamental wichtiger Parameter, von dem die Güte der Modellergebnisse im hohem Maße abhängt.

#### 4.3.5 Einfluß unterschiedlicher Definitionen der Tortuosität

Die Korrektur der Diffusionskoeffizienten über den Tortuositätsfaktor  $\theta^2$  nach Formel 3.4 wird bei allen Transportprozessen für die im Porenwasser gelösten Spezies berücksichtigt (siehe Transport-Reaktionsgleichungen in Kapitel 3.7). Es gibt viele Ansätze zur mathematischen Beschreibung der Tortuosität im Sediment. Die drei in dem Modell implementierten von Archie (1942), Low (1981) und Weissberg (1963) werden am Beispiel der Standardsimulation miteinander verglichen. Die Konzentrationsverteilungen in Abbildung 4.10, die mit den drei unterschiedlichen Ansätzen berechnet wurden, zeigen bei dieser Simulation keine nennenswerten Unterschiede. Dies ist vor allem durch den relativ linearen und sehr ähnlichen Kurvenverlauf des Tortuositätsfaktors in Abhängigkeit von der Porosität begründet, der sich aus den drei Ansätzen bei Porositätswerten, die größer als 0.5 sind, ergibt (siehe Abbildung 3.4 auf Seite 23). Bei der hier betrachteten Station liegen die Porositätswerte an der Oberfläche bei 0.9 und am Ende des simulierten Profils bei 0.69. Deutlichere Unterschiede sind bei Stationen zu erwarten, die geringere Porositätswerte im Profil aufweisen.

Wie bereits in Kapitel 3.3 erwähnt, wurde bei allen folgenden Simulationen der Ansatz von Archie (1942) verwendet, da dieser sowohl in sandigem (Lerman, 1979) als auch in schlammigen Sediment (Ullman und Aller, 1982) angewendet werden kann.



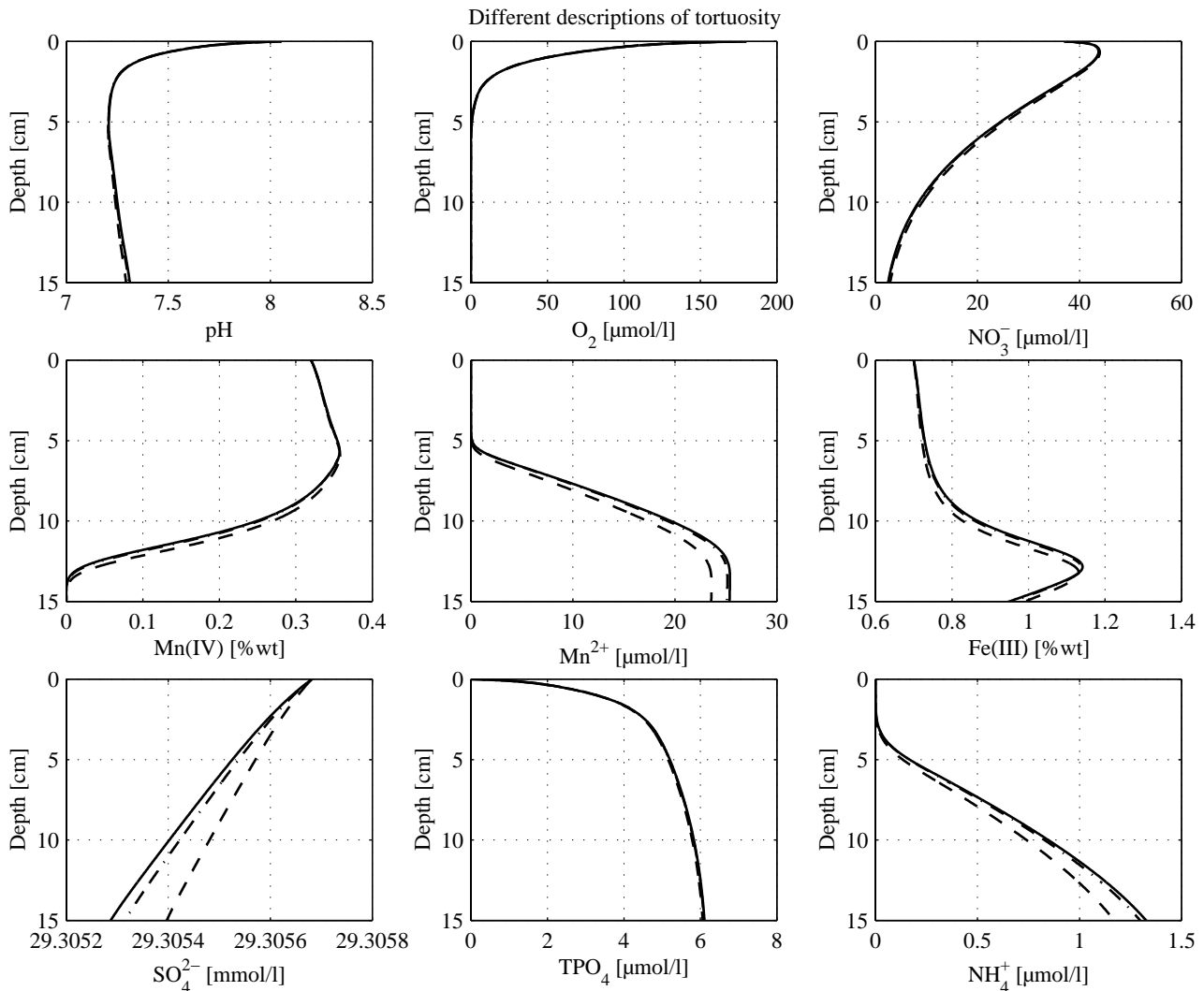


Abbildung 4.10: Konzentrationsverteilungen, die sich aus unterschiedlichen Definitionen der Tortuosität im Modell ergeben, bei Festhalten der restlichen Parameter. Die Konzentrationsprofile resultieren aus Simulationen, die die Beschreibung von Archie (1942) (durchgezogene Linie), Low (1981) (gestrichelte Linie) und Weissberg (1963) (strichpunkt Linie), aus Formel 3.5, verwenden.

#### 4.3.6 Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Abbaus organischen Materials und des Flusses von organischem Material auf das Sediment

Die Variationen der Abbaukonstante und des Flusses von organischem Material auf das Sediment sind die Parameter, mit denen hauptsächlich die Anpassung an die gemessenen Konzentrationsprofile erfolgt. Wie in den Kapiteln 4.3.2 bis 4.3.4 gezeigt wurde, ist dieses Anpassen der Modellparameter an die gemessenen Profile allerdings erst sinnvoll, nachdem die physikalischen Eigenschaften des Sediments und die Spezieskonzentrationen am oberen Sedimentrand durch Messungen bestimmt wurden. Die Kombination aus gemessenen Sauerstoffverbrauchsraten, die mit Hilfe von benthischen Kammern bestimmt werden, sowie den aus Messungen gewonnenen Speziesprofilen verringert die Anzahl der Freiheitsgrade soweit, daß der zur Beschreibung dieser Parameter notwendige Gesamtfluß von organischem Material auf das Sediment als eindeutiges Ergebnis der Simulation betrachtet werden kann. Die Verteilung des Gesamtflusses auf die drei synthetischen Fraktionen, in die das organische Material eingeteilt wurde, gibt nur einen groben Überblick über die tatsächliche Reaktivität des am Boden ankommenden organischen Materials. Die Verteilung auf die drei Fraktionen kann nicht als eindeutig bezeichnet werden, da die Kombinationen aus den unbekanntem Flüssen und den unbekanntem Abbaukonstanten mehr als eine Lösung zulassen.

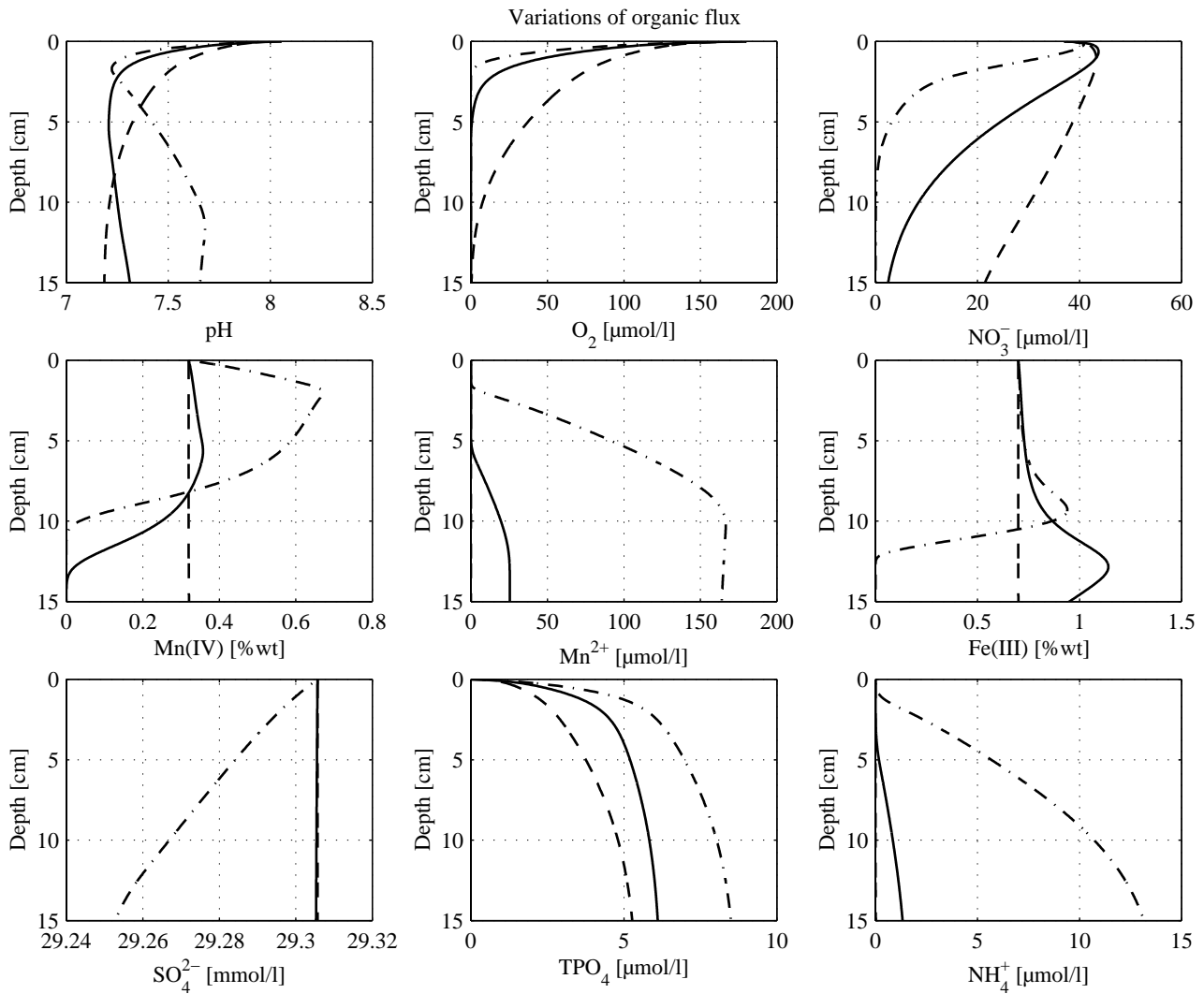


Abbildung 4.11: Konzentrationsverteilungen, die sich aus Variationen des Flusses der labilen organischen Substanz ( $F_{G\#1}$ ) ergeben, bei Festhalten der restlichen Parameter. Die Konzentrationsprofile resultieren aus Simulationen mit Werten für den Fluß von  $9 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  (gestrichelte Linie),  $19 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  (durchgezogene Linie) und  $38 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  (strichpunkt Linie).

Aus Abbildung 4.11 wird deutlich, daß generell ein höherer Fluß von organischem Material auf das Sediment die Sauerstoff- und Nitrateindringtiefe reduziert und an der gezeigten Station auch für verstärkte Mangan und Eisenreduktion verantwortlich ist. Mehr organisches Material sorgt für erhöhte Umsatzprozesse im Sediment, was sich in der Zusammenfassung der Oxidationspfade des organischen Materials in Tabelle 4.7 widerspiegelt.

Variationen von $F_{g\#1} [\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}]$	9	19	38
Gesamtfluß $[\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}]$	80.2	90.2	109.2
POC Oxidation durch $\text{O}_2$	79.2	88.42	104.3
POC Oxidation durch $\text{NO}_3^-$	1.0	2.84	3.9
POC Oxidation durch Mn(IV)	0.03	0.45	0.5
POC Oxidation durch Fe(III)	0	0.21	0.2
POC Oxidation durch $\text{SO}_4^{2-}$	0	0.23	0.3
Bildung von $\text{CH}_4$ durch Methanogenese	0	0	0.01

Tabelle 4.7: Tiefenintegrierter Abbau von organischem Material über Sauerstoff, Nitrat, Mangan- und Eisenoxid, Sulfat und Methan in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ .

Das komplette organische Material dieser Fraktion wird in den obersten 15 cm verbraucht und folglich steigen die Gesamtumsatzraten im Sediment. Da ein starker Gradient des organischen Materials

in der Oberfläche auch für einen höheren Transport verantwortlich ist, werden nicht nur die Verringerung der Sauerstoff- und Nitratkonzentrationen, sondern auch die Reduktion von Mn(IV) und Fe(III) gefördert, da mehr reaktives Material in größere Sedimenttiefen gelangt.

Erhöht sich dagegen die Reaktivität des organischen Materials, findet der Abbau schon in weiter oben gelegenen Sedimentschichten statt. Der Abbau erfolgt in höherem Maße über Sauerstoff, das in den oberen Schichten durch Diffusion schnell aus dem Bodenwasser nachgeliefert werden kann. Damit reduziert sich der Anteil der Nitrat-, Mangan- und Eisenreduktion bei der Simulation (Abbildung 4.12).

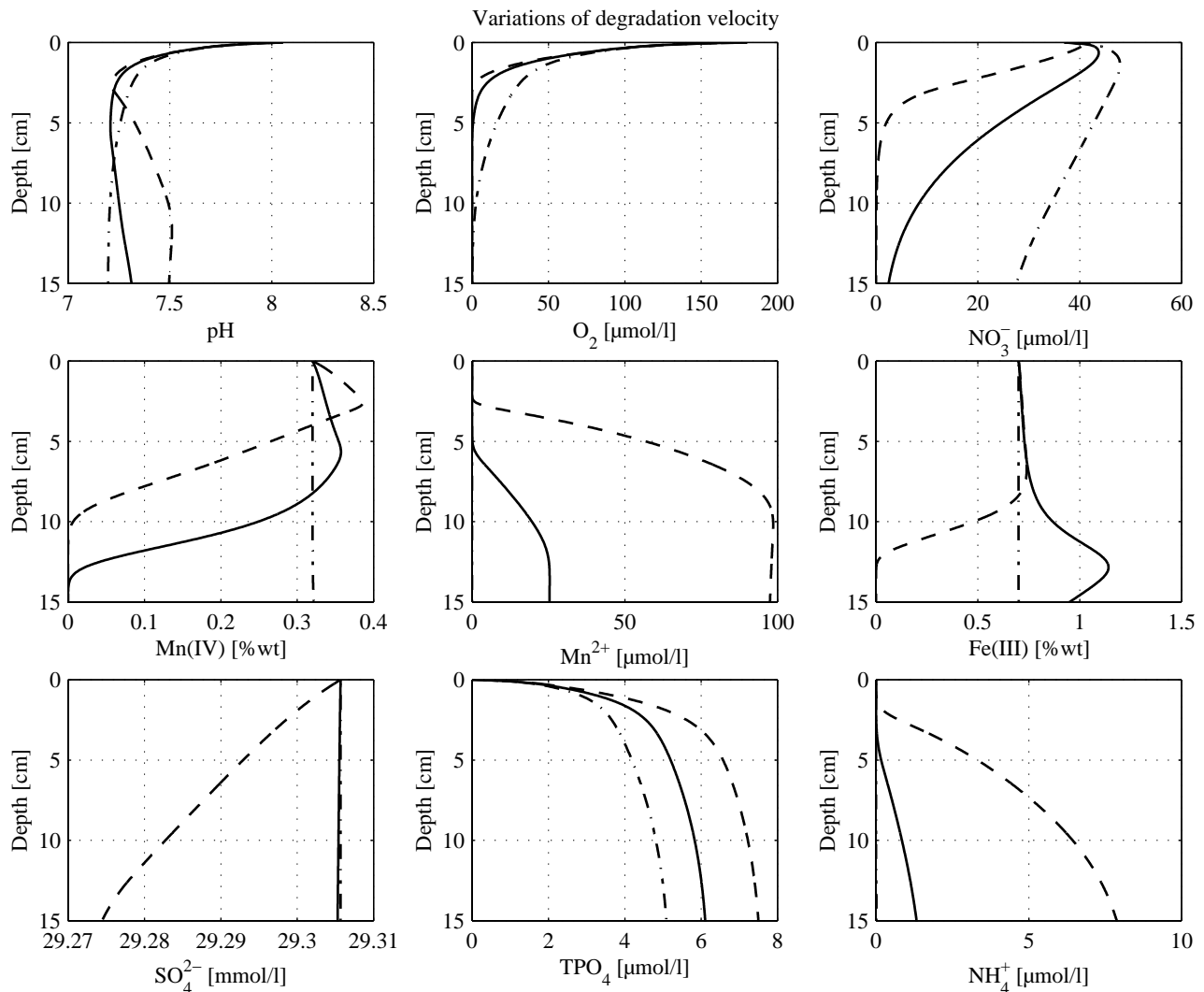


Abbildung 4.12: Konzentrationsverteilungen, die sich aus Variationen der kinetischen Konstante ( $k_{G\#1}$ ) des Abbaus der mittleren labilen organischen Substanz ergeben, bei Festhalten der restlichen Parameter. Die Konzentrationsprofile resultieren aus Simulationen mit Werten für die kinetischen Konstante von 0.18  $\text{a}^{-1}$  (gestrichelte Linie), 0.35  $\text{a}^{-1}$  (durchgezogene Linie) und 0.7  $\text{a}^{-1}$  (Strichpunktlinie).

Bei einer Verringerung der Reaktivität wird mehr organisches Material durch Bioturbation in tiefere Sedimentschichten transportiert, da es nicht so schnell in den oberen Bereichen des Sediments abgebaut wird und die Transportprozesse länger wirken können. Damit wird aber auch die Strecke länger, die z.B. Sauerstoff braucht, um diffusiv in die entsprechenden Tiefen zu gelangen, der Abbau erfolgt daher über die anderen zur Verfügung stehenden Elektronenakzeptoren (siehe Tabelle 4.8). Während bei einer großen Geschwindigkeitskonstante 98.9 Prozent des organischen Materials über Sauerstoff abgebaut wird, verringert sich dieser Anteil bei der kleinsten hier gewählten Geschwindigkeitskonstante auf 95.5 Prozent. Bei Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten sinkt

daher nicht nur der Umsatz im Sediment, sondern auch der Anteil der Elektronenakzeptoren am Abbau des organischen Materials.

<b>Elektronenakzeptor/<math>k_{g\#1}</math> [<math>a^{-1}</math>]</b>	<b>0.18</b>	<b>0.35</b>	<b>0.7</b>
POC Oxidation durch $O_2$	86.0	88.42	89.24
POC Oxidation durch $NO_3^-$	3.09	2.84	0.94
POC Oxidation durch Mn(IV)	0.59	0.45	0.02
POC Oxidation durch Fe(III)	0.22	0.21	0
POC Oxidation durch $SO_4^{2-}$	0.29	0.23	0
Bildung von $CH_4$ durch Methanogenese	0.01	0	0

Tabelle 4.8: Tiefenintegrierter POC-Abbau über Sauerstoff, Nitrat, Mangan- und Eisenoxid, Sulfat und Methan in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  bei einem Gesamtfluß von organischem Material auf das Sediment von  $90.2 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ .

Die Profile, die sich aus der Simulation eines höheren Flusses von organischem Material auf das Sediment ergeben (Strichpunktlinie in Abbildung 4.11), haben daher einen ähnlichen Verlauf wie die, die sich aus einer Verringerung der Abbaugeschwindigkeit (Abbildung 4.12) ergeben.

#### 4.3.7 Zusammenfassung der Sensitivitätsanalyse

In Tabelle 4.8 sind die Ergebnisse der Sensitivitätsanalysen mit C. CANDI zusammengefaßt. Ein großer Einfluß auf die Ergebnisse der Simulation ist mit +, ein geringer mit - gekennzeichnet.

Szenario	Einfluß auf Simulation
vertikale Auflösung	+++
Bioturbationskoeffizient	++
Sedimentationsrate	-
Porosität	+
Definition der Tortuosität	-
Reaktionsgeschwindigkeiten	+
Fluß von organischem Material	+

Tabelle 4.8: Zusammenfassung der Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse. Ein großer Einfluß auf die Ergebnisse der Simulation ist mit +, ein geringer mit - gekennzeichnet.

Die Simulationen, die in diesem Kapitel dargestellt wurden, haben gezeigt, daß die vertikale Auflösung des Modellgitters, die Größe des Bioturbationskoeffizienten, die vertikale Verteilung der Porosität, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowie der Fluß von organischem Material für die Ereignisse von großer Bedeutung sind. Während es sich bei den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und dem Fluß um die Parameter handelt, mit denen das Modell vorwiegend an die Situationen der modellierten Stationen angepaßt wird, sind die Bioturbationskoeffizienten und die vertikale Auflösung Randwerte, die aus Messungen bzw. Längenskalenüberlegungen und Sensitivitätstests möglichst gut bestimmt werden müssen.

Die Belegung der Zahlenwerte für die Sedimentationsrate und die Definition der Tortuosität haben bei der hier gewählten Parametervariation keinen großen Einfluß auf die Simulationsergebnisse gezeigt. Bei geringen Porositäten ( $< 0.5$ ) sollte allerdings auf die Beschreibung der Tortuosität besonderer Wert gelegt werden, da sich hier bei den drei Ansätzen deutliche Unterschiede gezeigt haben.

## 5 Hydrographie des nördlichen Indischen Ozeans

Das Gebiet, in dem im Rahmen dieser Arbeit die geochemischen Umsatzprozesse im Sediment der Tiefsee untersucht wurden, liegt im Arabisches Meer. Als Arabisches Meer wird der nordwestliche Teil des Indischen Ozeans bezeichnet (Abbildung 5.2). Es ist im Süden vom Äquator, im Westen und Norden vom Afrikanischen bzw. Asiatischen Kontinent und im Osten durch die Indische Halbinsel begrenzt. Seine Größe beträgt ca.  $6.2 \cdot 10^6 \text{ km}^2$  (Burkill et al., 1992), wobei ca. 25 Prozent auf die Schelfgebiete entfallen (Shetye et al., 1994). Die hohe Verdunstungsrate und die sehr geringe Menge von Flußeinträgen sind verantwortlich für die charakteristisch hohen Salzgehalte an der Oberfläche mit Werten bis zu 36.5 (Pickard und Emery, 1990). Diese Werte konnten auch auf der Ausfahrt SO118 im April 1997 an den Stationen im westlichen und zentralen Arabisches Meer gemessen werden (Luff, 1998b).

Die Zirkulation des Indischen Ozeans unterscheidet sich grundlegend von derjenigen des Atlantischen oder Pazifischen Ozeans. Hervorgerufen durch den Monsun ändert sich im Indischen Ozean das Windfeld im saisonalen Zyklus. Dies hat große saisonale Variationen der Oberflächenströmungen zur Folge. Die grundlegenden Erkenntnisse der hydrographischen Verhältnisse dieser Region wurden während der "*Internationalen Indischen Ozean Expedition*" zwischen 1962 und 1965 gewonnen. Die Ergebnisse wurden von Wyrтки (1971) in einem Atlas zusammengefaßt und beschrieben (Wyrтки, 1973). Für eine umfassende Beschreibung des Monsunregimes wird darüber hinaus auf das Buch von Fein und Stephens (1987) verwiesen. Die Prozesse im Sediment sind von der Primärproduktion in der euphotischen Zone und der Zirkulation der Wassermassen direkt gesteuert. In diesem Kapitel soll daher ein kurzer Überblick über die hydrographische Situation im nordwestlichen Indischen Ozean gegeben werden.

Die starken, vorwiegend windgetriebenen, Strömungen an der Oberfläche und die geostrophisch balancierten in der tieferen Wassersäule sorgen für eine Verteilung der lebendigen Biomasse an der Oberfläche und der toten absinkenden Biomasse. Die Zirkulation hat folglich großen Anteil an den großräumigen Verteilungen der Sedimentlebensgemeinschaften in der Tiefsee. Insbesondere im Arabischen Meer, dem nordwestlichen Teil des Indischen Ozeans (siehe Abbildung 5.1) sind große Unterschiede in der Besiedlung des Meeresbodens zu finden (Pfanckuche et al., 2000). Das Produktivitätsmuster im Oberflächenwasser spiegelt sich im vertikalen Partikelfluß mit einer Verzögerung von ungefähr einem Monat in 3000m Tiefe wider (Reemtsma et al., 1990). Der lithogene Anteil äolischer Herkunft (vorwiegend Sand aus umliegenden Wüsten und Steppen) fördert im nordwestlichen Teil des Arabischen Meeres eine rasche Sedimentation des an der Oberfläche produzierten organischen Materials in die Tiefsee (Ittekkot, 1993), da es zusammen mit dem organischen Material Aggregate bildet. Diese Aggregate haben eine höhere Sinkgeschwindigkeit als das organische Material alleine und sie befördern so das organische Material relativ schnell zum Meeresboden (Ittekkot, 1993). Daher können die Prozesse im Sediment nicht unabhängig von den Prozessen in der Wassersäule und insbesondere an der Meeresoberfläche betrachtet werden. Letztere haben großen Einfluß auf die Umsatzraten im Sediment, sowohl in der räumlichen als auch in der zeitlichen Verteilung der Nährstoffflüsse. So gelangt z.B. durch Auftriebsprozesse vor der Küste Omans nährstoffreiches Wasser in die euphotische Zone und sorgt für starke Primärproduktion und hohe Sedimentationsraten in diesem Gebiet. Im offenen Ozean dagegen unterbinden ausgeprägte Sprungschichten weitestgehend den Austausch des nährstoffarmen Oberflächenwassers mit dem darunterliegenden nährstoffreichen Wassers, so daß in diesen Gebieten kaum Primärproduktion stattfindet, was dort zu einer sehr geringen Sedimentation führt. Satellitenbeobachtungen zeigten eine hohe und jahreszeitlich variierende Phytoplanktonproduktion im Arabischen Meer (Antoine et al., 1996; Antoine und Morel, 1996). Dieses saisonale Signal, das an der Oberfläche durch den Monsoon geprägt wird, läßt sich im Sediment nachweisen. Der mit Sedimentfallen gemessene Partikelfluß weist wäh-

rend beider Monsunperioden deutliche Maxima auf (Haake et al., 1993). Hohe Windgeschwindigkeiten und die damit zusammenhängende tiefere Durchmischung der Oberflächenschicht, sind hauptsächlich für das Produktivitäts- und Sedimentationsmuster im offenen Arabischen Meer verantwortlich (Nair et al., 1989). Die Durchmischung sorgt für ein erhöhtes Nährstoffangebot aus tieferen Wasserschichten und führt damit zu erhöhter Primärproduktion im offenen Ozean. Im westlichen und östlichen Teil des Beckens machen sich die Einflüsse der küstennahen Auftriebsgebiete bemerkbar, die zu extrem hohen vertikalen Flußraten von organischem Material im Arabischen Meer führen. Mit Gesamtflüssen von organischem Material zwischen  $21$  und  $47 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$  gehört das Arabische Meer zu den Ozeanbereichen mit den höchsten jährlichen Partikelflüssen in die Tiefsee.

### 5.1 Lage der Hauptstationen im Arabischen Meer

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelten numerischen Modell C. CANDI wurden die geochemischen Prozesse in der Tiefsee des Arabischen Meeres untersucht. Ein umfangreicher Datensatz (siehe Kapitel 6) wurde im Rahmen des Projekts BIGSET an den fünf Hauptstationen (NAST, CAST, WAST, EAST und SAST, Abbildung 5.1) erhoben. Die Stationen (WAST, CAST, EAST) werden darüber hinaus seit über zehn Jahren von der Arbeitsgruppe Prof. Ittekkot (Universität Hamburg) mit Sinkstofffallen beprobt und bieten daher eine gute Voraussetzung zur Untersuchung biogeochemischer Prozesse in der Tiefsee, da umfangreiche Datensätze dieser Stationen vorhanden sind.

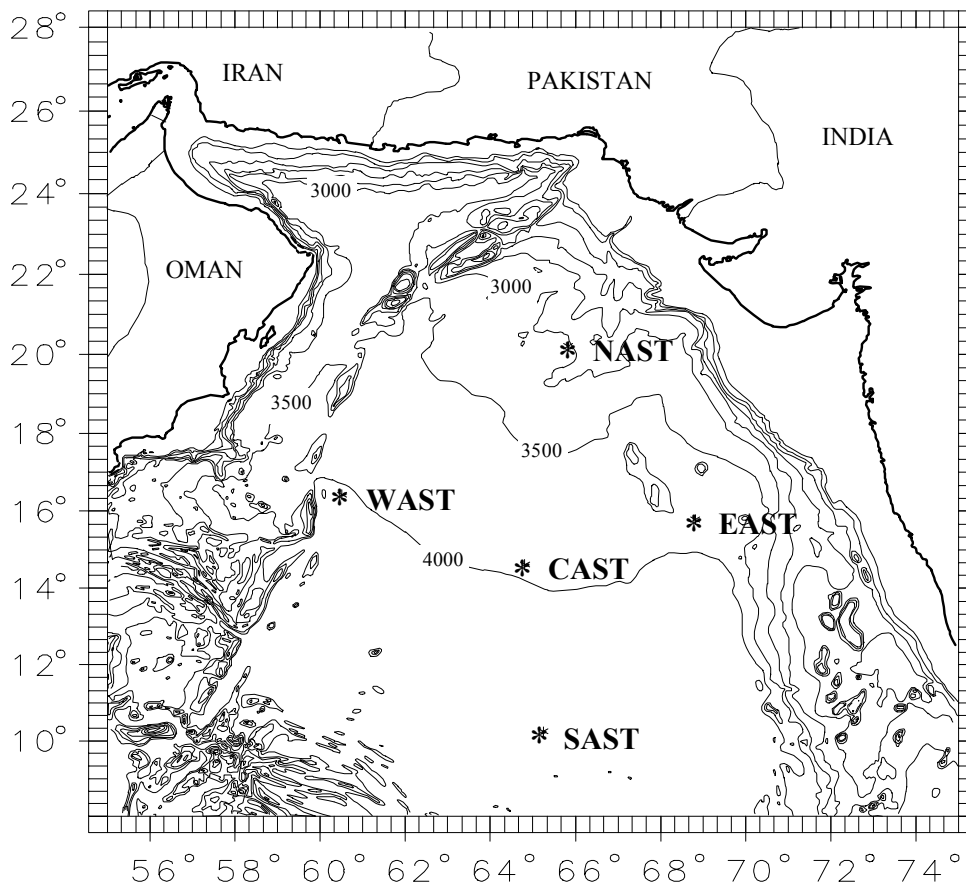


Abbildung 5.1: Bathymetrie des Arabischen Meeres sowie die Lage der Hauptstationen NAST, WAST, CAST, EAST und SAST.

Die Bathymetrie der direkten Umgebung der Stationen wurden auf den Ausfahrten SO118 und SO129 mit dem Hydrosweepsystem der FS SONNE erstellt und von Luff (1998a) und Pfannkuche und Utecht (1999) zusammengefaßt. Bei allen Stationen ist das direkte Umfeld ( $\varnothing$  10 km) relativ eben ohne größere Erhebungen. In der Nähe der Station WAST (ca. 40 km westlich) befindet sich eine Erhebung, die auch in Abbildung 5.1 zu erkennen ist, die bis zu einer Wassertiefe von ca. 1920 m aufsteigt. Diese Erhebung ist für die Station WAST von Bedeutung, da sie höchstwahrscheinlich die Quelle für den sich an der Sedimentoberfläche befindlichen Turbidit darstellt. Die Positionen und die Wassertiefen der untersuchten Stationen wurden in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

Station	Position	Wassertiefe
NAST	20°00'N / 65°35'E	3190m
WAST	16°13'N / 60°16'E	4050m
CAST	14°25'N / 64°34'E	3950m
EAST	15°35'N / 68°34'E	3850m
SAST	10°02'N / 65°00'E	4420m

Tabelle 5.1: Position und Wassertiefe der Stationen im Arabischen Meer.

Im Rahmen des Projekts wurde die Station WAST viermal besucht, NAST, CAST und SAST konnten dreimal und EAST zweimal beprobt werden. Die Expeditionszeiten der vier Fahrten in das Arabische Meer sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Expedition	Datum
METEOR 31/3	6.3.-22.3.1995
METEOR 33/1	22.9.-31.10.1995
SONNE 118	31.3.-11.5.1997
SONNE 129	30.1.-8.3.1998

Tabelle 5.2: Schiffsreisen und Zeiträume auf denen die in dieser Arbeit verwendeten Daten gewonnen wurden.

## 5.2 Windverhältnisse über dem Indischen Ozean

Hervorgerufen durch die großen Landmassen im Norden des Indischen Ozeans und die unterschiedlichen Wärmeeigenschaften von Land und Meer werden im jahreszeitlichen Wechsel großräumig zirkulierende Windfelder angetrieben. Durch die geringere Wärmekapazität verändert sich die Oberflächentemperatur des Landes viel schneller als die des Ozeans. Daher ist in den Sommermonaten die Luft über dem asiatischen Festland wärmer, in den Wintermonaten ist sie dort kälter als über dem Ozean. Diese unterschiedliche Erwärmung der Atmosphäre erzeugt horizontale Druckunterschiede, die durch Winde ausgeglichen werden. Da sich der Monsun über ein großes Gebiet der Erde erstreckt, werden die Luftströmungen durch die Rotation der Erde modifiziert, so daß die Luftströmung parallel zu den Isobaren verläuft. Als Folge ergibt sich von November bis März über dem nördlichen Indischen Ozean eine mittlere Luftströmung aus Nordost (NO-Monsun) und von Mai bis September eine mittlere Luftströmung aus Südwest (SW-Monsun).

Während des NO-Monsun gleicht die atmosphärische Zirkulation über dem nördlichen Indischen Ozean weitestgehend derjenigen der übrigen Ozeane. Die östlichen Winde werden durch ein Hochdruckgebiet, das durch die winterliche Abkühlung über dem Kontinent entsteht, und dem Tiefdruckgebiet über dem noch warmen Ozean hervorgerufen. Im Bereich des Äquators konvergieren diese Winde mit dem Südostpassat. Mit der Erwärmung der asiatischen Landmassen im Frühjahr gleichen sich die horizontalen Luftdruckunterschiede allmählich aus. Diese geänderte Luftdruckverteilung sorgt für ein Abflauen des NO-Monsuns und leitet eine Intermonsunphase ein, die durch sehr schwache Winde gekennzeichnet ist. Die weitere Erwärmung der Luftmassen über dem Kontinent und deren Aufsteigen führt dort zur Bildung eines Tiefdruckgebietes. Als Folge stellen sich im Mai Winde aus Südwest über dem nördlichen Indischen Ozean ein und die Zeit des SW-Monsuns

beginnt. Im Juli ist er voll entwickelt und der Südostpassat der südlichen Hemisphäre setzt sich jetzt im Westen des Indischen Ozeans über den Äquator nach Norden fort. Eine Folge dieser Druckverteilungen sind die kräftigen küstenparallelen Winde im nordwestlichen Indischen Ozean. Die Abkühlung des Kontinents im Herbst sorgt wiederum für eine Luftdruckangleichung und leitet wiederum eine Intermonsunphase ein.

### 5.3 Oberflächenzirkulation im nordwestlichen Indischen Ozean

Die sich im Laufe eines Jahres ändernden Windfelder über dem nördlichen Indischen Ozean haben starke Änderungen der Oberflächenzirkulation im gesamten Indischen Ozean zur Folge. Im Arabischen Meer führt dieser saisonale Wechsel zur weltweit größten Änderung einer Meeresströmung. Zwischen Dezember und Februar transportiert der Somalstrom des NO-Monsuns bis zu 20 Sv nach Süden (Quadfasel und Schott, 1983). Er vereinigt sich mit dem nordwärts fließenden Ostafrikanischen Küstenstrom und bildet den südäquatorialen Gegenstrom bei ca. 3° S. Wenige Monate später speist der ostafrikanische Küstenstrom den mit ca. 60 Sv und mit Strömungsgeschwindigkeiten von bis zu 200 cm/s nach Norden setzenden Somalstrom des SW-Monsuns (Fischer et al., 1996).

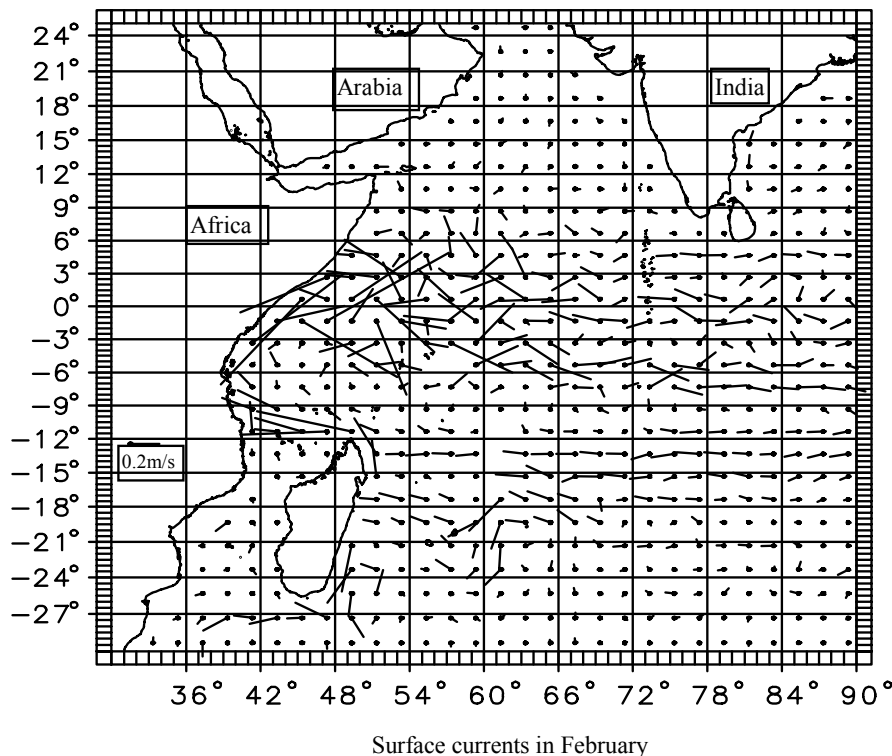


Abbildung 5.2: Oberflächenströmung im Indischen Ozean während des NO-Monsuns (Februar) nach (Simmons et al., 1988). Die Vektoren sind am Kopf an der Gitterzelle befestigt und der Schwanz zeigt in die Richtung der Strömung. Deutlich zu erkennen ist der nach Osten setzende Nordäquatorialstrom, der sich mit dem nach Süden über den Äquator setzenden westlichen Randstrom zum Somalstrom vereinigt. Zwischen -3° und -6° ist der äquatoriale Gegenstrom zu erkennen.

Im südlichen und westlichen Arabischen Meer werden am Anfang des Jahres während des NO-Monsuns die Strömungsverhältnisse von einer schwachen westwärtigen Strömung (ein Ausläufer des Nordost-Monsunstroms) dominiert. Im nördlichen Arabischen Meer entwickelt sich im Laufe des Winters (Februar) eine schwache antizyklonale Bewegung, die der großräumigen Rotation des Windfeldes folgt (Abbildung 5.2). Mit dem Einsetzen des SW-Monsuns im Mai weitet sich das Strommuster des nördlichen Arabischen Meers bis nach Westen aus und der nordwärts setzende Somalstrom vor der Ostküste Afrikas entwickelt sich. Durch die sich jetzt einsetzenden Ostwinde



wird der nach Westen setzende Nordost-Monsunstrom abgeschwächt, bis sich die Zirkulation schließlich dreht. Bei ca.  $4^{\circ}$  N löst sich der von Süden kommende Somalistrohm von der Küste ab und bildet zusammen mit dem ostwärts setzenden Südwestmonsunstrom (einem Ausläufer des Somaliströms) den sogenannten südlichen Wirbel, der das Strömungsregime im zentralen Arabischen Meer während dieser Zeit dominiert. Mit dem Auftreten der ersten starken Südwestmonsunwinde im Juni bildet sich ein starker antizyklonaler Wirbel (Great Whirl) zwischen  $5^{\circ}$  N und  $9^{\circ}$  N im westlichen Arabischen Meer (Schott et al., 1997). Durch den küstenparallelen Wind ist starker Auftrieb vor der Küste Somalias und der Arabischen Halbinsel zu beobachten (Pickard und Emery, 1990).

Im nördöstlichen Arabischen Meer entwickelt sich im Mai der Ostarabische Strom, der parallel zum nordafrikanischen Kontinent Richtung Nordosten fließt (Abbildung 5.3). Die Zirkulation nördlich von ca.  $12^{\circ}$  N ist während des SW-Monsun weitgehend von der Zirkulation im zentralen Arabischen Meer entkoppelt. Ein geringer Austausch zwischen dem Somalistrohm und dem Strömungsregime im nördlichen Arabischen Meer findet durch die Passage zwischen der Insel Socotra ( $14^{\circ}$  N,  $54^{\circ}$  E) und dem afrikanischen Kontinent (siehe Abbildung 5.4) statt (Schott et al., 1997).

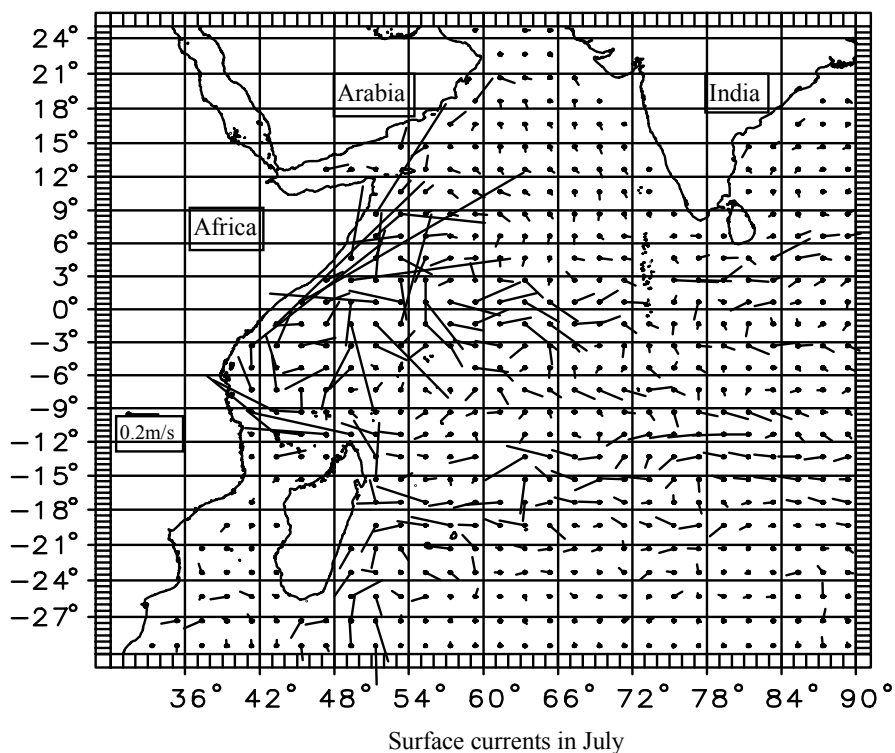


Abbildung 5.3: Oberflächenströmung im Indischen Ozean während des SW-Monsuns (Juli) nach (Simmons et al., 1988). Die Vektoren sind am Kopf an der Gitterzelle befestigt und der Schwanz zeigt in die Richtung der Strömung. Deutlich zu erkennen ist der nach Westen setzende Nordäquatorialstrom. Der Somalistrohm hat seine Richtung umgekehrt und strömt jetzt nach Norden über den Äquator.

Sobald im Oktober am Äquator südwärtige Winde einsetzen, beginnt im Norden die Intensität der Strömung abzunehmen. Südlich von  $5^{\circ}$  N bleibt die nordwärtige Strömung des Somaliströms noch bis November erhalten. Mitte November sind die Strömungen im Arabischen Meer schwach und diffus, ein westwärtiger Strom entwickelt sich langsam im Dezember. Von Dezember bis Februar strömt der Somalistrohm wieder nach Süden über den Äquator (Abbildung 5.2), und ab Dezember etabliert sich das Strömungsregime des NO-Monsuns wieder.

## 5.4 Topographie und Tiefenwasserzirkulation im Arabischen Meer

Das tiefe Arabische Becken wird durch die Carlsberg Ridge von dem Somalibecken getrennt. Bei der Carlsberg Ridge handelt es sich um einen Tiefseegebirgszug der von Nordost nach Südwest von ca.  $12^{\circ}$  N,  $55^{\circ}$  E bis  $2^{\circ}$  S,  $70^{\circ}$  E verläuft und im Westen in die entlang von ca.  $71^{\circ}$  E nord-südlich verlaufende Chagos-Laccadive Ridge übergeht (Abbildung 5.4). Durch das relativ homogene zentrale Arabische Becken zieht sich am westlichen Rand eine Seegebirgskette. Südlich von  $15^{\circ}$  N bis zur Carlsberg Ridge liegt die Wassertiefe bei mehr als 4000m. Richtung Norden steigt sie stetig bis zum Kontinentalhang an. Die Owen Fracture Zone verbindet das Somalibecken mit dem Arabischen Becken in einer Tiefe von ca. 3800 m (Wyrтки, 1971).

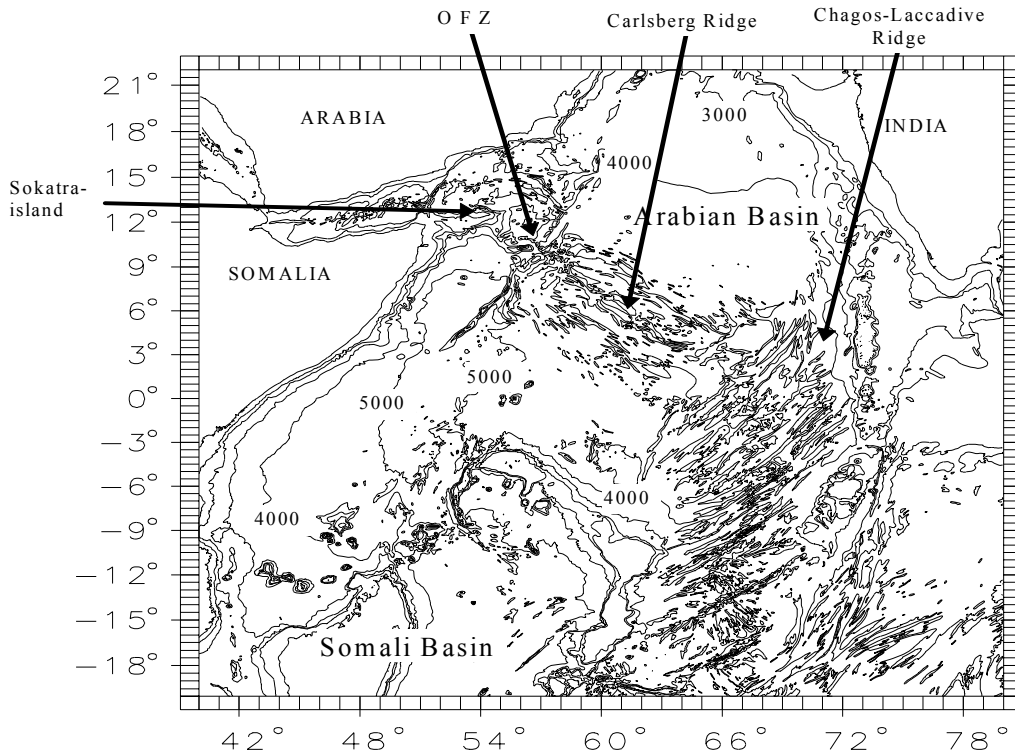


Abbildung 5.4: Bathymetrie des nordwestlichen Indischen Ozeans mit 1000m Tiefenlinien. OFZ steht für Owen Fracture Zone, einer Bruchzone in der Carlsberg Ridge durch die Tiefenwasser aus dem Somalibecken in das Arabische Becken gelangt.

In das tiefe Arabische Becken erfolgt von Süden ein Einstrom von Wasser zirkumpolaren Ursprungs aus dem Somalibecken. Dieses Wasser strömt über den Carlsberg Ridge, aber vor allem durch die Owen Fracture Zone (Abbildung 5.4). Quadfasel et al. (1997) haben aus geostrophischen Berechnungen die Stärke des Einstroms in das Arabische Becken durch die Owen Fracture Zone mit ca. 2 Sv mit saisonalen Schwankungen gleicher Größenordnung bestimmt. Das saisonale Signal der Strömungsstärke wird eindeutig vom Monsun bestimmt. Nachdem das Wasser die Owen Fracture Zone verlassen hat, teilt sich die Strömung in einen nördlichen und einen südlichen Ast und die beiden Strömungen folgen jeweils dem Hang des Carlsberg Ridge. Die schwächeren vertikalen Gradienten im Salzgehalt und der Temperatur, die im Arabischen Becken im Gegensatz zum Somalibecken gefunden werden, interpretieren Quadfasel et al. (1997) durch erhöhte vertikale Mischung, beim Über- bzw. Durchströmen der Topographie des Carlsberg Ridge.

## 6 Kurzbeschreibung der verwendeten Meßmethoden

Zur Modellierung der Prozesse im Sediment mit dem Modell C. CANDI ist eine große Anzahl von gemessenen Parametern notwendig, welche die biogeochemische Situation an den spezifischen Stationen beschreiben. Zur Beschreibung der benthischen Prozesse in der Tiefsee des Arabischen Meers mit dem Frühdiagenesemodell, wurden im Rahmen dieser Arbeit die Daten, die im Projekt BIGSET an den Hauptstationen NAST, WAST, CAST, EAST und SAST (Abbildung 5.1) erhoben wurden, herangezogen. Die bei den Fahrten (Tabelle 5.2) durchgeführten Messungen erfolgten zum größten Teil schon an Bord und fast immer wenige Stunden nach der Probennahme. Um eine einheitliche Datenbasis zu schaffen, wurden die Probennahmen und die Meßmethoden weitestgehend standardisiert. Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die, von den einzelnen Teilprojekten, durchgeführten Beprobungsmethoden.

Porenwasser- und Meerwasserproben aus Multikorern mit einem Innendurchmesser der Rohre von 10 cm, Schwereloten, Bodenwasserschöpfern und CTD's wurden auf ihren Gehalt an Nitrat, Nitrit, Ammonium, Fe(II), Alkalinität und Phosphat direkt an Bord untersucht. Die Sedimentkerne wurden nach der Probennahme sofort in den Kühlraum gebracht und in Segmente geschnitten (0-0.5, 0.5-1, 1-2, 2-3, 3-4, ..., 9-10, 10-13, 13-16 cm usw.).

Spezies	Gerät	Methode
<sup>210</sup> Pb	MUC	Alphaspektrometer
CaCO <sub>3</sub>	MUC	Carlo-Erba Elementanalyser
C <sub>org</sub>	MUC	Carlo-Erba Elementanalyser
Fe(II)	MUC	HCL Extraktion + Photometer
Fe(III)	MUC	ICP-AES
Fe <sub>TOT</sub>	MUC/SL	RFA
H <sub>2</sub> S	SL	Photometer
Mn(II+IV)	MUC	ICP-AES
Mn <sub>TOT</sub>	MUC/SL	RFA
NO <sub>3</sub>	MUC/CTD/BWS	Autoanalyser/Photometer
O <sub>2</sub>	MUC/CTD/BWS	Winkler/Mikroelektrode
pH	MUC	Glaselektrode
Porosität	MUC	Trocknung/Differenzwägung
Salzgehalt	CTD	Leitfähigkeitssensor
SO <sub>4</sub>	MUC/SL/BWS/CTD	IC
TA	MUC/CTD/BWS	Potentiometrische Titration
Temperatur	CTD	Temperatursensor
TN	MUC	Carlo-Erba Elementanalyser
TNH <sub>4</sub>	MUC/CTD/BWS	Autoanalyser/Photometer
TPO <sub>4</sub>	MUC/CTD/BWS	Autoanalyser/Photometer

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der gemessenen Parameter, die für die Modellierung der einzelnen Stationen verwendet wurden sowie die jeweilige Analysemethode. Bei den Geräten bedeutet MUC: Multikorer, BWS: Bodenwasserschöpfer und SL: Schwerelot.

Das Porenwasser wurde mittels einer Sedimentpresse, durch Anlegen eines Überdrucks (2-3 bar, Argon) durch einen Cellulose-Acetat Filter (0.4µm) herausgepreßt. Anschließend wurde die Konzentration der gelösten Nährstoffe photometrisch nach Grasshoff et al. (1983) bestimmt. Bei dieser Methode liegt die Reproduzierbarkeit für die NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Messungen bei ca. 5 Prozent und für die TPO<sub>4</sub> und TNH<sub>4</sub> Messungen zwischen 5 und 10 Prozent (Grandel et al., 2000). Vor dem Pressen des Sediments wurde an den präparierten Scheiben mit einer Glas-pH-Elektrode der pH-Wert des Sedi-

ments bestimmt. Die  $Mn^{2+}$  Konzentrationen im Porenwasser wurden im Labor mit Hilfe einer ICP-AES (Induktiv-gekoppeltes-Plasma- Atom-Emissions-Spektroskopie) bestimmt (Grandel et al., 2000).

Die Porosität wurde mit der Differenzwägungsmethode im Anschluß an die Expedition bestimmt (Pfannkuche unveröffentlichte Daten). An Bord wurden die Sedimentproben für den Transport eingefroren. Im Labor wurde die Probe zuerst gewogen, dann im Trockenschrank bei  $60^{\circ}C$  ca. 48 Stunden getrocknet und schließlich wieder gewogen. Aus dem Wasserverlußt kann dann die Porosität berechnet werden. Als Wert für die Dichte der Sedimenttrockenmasse, die für die Umrechnung verwendet wurde, wurde der Zahlenwert  $2.6 \text{ g cm}^{-3}$  festgelegt.

Sauerstoffprofile wurden *ex situ* an Multikorerkernen im Kühlraum nach Einstellung der quasi- *in situ* Temperaturen gemessen. Dazu wurden Glasmikroelektroden (Revsbech, 1989) mit einem Mikromanipulator in 0.1-0.5 mm Schritten in das Sediment gefahren und das Elektrodensignal aufgezeichnet. Der Sauerstoffgehalt des Bodenwassers wurde über Winkler Titration (Grasshoff et al., 1983) bestimmt und die gemessenen Elektrodensignale nach einer Zweipunkteichung in Sauerstoffkonzentrationen umgerechnet. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode ist in Sauter (1996) zu finden.

Die *in situ* Sauerstoffverbrauchsrate des Sediments wurden mit dem am GEOMAR entwickelten Freifallandersystem gewonnen (Witte und Pfannkuche, 2000). Grundlage dieses Systems ist ein dreibeiniger Basis-Lander mit Auftriebskugeln, akustischen Auslösern, Markierungssender und Blitzlicht auf einer universellen Trägerplattform (Abbildung 6.1, oben). An die Trägerplattform können bis zu vier benthische Kammern (Abbildung 6.1, unten) montiert werden, die nach der Landung des Trägersystems auf dem Meeresboden in das Sediment gefahren werden und das Sediment und die darüberliegende Wassersäule abschließen. Während der Standzeit auf dem Meeresboden (24-96 Stunden) werden zu unterschiedlichen Zeiten Wasserproben aus dem eingeschlossenen Volumen entnommen, um daran später die Sauerstoffkonzentration zu bestimmen. Der zeitliche Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der eingeschlossenen Kammer gibt Aufschluß über den Sauerstoffverbrauch des eingeschlossenen Sediments während der Standzeit.

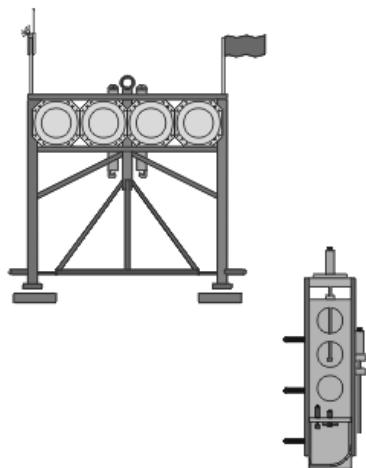


Abbildung 6.1 Am GEOMAR in der Arbeitsgruppe von O. Pfannkuche entwickeltes modulares Lander-System das u.a. zur Bestimmung der *in situ* Sauerstoffverbrauchsrate des Sediments mit Hilfe der benthischen Kammern (rechts) verwendet wird (Witte und Pfannkuche, 2000).

$^{210}Pb$  Aktivitätsprofile des Sediments wurden alphaspektrometrisch über das Tochternuklid  $^{210}Po$  nach Anderson und Fleer, (1982) und Fleer und Bacon, (1984) von Turnewitsch et al. (2000) gemessen. Die Sedimentproben für die  $^{210}Pb$ -Bestimmung wurden mit dem Multikorer genommen, um sicherzustellen, daß eine möglichst ungestörte Sedimentoberfläche geborgen werden konnte. Die Proben wurden in Schlauchfolie eingeschweißt und vor der Analytik für mindestens 1 Jahr eingefro-

ren gelagert, um sicherzustellen, daß  $^{210}\text{Pb}$  und  $^{210}\text{Po}$  im radioaktiven Gleichgewicht sind. Die natürliche Hintergrundstrahlung von  $^{210}\text{Pb}$  wurde über Messungen von  $^{226}\text{Ra}$  Aktivitäten (mit einem Gammaskpektrometer) bestimmt.

Die Bestimmung der Konzentration von Gesamtkohlenstoff und Gesamtstickstoff (TN) erfolgte mit einem Elementaranalysator (Carlo-Erba NA 1500). Um die Konzentration von organischem Material und Karbonat zu bestimmen, wird aus dem Gesamtkohlenstoff das Karbonat durch einen Säureaufschluß entfernt und die Messung mit dem Elementaranalysator wiederholt. Der Karbonat-Kohlenstoff wird als Differenz zwischen Gesamtkohlenstoff und organischem Kohlenstoff berechnet.

Aus gefriergetrockneten und analysefein gemahlten Sedimentproben wurden am ICBM in Oldenburg (Schnetger et al., 2000) Li-Borat-Schmelztabletten hergestellt, an denen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) die Konzentrationen von Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, P, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Ba und Pb ermittelt wurden. Von diesen Daten wurden im Modell die Gesamtkonzentrationen von Mangan ( $\text{Mn}_{\text{TOT}}$ ) und Eisen ( $\text{Fe}_{\text{TOT}}$ ) verwendet. Eine Korrektur der Gesamtkonzentrationen auf die Formen Mn(IV) und Fe(III) wurde über die in größerer Sedimenttiefe konstant bleibende  $\text{Mn}_{\text{TOT}}$  und  $\text{Fe}_{\text{TOT}}$  Konzentration durchgeführt. Der asymptotische Verlauf der Konzentrationen wurde als Anhaltspunkt für den nicht reaktiven Hintergrundwert (d.h. der Teil der gemessenen Konzentration der nicht bei frühdiagenetischen Prozessen umgesetzt wird) der entsprechenden Spezies betrachtet und von der Gesamtkonzentration abgezogen.

## 7 Simulation der biogeochemischen Situation der Stationen im Arabischen Meer

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der *steady state* Simulationen der fünf untersuchten Stationen im Arabischen Meer (siehe Abbildung 5.1) vorgestellt. Basierend auf den parametrisierten physikalischen Sedimenteigenschaften und unter Verwendung der gemessenen Spezieskonzentrationen im Porenwasser und im Sediment konnte die biogeochemische Situation an diesen Stationen mit dem numerischen Modell beschrieben werden. Aus den Simulationsergebnissen wurden die Flüsse von organischem Material auf das Sediment, die Geschwindigkeitskonstanten des Abbaus des organischen Materials und die Flüsse von remineralisierten Nährstoffen und gelösten Kohlenstoffspezies zwischen Sediment und Bodenwasser berechnet. Bei den Flüssen der im Porenwasser gelösten Kohlenstoffspezies wird sowohl der Anteil, der aus dem Abbau des organischen Materials, als auch der Anteil der aus der Lösung von Kalziumkarbonat stammt, simuliert

In den Oberflächensedimenten entscheidet sich das Schicksal der dort eingetragenen Stoffe: Entweder werden die als Feststoff in das Sediment eingetragenen Stoffe, wie z.B. Kohlenstoff, als organischer Kohlenstoff oder als Kalziumkarbonat in Form von Schalen remineralisiert oder gelöst und können über Flüsse in Form von anorganischem Kohlenstoff das Sediment wieder verlassen, oder sie werden unterhalb der bioturbierten Schicht eingelagert. Die Anteile, die während ihres Aufenthaltes in der bioturbierten Schicht nicht remineralisiert oder gelöst werden, werden für lange Zeiträume aus dem globalen Kreislauf entfernt und im Sediment begraben. Mit der ozeanischen Zirkulation gelangen die gelösten Stoffe, die das Sediment wieder verlassen haben, zurück in den biogeochemischen Kreislauf und werden erneut in Biomasse eingebaut oder sie gelangen in die Atmosphäre und können dort Einfluß auf das Klimageschehen (z.B. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) haben. Bei den aus der Tiefsee stammenden Stoffen dauert so ein Kreislauf viele hundert bis tausend Jahre (Heinze et al., 1999), die Menge allerdings, die letztendlich im Sediment begraben wird, bedeutet einen Verlust für diesen Kreislauf. Das Sediment bildet auf diese Weise einen Puffer, der auch für das Klimageschehen von großer Bedeutung ist. Änderungen der geologischen Steuerparameter, die Änderungen der Stoffumsätze im Sediment bewirken (z.B. rain ratio SiC(CaCO<sub>3</sub>):C(POC) und Alkalinität des Ozeanwassers), sorgen für erhebliche Veränderungen des globalen Kohlenstoffkreislaufs und damit des atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Partialdrucks, wohingegen selbst starke Änderungen von globalen Strömungsfeldern wenig Änderungen des atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Partialdrucks bewirken (Heinze, 1997).

### 7.1 Physikalische Sedimenteigenschaften an den Hauptstationen

Wie bereits in Kapitel 4.3 dargestellt, sind die physikalischen Sedimenteigenschaften Grundlage zur Simulation der biogeochemischen Prozesse an den untersuchten Stationen. Die in wenigen Tiefenhorizonten gemessenen Porositätsdaten (Pfannkuche, unveröffentlichte Daten) der Hauptstationen im Arabischen Meer wurden verwendet, um mit Hilfe der Formel 3.3 aus Kapitel 3.3 eine mathematische Beschreibung des Tiefenprofils zu erhalten. Der an die Daten angepaßte exponentielle Verlauf des Porositätsprofils ist in Abbildung 7.1 (links) dargestellt. Diese Tiefenporositätsverteilung wird dem Modell als Randwert der jeweiligen Station vorgeschrieben (siehe Kapitel 3.3).

Aus den Messungen aus *excess*-<sup>210</sup>Pb wurde mit Hilfe eines einfachen *steady state* Modells (Kapitel 3.8) die Bioturbationskoeffizienten mit einem diffusionsanalogen Ansatz unter Berücksichtigung der Advektion, Porosität und einem tiefenabhängigen Bioturbationskoeffizienten nach Christensen, (1982) berechnet. Da die Verteilung von *excess*-<sup>210</sup>Pb im Sediment vor allem durch Transportprozesse und einer exakt zu bestimmenden Reaktion, dem radioaktiven Zerfall, gesteuert wird, ist *excess*-<sup>210</sup>Pb auch ein geeigneter Parameter zur Validierung der Feststofftransportprozesse in C. CANDI. *Excess*-<sup>210</sup>Pb unterliegt den gleichen Transportprozessen wie die meisten anderen modellierten Feststoffe und daher läßt eine gute Modellierung der *excess*-<sup>210</sup>Pb-Profile den Schluß zu, daß

die Beschreibung des Feststofftransportes auch für die meisten anderen Festphasen gut parametrisiert ist. Weiterhin zeigen gut reproduzierte  $^{210}\text{Pb}$ -Profile, daß die Annahme eines diffusionsanalogen Transportprozesses an den meisten der untersuchten Stationen gerechtfertigt ist.

Bei der Bestimmung der Bioturbationskoeffizienten können unterschiedliche Zeitskalen, auf denen bestimmte Transportprozesse ablaufen, zu Unsicherheiten in der Beschreibung führen. Die Unsicherheit, auf welchen Zeitskalen die Prozesse ablaufen, besteht vor allem beim Transport von organischem Material, das aufgrund seiner unterschiedlichen Abbauraten unterschiedlichen Zeitskalen zugeordnet werden kann. Aus Messungen verschiedener Tracer (Chlorophyll a,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ), die für Zeitskalen zwischen Tagen und Jahren repräsentativ sind, ergeben sich unterschiedliche Bioturbationskoeffizienten, die sich analog auf unterschiedlich reaktive Fraktionen des organischen Materials anwenden lassen (Smith et al., 1993) (siehe auch Kapitel 4.3.2). Dieses *age-dependent mixing* beruht darauf, daß die Benthosorganismen selektiv bestimmte Fraktionen des organischen Materials suchen. Versuche mit unterschiedlichen Bioturbationskoeffizienten, die den verschiedenen Reaktivitäten des organischen Materials im Modell zugeordnet werden, könnten neue Ergebnisse und bessere Beschreibungen der Prozesse liefern, allerdings auch weitere Unsicherheiten, durch fehlende oder mit Fehlern behaftete Meßwerte, produzieren. So lag bei den gemessenen  $^{234}\text{Th}$  Werten der Fehlerbalken an allen Stationen in der Größe des Meßsignals (Turnewitsch pers. Comm.). Aufgrund dieser Datenlage erfolgte die Bestimmung des Bioturbationskoeffizienten der simulierten Stationen nur auf der Basis der relativ guten  $^{210}\text{Pb}$  Messungen und wurde auf alle partikulären Stoffe angewendet.

Die in Abbildung 7.1 (rechts) dargestellten gemessenen  $^{210}\text{Pb}$ -Aktivitäten (Sterne), mit deren Hilfe die Bioturbationskoeffizienten an den fünf Stationen bestimmt wurden, stammen von der Reise M33/1 und wurden von Turnewitsch et al. (2000) zur Beschreibung der biologischen Prozesse im Modell zur Verfügung gestellt.

Die Berechnung der Bioturbationskoeffizienten kann, wie bereits beschrieben, über unterschiedliche Methoden erfolgen. Zum einen kann die Berechnung durch mathematische Anpassungen an die gemessenen Daten unter Verwendung der Formel 3.172, die dem analytischen Ansatz von Smith et al. (1993) zugrunde liegt, erfolgen, zum anderen sowie durch Anfitting der gemessenen Werte unter Verwendung des in Kapitel 3.8 beschriebenen numerischen *steady state* Modells.

Station	$D_B(0)$ nach (Turnewitsch et al., 2000) [ $\text{cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$ ]	$D_B(0)$ mit <i>steady state</i> Modell [ $\text{cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$ ]
NAST	$0.072 \pm 0.028$	0.25
CAST	$0.301 \pm 0.09$	0.54
WAST	$0.068 \pm 0.055$	0.06
EAST	$0.037 \pm 0.009$	0.2
SAST	$0.079 \pm 0.119$	0.4

Tabelle 7.1 Bioturbationskoeffizienten an den Hauptstationen im Arabischen Meer (siehe Abbildung 5.1) bestimmt von Turnewitsch et al. (2000) als Mittelwert der Anpassungen der einzelnen Profile sowie die mit Hilfe des numerischen Modells bestimmten.

Wie aus Tabelle 7.1 deutlich wird, liegen die mit dem numerischen Modell bestimmten Bioturbationskoeffizienten an allen Stationen außer WAST deutlich über den analytisch bestimmten. Diese Unterschiede der resultierenden Bioturbationskoeffizienten beruhen eindeutig auf den zur Bestimmung einer analytischen Funktion notwendigen Vereinfachungen, insbesondere auf der Annahme einer konstanten Porosität über das gesamte Profil. An diesen Stationen liegen die Sedimentationsraten im Bereich von  $0.12$  bis  $0.34 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$  und sind damit zu vernachlässigen. Ebenso ist der Einfluß

des tiefenabhängigen Bioturbationskoeffizienten in den oberen Zentimetern, in denen  $^{210}\text{Pb}$  an den hier gezeigten Stationen auftritt, sehr gering und kann auch vernachlässigt werden.

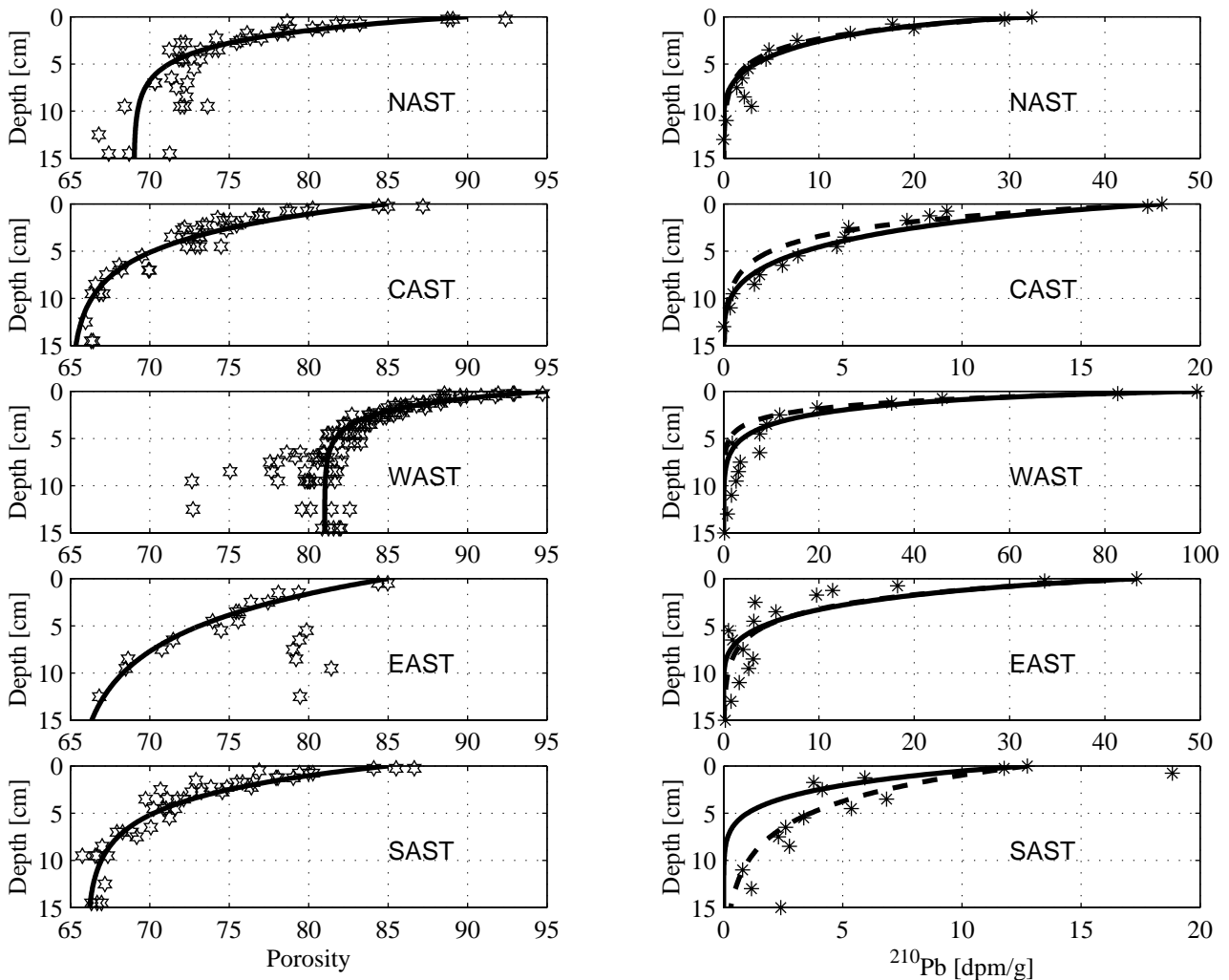


Abbildung 7.1: Links: Gemessene und angepasste Porositätsprofile an den Hauptstationen im Arabischen Meer. Rechts: gemessene und mit einem analytischen Ansatz angepasste  $^{210}\text{Pb}$ -Profile (gestrichelte Kurve) und mit dem *steady state* Modell angepasste Profile (durchgezogene Kurve). An den Stationen EAST und SAST wurde das numerische Modell nur an die oberen Daten angepasst, da die  $^{210}\text{Pb}$ -Profile entweder durch Probenahmeartefakte oder durch *non-local* Transport gestört sind.

An der Station SAST ließ sich das  $^{210}\text{Pb}$ -Profil am schlechtesten mit der analytischen Funktion anpassen. Das liegt an dem Konzentrationsmaximum in 3 cm Tiefe (Abbildung 7.1), die hohe Standardabweichung der Werte an dieser Station (Tabelle 7.1) spricht möglicherweise für Probenahmeartefakte. Allerdings könnten an dieser Station auch erhöhte Megafauna-Abundanzen für die Durchmischung des Sediments und für die horizontalen Inhomogenitäten verantwortlich sein (Witte und Pfannkuche, 2000). Bei der Simulation mit dem  $^{210}\text{Pb}$  *steady state* Modell wurden daher nur die oberen Meßwerte zur Bestimmung des Bioturbationskoeffizienten verwendet, da in größeren Tiefen der Ansatz des diffusionsanalogen Mischens offensichtlich nicht erfüllt ist oder die Werte unterhalb von 5 cm durch Probenahmeartefakte verfälscht und damit nicht repräsentativ sind.

Der sich aus den Anpassungen ergebende Wert des Bioturbationskoeffizienten an der Stationen WAST ist im Vergleich zu den übrigen Stationen besonders niedrig, insbesondere im Verhältnis zum Stoffumsatz im Sediment (siehe Abbildung 7.12). Hier wurden allerdings die bei weitem höchsten Makrofauna-Abundanzen (Witte und Pfannkuche, 2000) und die höchsten Flußraten von organischem Material auf das Sediment aller beprobten Stationen gefunden (Grandel et al., 2000),



(Witte und Pfannkuche, 2000), (Luff et al., 2000). Für diesen scheinbaren Widerspruch bieten sich zwei Erklärungen an:

- Zum einen wurden, abgesehen von gehäuft auftretenden Ophiuriden, die im wesentlichen die direkte Sedimentoberfläche beeinflussen, fast keine Megafauna bzw. deren Lebensspuren an dieser Station beobachtet (Turnewitsch et al., 2000). Doch gerade die Megafauna-Organismen sind für den Hauptteil der Bioturbation verantwortlich, da sie aufgrund ihres vergleichsweise langen Magen-Darm-Traktes eine große Schrittweite für den Sedimenttransport aufweisen (Wheatcroft et al., 1990). Um eine vergleichbare Bioturbationsleistung zu erbringen, ist eine erheblich größere Anzahl der deutlich kleineren Makrofauna-Organismen nötig.
- Zum anderen ist die Station WAST, aufgrund ihrer Nähe zum küstennahen Auftriebsgebiet vor der Südküste der Arabischen Halbinsel, diejenige mit dem höchsten Nahrungsangebot. Die Benthosorganismen müssen daher im Mittel kleinere Wege zurücklegen, um auf Nahrung zu treffen und bewegen dabei auch weniger Sediment. Im Gegensatz dazu müssen die Individuen z.B. an der oligotrophen Station SAST lange Wege zurücklegen oder sehr große Mengen von Sediment durch ihren Körper schleusen, um an genügend Nahrung zu gelangen. Diese intensive Nahrungssuche, die mit viel Bewegung verbunden ist, sorgt dann folglich für einen effektiveren Sedimentumsatz an dieser Station.

Bei dem  $^{210}\text{Pb}$ -Profil der Station EAST sind möglicherweise auch Spuren von nicht lokalem Transport zu erkennen. Die extrem großen Unterschiede bei den Porositätsmessungen deuten darüber hinaus auf starke laterale Variabilität hin (Abbildung 7.1). Für die Anpassung des Bioturbationskoeffizienten an die  $^{210}\text{Pb}$ -Kurve waren mehrere Optionen vorhanden. Ein Bioturbationskoeffizient von  $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$  würde eine sehr gute Wiedergabe der oberen Meßwerte bedeuten, allerdings blieben die unteren Meßwerte dann vollständig unbeachtet. Der Wert des Bioturbationskoeffizienten von 0.2, der bei den Simulationen dieser Station verwendet wurde, berücksichtigt auch die unteren Meßwerte. Das bedeutet dafür allerdings, daß im oberen Bereich des Profils die Meßwerte nicht so gut wiedergegeben werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Bestimmung des Bioturbationskoeffizienten an den untersuchten Stationen unter Berücksichtigung der Porosität erfolgen sollte. Bei den Simulationen der Stationen wurden daher die mit dem numerischen Modell bestimmten Werte der Bioturbationskoeffizienten verwendet. Der diffusionsanaloge Ansatz zur Beschreibung der Feststofftransportprozesse scheint für alle Stationen, außer SAST und EAST, eine gute Annahme zu sein.

## 7.2 Steady state Simulationen der Stationen im Arabischen Meer

Die mit dem numerischen Modell an die gemessenen Daten angepaßten *steady state* Konzentrationsprofile der fünf untersuchten Stationen (Abbildung 5.1) im Arabischen Meer dienen als Grundlage für die weitere Interpretation der biogeochemischen Prozesse im Sediment und für die Berechnung der *steady state* Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser. Darüber hinaus bildet die *steady state* Simulation der Station WAST die Anfangsbelegung für eine saisonale Simulation dieser Station in Kapitel 8.

Zur Darstellung der Simulationsergebnisse werden die gemessenen Konzentrationen der ersten 25 Sedimentzentimeter von organischem Material,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{TPO}_4$  und  $\text{NH}_4^+$  (dargestellt mit Sternen) gegen die modellierten Profile (Linien) präsentiert (Abbildung 7.2 - 7.10). Um die gesamte Spannbreite der Meßwerte zu verdeutlichen, ist in den jeweiligen Profilen der komplette Datensatz, der an den fünf Station bei den drei Ausfahrten (Tabelle 5.2) erhoben wurde, dargestellt. Die zum Teil erheblichen Variationen bei einzelnen Parametern sind vorwiegend auf laterale Variabilitäten zurückzuführen. Saisonale Variabilitäten konnten in dem erhobenen Datensatz nicht eindeutig gefunden werden (Grandel et al., 2000).

Um die Anteile der einzelnen Prozesse, die in den jeweiligen Sedimenttiefen der fünf Stationen dominant sind, darzustellen, wurde der relative Anteil der einzelnen Raten an den jeweiligen Tiefen berechnet und in Form von Ratentiefenprofilen dargestellt. Die Summe aller Raten jeder Sedimentschicht wurde auf 100 Prozent normiert (Abbildung 7.3 bis 7.11) Die Raten der primären Redoxreaktionen (Froelich et al., 1979) sind in den Ratentiefenprofilen als durchgezogene Linien dargestellt. Die Raten der sekundären Redoxreaktionen (Boudreau, 1996b; Van Cappellen und Wang, 1996) wurden mit gestrichelten Linien und die Raten der Mangan- und Eisenkarbonatfällung (Van Cappellen und Wang, 1996) wurden in gepunkteten Linien dargestellt. Die Raten der Kalziumkarbonatlösung und -fällung wurden in den Abbildungen der relativen Raten nicht dargestellt, da diese aufgrund ihrer hohen Werte das System in einigen Profilen bzw. Tiefen dominieren und sich damit der Einfluß der sekundären Redoxreaktionen nicht in den Abbildungen wiedergeben läßt. Die Raten der Kalziumkarbonatlösung sind in Abbildung 7.15 zusammengefaßt. Alle in den Abbildungen der Ratentiefenprofile verwendeten Namen der auftretenden Raten sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

Ratenname	Ratenart	Beschreibung der Raten	Nummer
RO <sub>2</sub>	P	Abbau von organischem Material über Sauerstoff (Sauerstoff-Reduktion)	3.25
RNO <sub>3</sub>	P	Abbau von organischem Material über Nitrat (Denitrifikation)	3.26
RMnO <sub>2</sub>	P	Abbau von organischem Material über Mangan (Mangan-Reduktion)	3.27
RFe(OH) <sub>3</sub>	P	Abbau von organischem Material über Eisen (Eisen-Reduktion)	3.28
RSO <sub>4</sub>	P	Abbau von organischem Material über Sulfat (Sulfat-Reduktion)	3.29
RCH <sub>4</sub>	P	Methanbildungsrate beim Abbau von organischem Material	3.30
RNHOX	S	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - Oxidation durch Sauerstoff	3.50
RMnOX	S	Mn <sup>2+</sup> - Oxidation durch Sauerstoff	3.51
RFeOX	S	Fe <sup>2+</sup> - Oxidation durch Sauerstoff	3.52
RMnFe	S	Fe <sup>2+</sup> - Oxidation durch Manganoxid	3.59
RTSFe <sub>3</sub>	S	Fe(OH) <sub>3</sub> - Oxidation durch Sulfid	3.61
RMnO <sub>2</sub> TS	S	MnO <sub>2</sub> - Oxidation durch Sulfid	3.65
RMnPPT	F	Mangankarbonatfällung	3.77
RFePPT	F	Eisenkarbonatfällung	3.79

**Tabelle 7.1:** Erklärung der in den folgenden Abbildungen dargestellten Raten, sowie deren Reaktionstyp: P: primäre-, S: sekundäre Redoxreaktion, L: Lösungs-, F: Fällungsreaktion. Die Gleichungsnummern beziehen sich auf die Formulierung der entsprechenden Raten in Kapitel 3.

Um die gemessenen Profile einer Station mit dem numerischen Modell wiederzugeben, wurde der Fluß des mittel-reaktiven organischen Kohlenstoffs und dessen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im Modell vor allem mit Hilfe der Sauerstoff- und Nitratprofile iterativ bestimmt. Innerhalb der bioturbirten Schicht wird diese Fraktion des organischen Materials vollständig verbraucht. Der Fluß und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des refraktären organischen Materials wird hauptsächlich anhand der gemessenen Mangan- und Eisenprofile bestimmt. Der Fluß des hochreaktiven Materials schließlich wird über die, mit benthischen Kammern *in situ* bestimmten Sauerstoffverbrauchsdaten (Witte und Pfannkuche, 2000) in der Weise festgelegt, daß der modellierte Gesamtsauerstoffverbrauch die entsprechenden Meßwerte wiedergibt. Die kinetische Konstante dieser Fraktion wird so groß gewählt, daß eine weitere Erhöhung keine grundlegende Änderung der Konzentrationsprofile und Umsatzraten mehr bewirkt. Diese Fraktion ist so reaktiv, daß ihr Hauptsatz quasi ad hock, mit einer mittleren Abbauzeit von ca. 5-10 Tagen in den obersten Sedimentmil-

limetern erfolgt. Über die Bioturbation wird ein kleiner Anteil in tiefere Sedimentschichten transportiert und hat dort ebenfalls Einfluß auf die Verteilung der Elektronenakzeptoren und der anderen Spezies. Diese Fraktion bildet an den meisten Stationen den Hauptbestandteil des organischen Materials.

Die durch die Beprobung mit den benthischen Kammern gewonnenen *in situ* Sauerstoffflüsse können zur Bestimmung des Gesamtumsatzes an den speziellen Stationen verwendet werden, da diese Daten unabhängig von den verwendeten Randwerten des Modells sind. Unsicherheiten bei der Interpretation der *in situ* Sauerstoffflüsse resultieren allerdings daraus, daß die Beprobung mit den Kammern die Abbauprozesse mit einschließt, die in der unteren Wassersäule (ca. 15-20 cm) und im Sediment ablaufen, während das Modell lediglich den Sauerstoffverbrauch im Sediment wiedergeben kann.

Um die Güte der gemessenen Sauerstoffprofile beurteilen zu können, muß noch einmal darauf hingewiesen werden, daß es sich ausschließlich um *ex situ* gemessene Werte handelt. Wie bereits erwähnt wurde, wird nach Ergebnissen von Glud et al. (1994) die *ex situ* gemessene Sauerstoffeindringtiefe im Vergleich zur *in situ* Messung meist unterschätzt. Dieser Effekt wird vor allem auf Dekompressionseffekte und die Erwärmung der Sedimentprobe beim Transport durch die Wassersäule zurückgeführt. Die Erwärmung ist im Arabischen Meer von besonderer Bedeutung, da z.B. auf der Ausfahrt SO118 die Wassertemperaturen an der Oberfläche bis zu 31°C und die Lufttemperaturen bis zu 30°C betragen (Luff, 1998b). Gegenüber der *ex situ* Messung zeigen auch die modellierten Sauerstoffprofile bei allen simulierten Stationen ein tieferes Eindringen von Sauerstoff in das Sediment als die *ex situ* Messungen ergaben. Die Sauerstoffkonzentrationen des Bodenwassers, die dem Modell am oberen Rand vorgeschrieben wurden, stammen aus CTD-Messungen aus einer Tiefe von ca. 5 m über Grund.

Die Konzentrationen von Sulfat, die dem Modell als Randwert vorgeschrieben wurden, werden bei der Initialisierung aus dem Salzgehalt des Bodenwassers der speziellen Station nach Boudreau (1996b) berechnet. Der gemessene Salzgehalt stammt aus einer Tiefe von ca. 5 m über Grund aus CTD Messungen. Beim Sulfat scheint eine generelle Diskrepanz an allen Stationen, zwischen den Meßwerten und den vom Modell berechneten Werten zu herrschen. Allerdings weist die starke Streuung der Meßwerte auch auf generelle Probleme bei der Konzentrationsmessung dieser Spezies hin.

Die sich aus den Simulationen ergebenden Tiefenprofile der gelösten Karbonatspezies und des pH-Wertes an den fünf untersuchten Stationen sind in Kapitel 7.4 zusammengefaßt.

### 7.2.1 NAST

Die nördlichste Station im Arabischen Meer (Abbildung 5.1) ist durch starke laterale Variabilitäten geprägt, die sich vor allem in den Konzentrationsprofilen von Nitrat und im Porenwasser gelöstem Mangan zeigen (Abbildung 7.2). Die Konzentrationsprofile mit den geringsten und die mit den höchsten  $Mn^{2+}$ -Konzentrationen wurden auf einer Fahrt (M33/1) mit einem zeitlichen Abstand von nur 2 Tagen gemessen. Die Konzentrationsprofile von Nitrat zeigen bei einem Multikorer eine Eindringtiefe von ca. 6 cm, bei anderen ist Nitrat noch in 20 cm Tiefe vorhanden. Die einzigen Konzentrationsprofile von Mn(IV) und Fe(III) stammen aus dem selben Multikorer wie das Nitratprofile, bei dem die Eindringtiefe bei 6 cm lag. Daher sind die hohen Mn(IV) und Fe(III) Konzentrationen nicht mit den Nitratmessungen der anderen Multikorer konsistent. Das extrem scharfe Mn(IV)-Maximum in ca. 5 cm deutet auf eine geringe Durchmischung des Sediments hin, die mit den  $^{210}Pb$  Profilen ebenfalls nicht in Einklang stehen (Abbildung 7.1). Bei diesem Profil könnte es sich um ein *non-steady state* Signal einer Periode mit sehr geringer Bioturbation und hohem  $Mn^{2+}$  Transport aus tieferen Sedimentschichten handeln. Daher konnten die Konzentrationsprofile der Spezies Mn(IV) und Fe(III) mit dem Modell nicht wiedergegeben werden. Der modellierte Anstieg der Mn(IV)-

Konzentration zwischen 0 und 7 cm resultiert, wie aus der Darstellung der relativen Raten in Abbildung 7.3 deutlich wird, aus der  $\text{Mn}^{2+}$ -Oxidation durch Sauerstoff.

Allerdings konnten die anderen an dieser Station gemessenen Konzentrationsverteilungen mit dem Modell gut reproduziert werden (Abbildung 7.2). Die Sauerstoff- und die tiefen Nitratmeßwerte konnten nahezu perfekt wiedergegeben werden. Der Verlauf, die Eindringtiefe und die Ausprägung des  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationsmaximums in ca. 2 cm Tiefe wurden sehr gut getroffen. Dieses starke Maximum ist eine Folge der Nitrifikation bei der Sauerstoffreduktion (siehe Reaktion 3.13). In der Darstellung der Raten in Abbildung 7.3 ist dieser Prozeß daher in der Rate  $\text{RO}_2$  enthalten. Der Fluß der sehr labilen Fraktion des organischen Materials von  $75.5 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  dominiert an dieser Station den Gesamtfluß (Tabelle 7.13), der bei  $101.9 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  liegt. Nach (Antoine et al., 1996) liegt die mittlere jährliche Primärproduktion im nördlichen Arabischen Meer, bestimmt aus Satellitenbeobachtungen, bei ca.  $1900 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ . Der modellierte Fluß deutet darauf hin, daß ca. 5 Prozent des in der euphotischen Zone produzierten organischen Materials das Sediment erreicht.

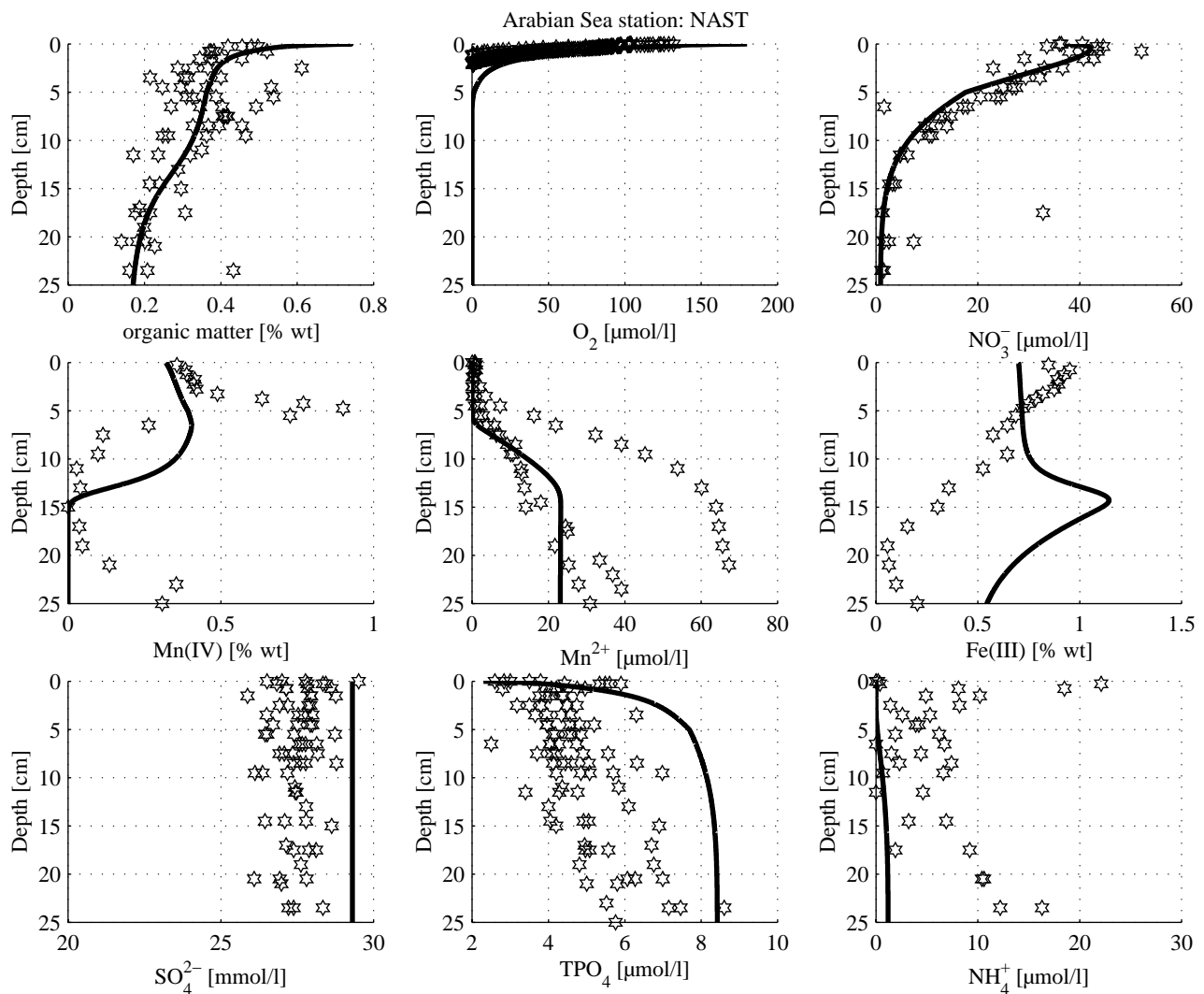


Abbildung 7.2: Gemessene (Sterne) und modellierte (Linien) Konzentrationsprofile von organischem Material,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Mn(IV),  $\text{Mn}^{2+}$ , Fe(III),  $\text{SO}_4^{2-}$ , TPO<sub>4</sub> und  $\text{NH}_4^+$  der Station NAST. Die Konzentrationen der Feststoffe sind in Prozent Trockengewicht (%wt) angegeben.

Der starke Anstieg der simulierten Konzentration von Fe(III) im Profil unterhalb von ca. 10 cm ist auf die  $\text{Fe}^{2+}$ -Oxidation durch Mn(IV) (RMnFe in Abbildung 7.3) zurückzuführen. Wie aus Abbildung 7.3 ebenfalls deutlich wird, setzt die Eisenreduktion im Modell in ca. 7 cm Tiefe ein, die Bildung von Fe(III) übersteigt aber bis in eine Tiefe von 14 cm den Verbrauch.

Die Simulation überschätzt die mittlere Phosphatkonzentration und unterschätzt die mittlere Ammoniumkonzentration geringfügig. Die Abweichungen von ca. 2  $\mu\text{mol}$  bei Phosphat und 5  $\mu\text{mol}$  bei Ammonium sind allerdings zu vernachlässigen. Bei den Meßwerten von Phosphat und Ammonium ist eine sehr starke Streuung an dieser Station zu beobachten (Abbildung 7.2).

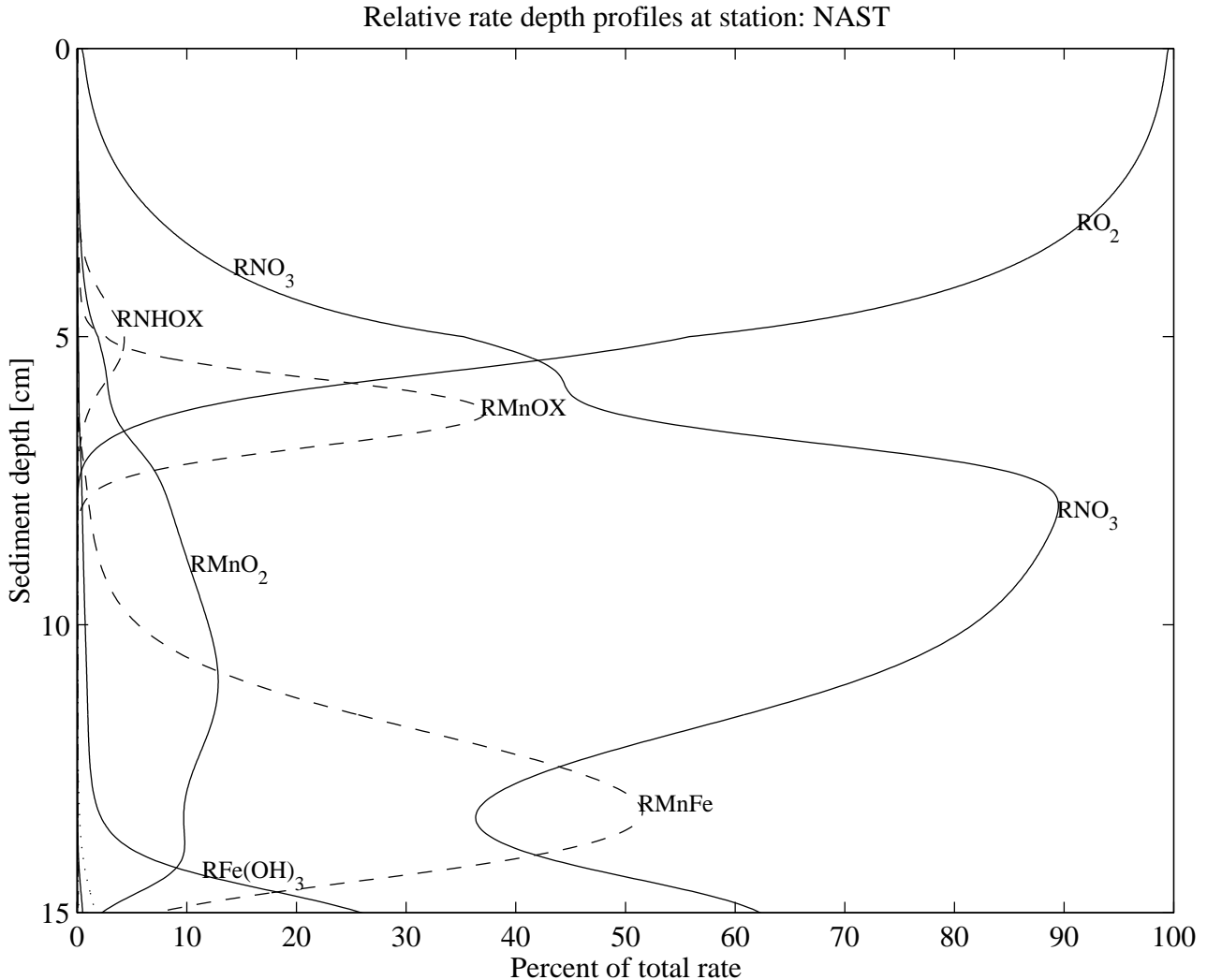


Abbildung 7.3: Relative Ratentiefenprofile der Station NAST ( $100 \cdot R_i / (\sum R_i)$ ), durchgezogene Linien stellen die prozentualen Anteile der Raten der primären Redoxreaktionen dar, gestrichelte Linien repräsentieren die prozentualen Anteile der Raten der sekundären Redoxreaktionen und gepunktete Linien stellen die prozentualen Anteile der Lösungs- und Fällungsraten an der Summe aller Raten dar. Die Bezeichnungen der Raten sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

Die in Abbildung 7.3 dargestellten modellierten Ratentiefenprofile der Station NAST zeigen deutlich die Dominanz der primären Redoxreaktionen am Gesamtumsatz dieser Station (durchgezogene Linien). Lediglich zwei sekundäre Redoxreaktionen (RMnOX und RMnFe) produzieren hier einen bemerkenswerten Umsatz (gestrichelte Linien). Die Fällung von Mangan- und Eisenkarbonaten setzt erst unterhalb von 13 cm mit einer sehr geringen Rate ein.

Die Oberflächensedimente der Station NAST werden eindeutig von der Sauerstoff- und der Nitratreduktion dominiert.

### 7.2.2 WAST

An der Station WAST machen sich die Einflüsse der küstennahen Auftriebsgebiete besonders bemerkbar. Hier sind extrem hohe vertikale Flüsse von organischem Material auf das Sediment infol-

ge variierender Monsunstärken zu beobachten. Die biogeochemische Situation an dieser Station ist trotz ihrer großen Wassertiefe von 4050 m, (vergl. Tabelle 5.1) aufgrund der hohen Nährstoffeinträge, eher mit einer Lage am Schelfhang als mit einer typischen oligotrophen Tiefseestation vergleichbar. Die extrem labile Fraktion des organischen Materials dominiert den Fluß auf das Sediment an dieser Station. Der Gesamtfluß von  $136.4 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  ist für eine Tiefseestation sehr hoch und spiegelt die hohe Primärproduktion von ca.  $2000 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  (Antoine et al., 1996) in dem westlichen Arabischen Meer wider. Der modellierte Fluß von organischem Material auf das Sediment, liegt nach diesen Daten bei ca. 7 Prozent der Primärproduktion.

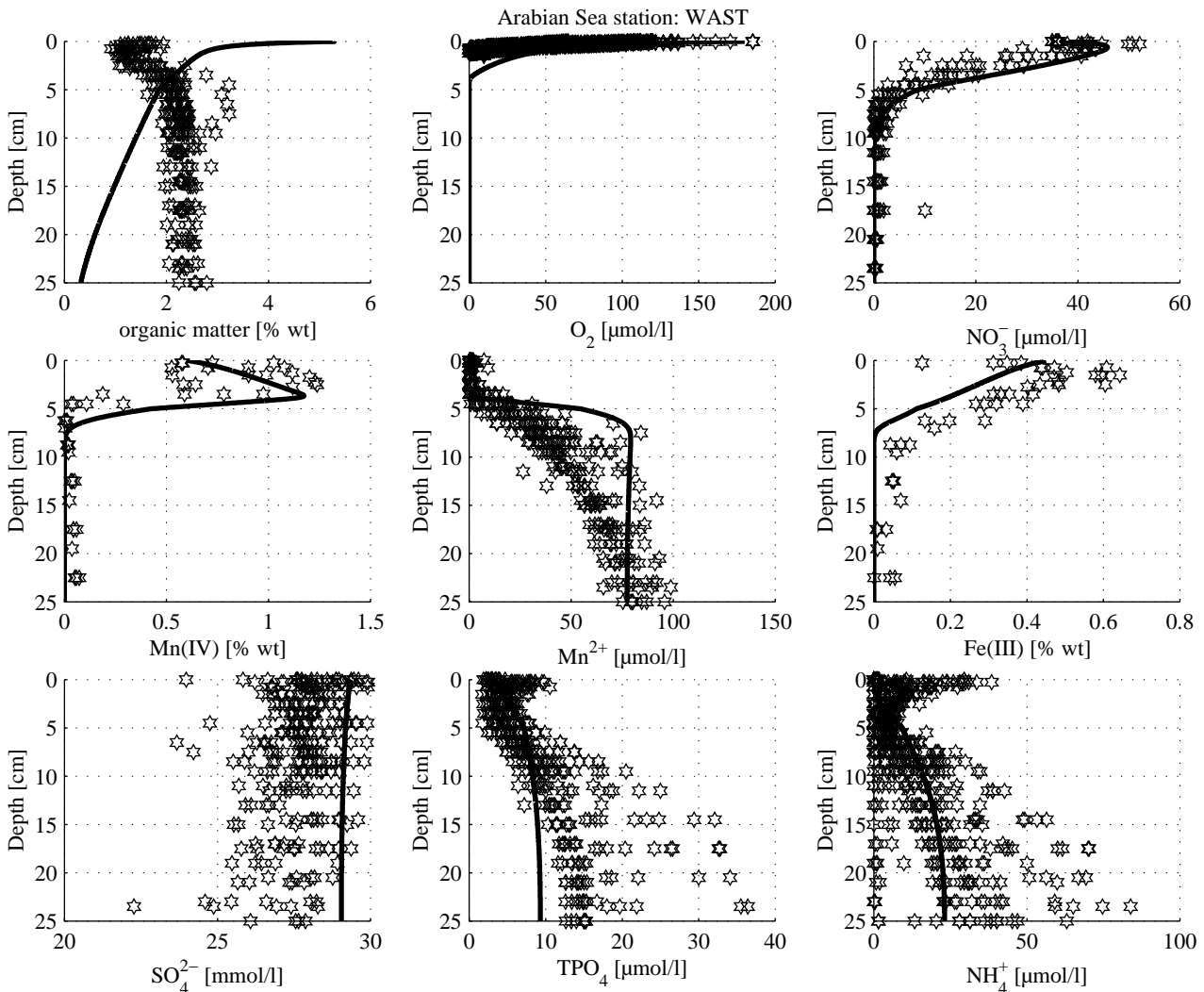


Abbildung 7.4: Gemessene (Sterne) und modellierte (Linien) Konzentrationsprofile von organischem Material, O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mn(IV), Mn<sup>2+</sup>, Fe(III), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, TPO<sub>4</sub> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> der Station WAST. Die Konzentrationen der Feststoffe sind in Prozent Trockengewicht (%wt) angegeben.

Das Oberflächensediment an dieser Station ist stark durch einen Turbidit beeinflusst (Dittert, 1998), der nach <sup>14</sup>C-Datierungen vor ca. 8300 Jahren die oberste, ca. 45 cm mächtige, Sedimentlage abgelagert hat. Deutlichste noch erhaltene Hinterlassenschaft dieses Turbidits, neben seiner auffälligen dunklen Färbung, ist die Konzentrationsverteilung des organischen Materials (Abbildung 7.4). Die mit der Tiefe ansteigende Konzentration von organischem Material lassen sich mit einem *steady state* Ansatz nicht reproduzieren. Der refraktäre Anteil des organischen Materials, das von dem Turbidit hier abgelagert wurde, wird nur sehr langsam abgebaut und bildet den dominierenden Anteil des organischen Materials an dieser Station. Sehr gut dagegen lassen sich mit dem Modell die an dieser Station gemessenen Konzentrationen von O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mn(IV), Mn<sup>2+</sup>, und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> wiedergeben, da diese Speziesverteilungen im Oberflächensediment von den frühdiagenetischen Prozessen nach

der Ablagerung dominiert sind. Besonders hervorzuheben ist die sehr gute Reproduktion der Nitrat- und Mn(IV)-Profile, bei denen sowohl die Eindringtiefe als auch das Konzentrationsmaximum in 1 cm bzw. in 4 cm gut getroffen wurden.

Generell reagieren die im Porenwasser gelösten Spezies sehr schnell auf die an einer Station vorherrschenden Bedingungen und lassen sich daher sehr gut mit dem *steady state* Ansatz beschreiben. Durch die hohen Umsatzraten und die dadurch bedingten geringen Eindringtiefen von Mn(IV) und Fe(III) kann bei den Konzentrationsprofilen dieser beiden Spezies ebenfalls von einer *steady state* Situation ausgegangen werden. Im Gegensatz zur Station NAST wird an der Station WAST das Phosphatprofil vom Modell geringfügig unterschätzt, während die modellierten Ammoniumkonzentrationen recht gut die Mitte der Meßwerte treffen, die allerdings auch hier wieder stark streuen.

Der Einfluß des Turbidit scheint sich, basierend auf den Modellergebnissen, vor allem auf die Konzentration von organischem Material im Sediment zu beschränken. Interessant an dieser Station ist ebenfalls die allgemein sehr große Varianz in den Meßwerten, auf die später, bei der Diskussion der saisonalen Modellierung, noch eingegangen wird.

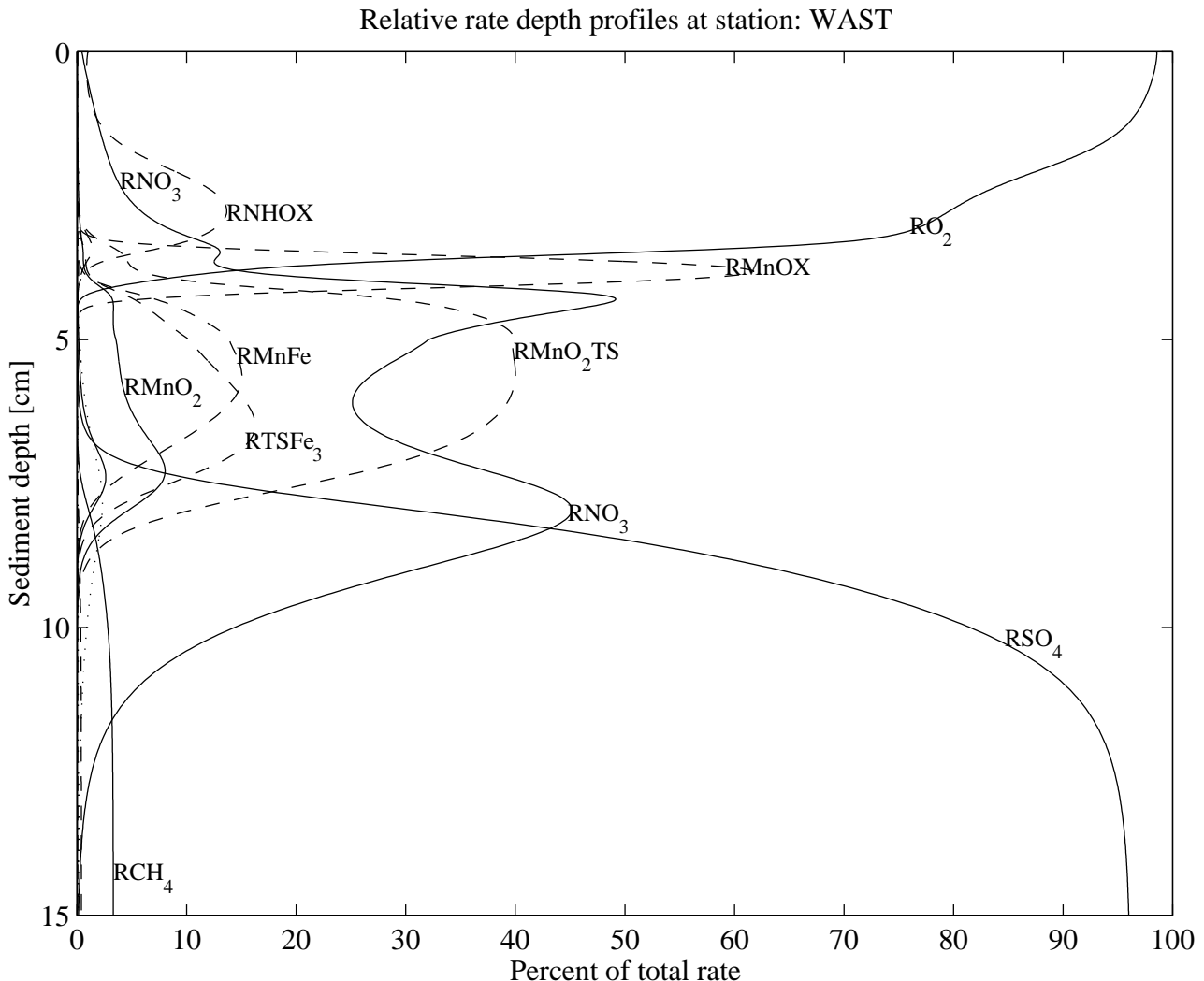


Abbildung 7.5: Relative Ratentiefenprofile der Station WAST ( $100 \cdot R_i / (\sum R_i)$ ), durchgezogene Linien stellen die prozentualen Anteile der Raten der primären Redoxreaktionen dar, gestrichelte Linien repräsentieren die prozentualen Anteile der Raten der sekundären Redoxreaktionen und gepunktete Linien stellen die prozentualen Anteile der Lösungs- und Fällungsraten an der Summe aller Raten dar. Die Bezeichnungen der Raten sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

Die relativen Ratentiefenprofile der primären Redoxreaktionen (durchgezogene Linie in Abbildung 7.5) der Station WAST zeigen sehr gut die Reihenfolge der Reduktion der im Milieu vorhandenen Elektronenakzeptoren (Froelich et al., 1979). Beim Abbau des organischen Materials über Sauer-

stoff kann am meisten Energie freigesetzt werden. In Abbildung 7.5 ist daher die Rate, die den Abbau von organischem Material über Sauerstoff ( $\text{RO}_2$ ) beschreibt, in den ersten Sedimentzentimetern dominant. Ist die Konzentration von Sauerstoff unterhalb eines Schwellenwertes abgesunken, findet Denitrifikation ( $\text{RNO}_3$ ) statt. Unterhalb der Schichten, in denen Denitrifikation stattfindet, wird erst Mn(IV) durch die Rate  $\text{RMnO}_2$  und dann Fe(III) durch die Rate  $\text{RFe(OH)}_3$  reduziert (letztere Kurve ist in Abbildung 7.5 ohne Text gekennzeichnet, und befindet sich in ca. 7 cm Tiefe, unterhalb der Kurve von  $\text{RMnO}_2$ ). Da an dieser Station schon unterhalb von 7 cm sowohl Mn(IV) als auch Fe(III) verbraucht sind, tritt Sulfatreduktion hier in den Vordergrund ( $\text{RSO}_4$ ), aber es wird auch schon organisches Material über die Methanogenese mineralisiert ( $\text{RCH}_4$ ). Das durch die Sulfatreduktion unterhalb von 7 cm frei gesetzte  $\text{HS}^-$  diffundiert aufgrund seines Konzentrationsgradienten in höhere Sedimentschichten. Durch sekundäre Redoxreaktionen wird in einer Tiefe zwischen 3 und 8 cm das Mn(IV) und Fe(III) durch Sulfid ( $\text{RMnO}_2\text{TS}$  und  $\text{RTSFe}_3$ ) reduziert.

Unterhalb der Sauerstoffeindringtiefe kommt es durch die ansteigende Konzentration von  $\text{CO}_3^{2-}$ , bedingt durch den Verbrauch von  $\text{CO}_2$ , bei der Mangan- und Eisenreduktion (Anstieg des pH-Werts) zu einer Ausfällung von Mangankarbonat (gepunktete Linie). Diese Fällung wird durch den sinkenden pH-Wert, hervorgerufen durch die Sulfatreduktion allerdings unterhalb von 10 cm schon wieder beendet.

Aus den relativen Ratentiefenprofilen der Station WAST in Abbildung 7.5 werden die Komplexität und die Abhängigkeiten der verschiedenen Prozesse im Sediment besonders deutlich. Der Abbau des organischen Materials erfolgt an dieser Station über alle wichtigen Elektronenakzeptoren. Darüber hinaus spielen fünf weitere sekundäre Redoxreaktionen bei den biogeochemischen Prozessen an dieser Station eine wichtige Rolle. Weiterhin kann an dieser Station die Fällung von Mangankarbonat und starke Lösung von Kalziumkarbonat (Abbildung 7.15) beobachtet werden. Anders als z.B. an Stationen in Schelfgebieten (siehe z.B. Van Cappellen und Wang (1996) ist an den hier untersuchten Tiefseestationen die Bedeutung der sekundären Redoxreaktion allerdings vergleichsweise gering. An allen beprobten Tiefseestationen des Arabischen Meers dominieren die primären Redoxreaktion.

Durch die Normierung der Raten auf 100 Prozent in jeder Tiefenschicht ( $100 \cdot R_i / (\sum R_i)$ ), scheint in Abbildung 7.5 die Sulfatreduktion einen größeren Anteil am Umsatz des organischen Materials zu haben als der Sauerstoff. Aus Tabelle 7.3 auf Seite 104 wird jedoch deutlich, daß dieser Anteil nur bei 2 Prozent des Gesamtumsatzes liegt.

### 7.2.3 CAST

In Abbildung 7.6 sind die biogeochemischen Meßwerte und die Simulationsergebnisse der Station CAST dargestellt. Die biogeochemische Situation in den Oberflächensedimenten ließ sich mit dem numerischen Modell an dieser Station am besten beschreiben. Die Variabilitäten in den gemessenen Konzentrationsverteilungen, die auf drei Fahrten bestimmt wurden, sind hier sehr gering. Hervorzuheben ist hier vor allem der sehr gut reproduzierte Verlauf der  $\text{Mn}^{2+}$  und der Fe(III) Konzentration. Auch die Profile der gemessenen Konzentration von organischem Material und Mn(IV) konnten gut mit dem Modell wiedergegeben werden. Der vom Modell prognostizierte Fluß von organischem Material auf das Sediment liegt an dieser Station mit  $66.2 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ , deutlich niedriger als bei WAST und NAST. Aus den Primärproduktionswerten von Antoine et al. (1996) von  $1700 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$  ergibt sich eine Fraktion von ca. 4 Prozent, des im zentralen Arabischen Meer produzierten organischen Materials, das den Meeresboden erreicht.

Wie aus den Ratentiefenprofilen in Abbildung 7.7 deutlich zu erkennen ist, ist die Manganreduktion ( $\text{RMnO}_2$ ) für den steilen Anstieg der  $\text{Mn}^{2+}$  Konzentration unterhalb von 5 cm verantwortlich. Ein Teil dieser Konzentration wird bei der  $\text{Mn}^{2+}$ -Oxidation ( $\text{RMnOX}$ ) durch Sauerstoff zwischen 5 und 7 cm verbraucht, darunter setzt die Mangankarbonatfällung (MnPPT) ein.



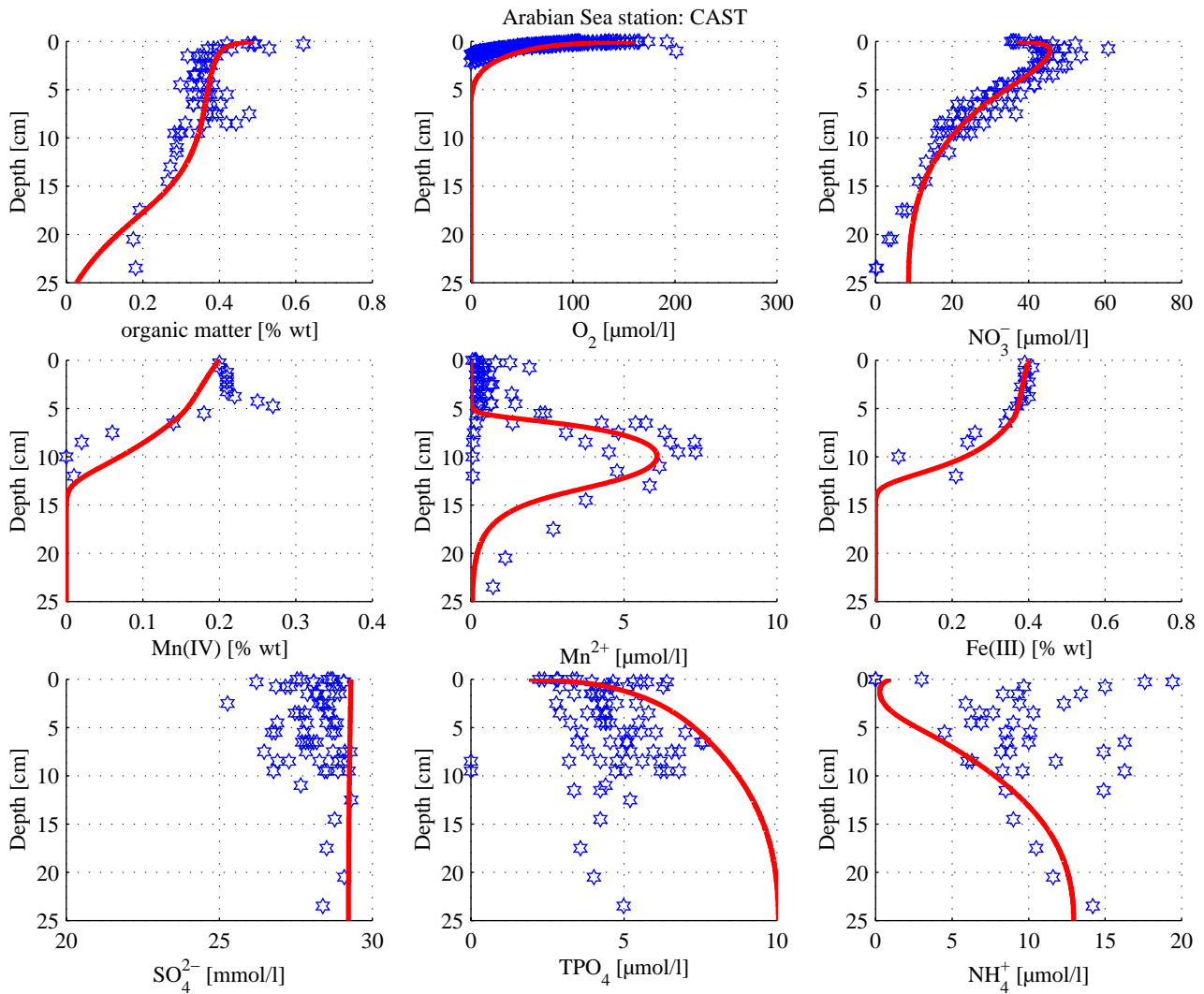


Abbildung 7.6: Gemessene (Sterne) und modellierte (Linien) Konzentrationsprofile von organischem Material,  $O_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{TPO}_4$  und  $\text{NH}_4^+$  der Station CAST. Die Konzentrationen der Feststoffe sind in Prozent Trockengewicht (%wt) angegeben.

Neben der Mangankarbonatfällung tritt an der Station CAST auch Eisenkarbonatfällung auf. Diese setzt ca. einen Zentimeter tiefer als die Mangankarbonatfällung ein und hat etwas geringere Umsatzraten. Mit dem Auftreten von Schwefelwasserstoff aus der Sulfatreduktion im Sediment unterhalb von 10 cm verringern sich die Fällungsraten wieder.

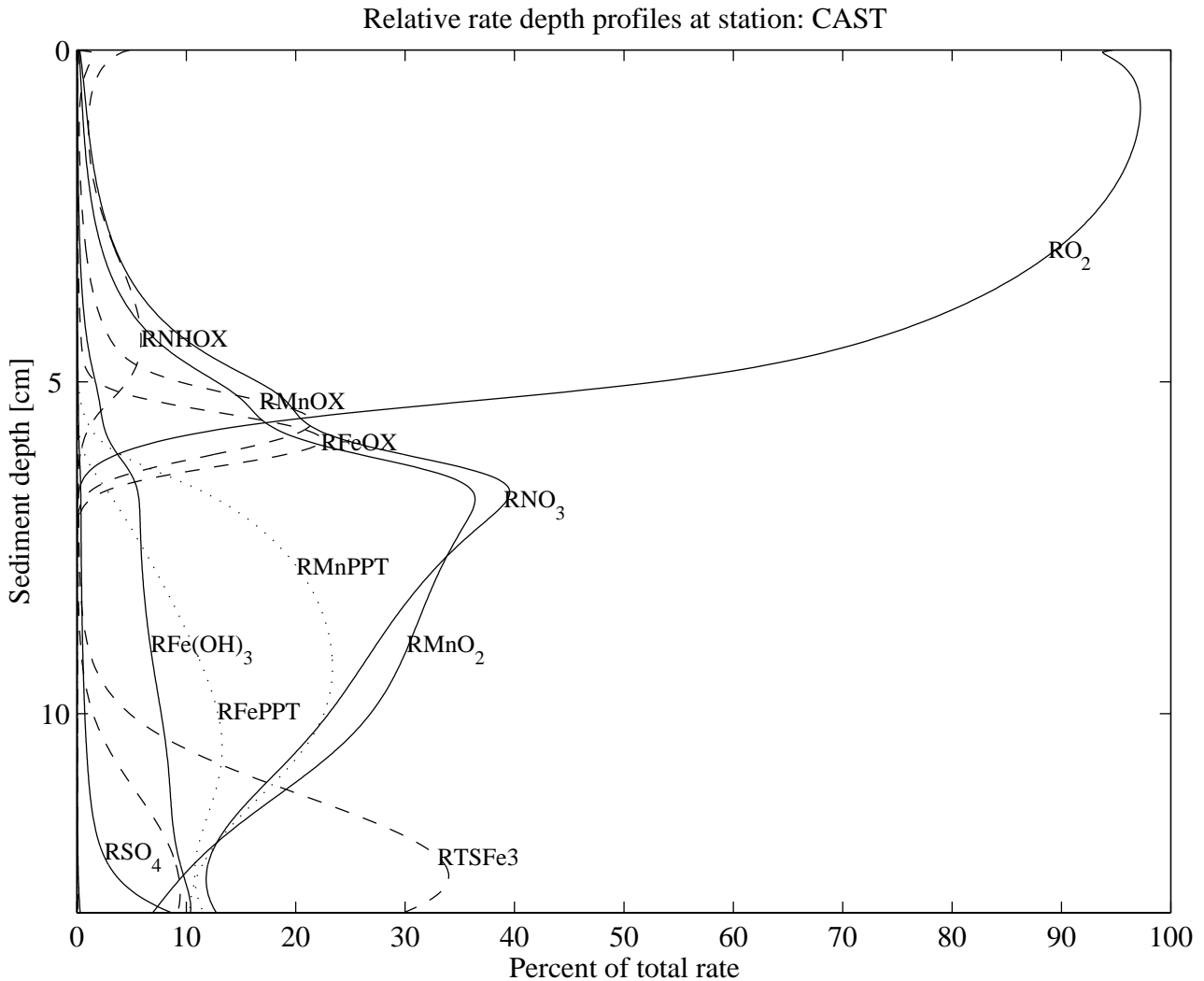


Abbildung 7.7: Relative Ratentiefenprofile der Station CAST ( $100 \cdot R_i / (\sum R_i)$ ), durchgezogene Linien stellen die prozentualen Anteile der Raten der primären Redoxreaktionen dar, gestrichelte Linien repräsentieren die prozentualen Anteile der Raten der sekundären Redoxreaktionen und gepunktete Linien stellen die prozentualen Anteile der Lösungs- und Fällungsraten an der Summe aller Raten dar. Die Bezeichnungen der Raten sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

Auch bei dieser Station beginnt in größeren Sedimenttiefen die Sulfatreduktion einzusetzen, da sowohl Mn(IV) und Fe(III) in ca. 15 cm Tiefe vollständig verbraucht sind. Das bei der Sulfatreduktion frei werdende  $\text{HS}^-$  diffundiert ebenso wie an WAST aus größeren Tiefen nach oben und ist auch hier für die Fe(III) - Oxidation bzw. Mn(IV) - Oxidation durch Sulfid verantwortlich. Der Verlauf der restlichen Spezieskonzentrationen ist analog zu den bereits beschriebenen Konzentrationsprofilen der Stationen NAST und WAST.

#### 7.2.4 EAST

Die in Abbildung 7.8 dargestellten gemessenen Konzentrationsprofile der Station EAST stammen nur von der Fahrt M33/1, da diese Station während der Fahrt SO118 nicht beprobt werden konnte. Aus diesem Grund sind auch keine Konzentrationsprofile von Mn(IV) und Fe(III) vorhanden, da diese Messungen nur auf der Fahrt SO118 erhoben wurden (Dittert, unveröffentlichte Daten). Alle hier gezeigten Daten wurden innerhalb einer Woche erhoben und schwankten extrem stark zwischen den einzelnen Probenahmen. Drei verschiedene Sedimentarten, die sich schon äußerlich in der Farbe und der Porosität unterscheiden, wurden innerhalb eines Radius von weniger als einem Kilometer gefunden. Diese hohe räumliche Varianz spiegelt sich auch in den Konzentrationen der

gemessenen Spezies, unter anderem an den gemessenen Konzentrationen des organischen Materials wider (Abbildung 7.8). Abweichungen von mehr als 0.5 Gewichtsprozent, bei in sich konsistenten Profilverläufen der Einzelmessungen zeigen, daß Meßfehler dieser Größenordnung praktisch ausgeschlossen werden können. Die Videoaufzeichnungen des Sediments, die mit Hilfe eines Videoschlittens gemacht wurden (Witte, unveröffentlichte Daten), zeigen ebenfalls sehr unterschiedliche Sedimentstrukturen auf sehr kurzen Distanzen an dieser Station.

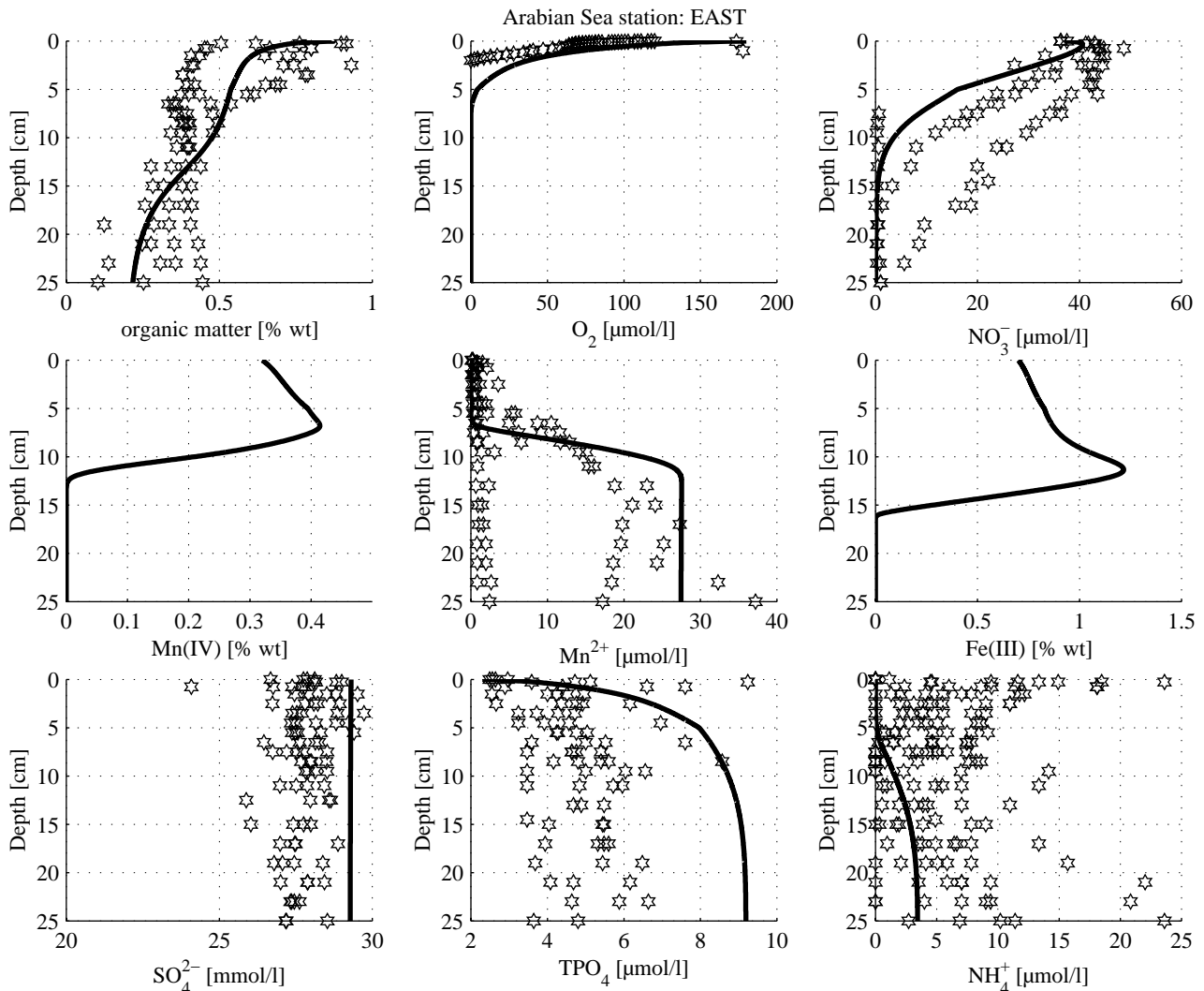


Abbildung 7.8: Gemessene (Sterne) und modellierte (Linien) Konzentrationsprofile von organischem Material, O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mn(IV), Mn<sup>2+</sup>, Fe(III), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, TPO<sub>4</sub> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> der Station EAST. Die Konzentrationen der Feststoffe sind in Prozent Trockengewicht (%wt) angegeben.

So zeigen z.B. die Meßwerte von Nitrat in dem einen Multikorer eine Eindringtiefe von ca. 7 cm, bei einem anderen eine von 15 cm und bei einem weiteren ist Nitrat noch unterhalb von 25 cm vorhanden. Auch bei Mn<sup>2+</sup> streuen die Meßwerte zwischen 4 und 30 µmol/l in 25 cm Tiefe. Bei der Beschreibung der biogeochemischen Situation mit dem Modell wurde daher versucht, die gemessenen Werte grob wiederzugeben. Die Beschreibung der biogeochemischen Situation an dieser Station war allerdings, aufgrund der Datenlage, sehr schwierig. Langzeitmessungen mit Sedimentfallen zeigen ebenfalls hohe Variabilität mit einem Langzeitmittel des Flusses von organischem Material von 17.5 µmol·cm<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>. Die vom Modell gelieferten Flüsse, die die Situation an dieser Station, basierend auf den Sauerstoffverbrauchsraten, beschreiben, liegen bei 76.4 µmol·cm<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>. Die Primärproduktion im östlichen Arabischen Meer liegt bei ca. 1400 µmol·cm<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup> (Antoine et al., 1996), der Anteil der die Sedimentoberfläche erreicht, liegt nach den Modellergebnissen bei ca. 6 Prozent. Möglicherweise ist allerdings ein starker lateraler Nährstofftransport für diese hohen Unterschiede zwi-

schen den Fallendaten und den Landerdaten verantwortlich. Hier spielen möglicherweise die Auftriebsgebiete vor der indischen Westküste eine wichtige Rolle. Rixen et al. (1996) konnten an dieser Station auch nicht den für die Station WAST und CAST typischen Zusammenhang zwischen der Zunahme des Windes und dem Anstieg der Partikelflüsse feststellen. Der laterale Nährstofftransport in der Tiefsee könnte seine Quelle vor der westindischen Küste haben.

Aus den in Abbildung 7.9 dargestellten Ratentiefenprofilen geht hervor, daß die Station EAST im Hinblick auf die biogeochemischen Umsätze am ehesten mit der Station CAST (Abbildung 7.3) vergleichbar ist. Es dominieren an beiden Stationen die selben Umsatzraten in vergleichbaren Tiefen.

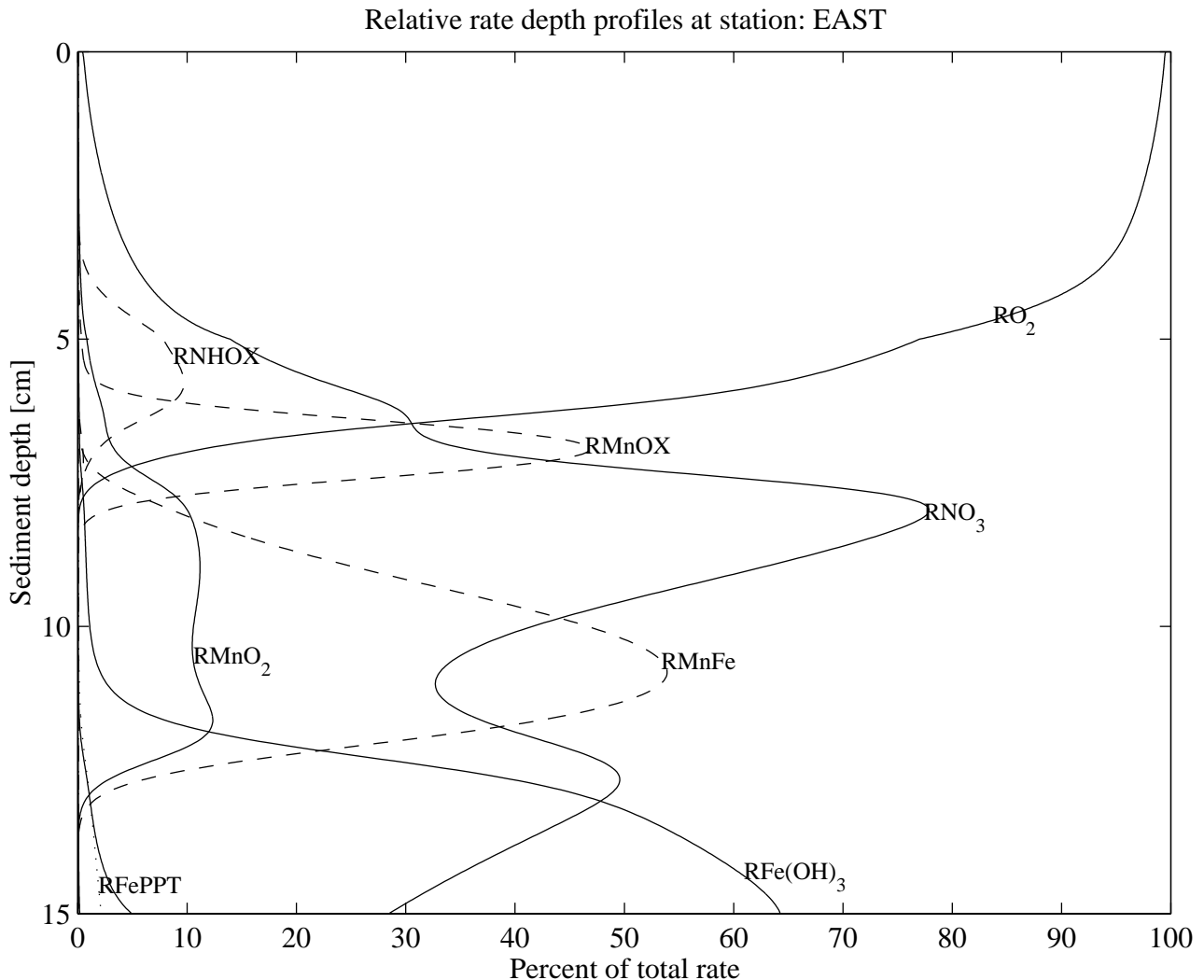


Abbildung 7.9: Relative Ratentiefenprofile der Station EAST ( $100 \cdot R_i / (\sum R_i)$ ), durchgezogene Linien stellen die prozentualen Anteile der Raten der primären Redoxreaktionen dar, gestrichelte Linien repräsentieren die prozentualen Anteile der Raten der sekundären Redoxreaktionen und gepunktete Linien stellen die prozentualen Anteile der Lösungs- und Fällungsraten an der Summe aller Raten dar. Die Bezeichnungen der Raten sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

Aufgrund der hohen Variabilität bei den Meßwerten läßt sich diese Station allerdings nicht eindeutig zuordnen.

### 7.2.5 SAST

Die Station SAST liegt zu weit südlich im Arabischen Meer, um noch von den durch den Küstenaufrtrieb vor der Arabischen Halbinsel und vor Indien erhöhten Einträgen von organischem Material auf das Sediment zu profitieren. Bei dieser Station handelt es sich, im Gegensatz zu den anderen im Arabischen Meer untersuchten Stationen, am ehesten um eine typische oligotrophe Tiefseestation. Die große Sauerstoffeindringtiefe (Abbildung 7.10) an dieser Station, die bei den Messungen nicht erreicht wurde, spricht für einen sehr geringen biogeochemischen Umsatz. Auch die deutlich tieferliegenden Messungen der Nitratkonzentrationen konnten die Nitrateindringtiefe nicht erreichen. Der geringe Umsatz wird auch aus den, über die Tiefe konstanten, Profilen von Mn(IV) und Fe(III) deutlich. Weder Mangan noch Eisenreduktion findet in den Oberflächensedimenten dieser Station statt. Die Werte, die aus den Messungen von  $\text{Mn}^{2+}$  resultieren, liegen bereits unterhalb der Nachweisgrenze. Gleiches gilt für die gemessenen Ammoniumkonzentrationen, die in einem oxischen Sediment eigentlich nicht vorhanden sein dürften, da das Ammonium vom Sauerstoff zu  $\text{N}_2$  oxidiert wird.

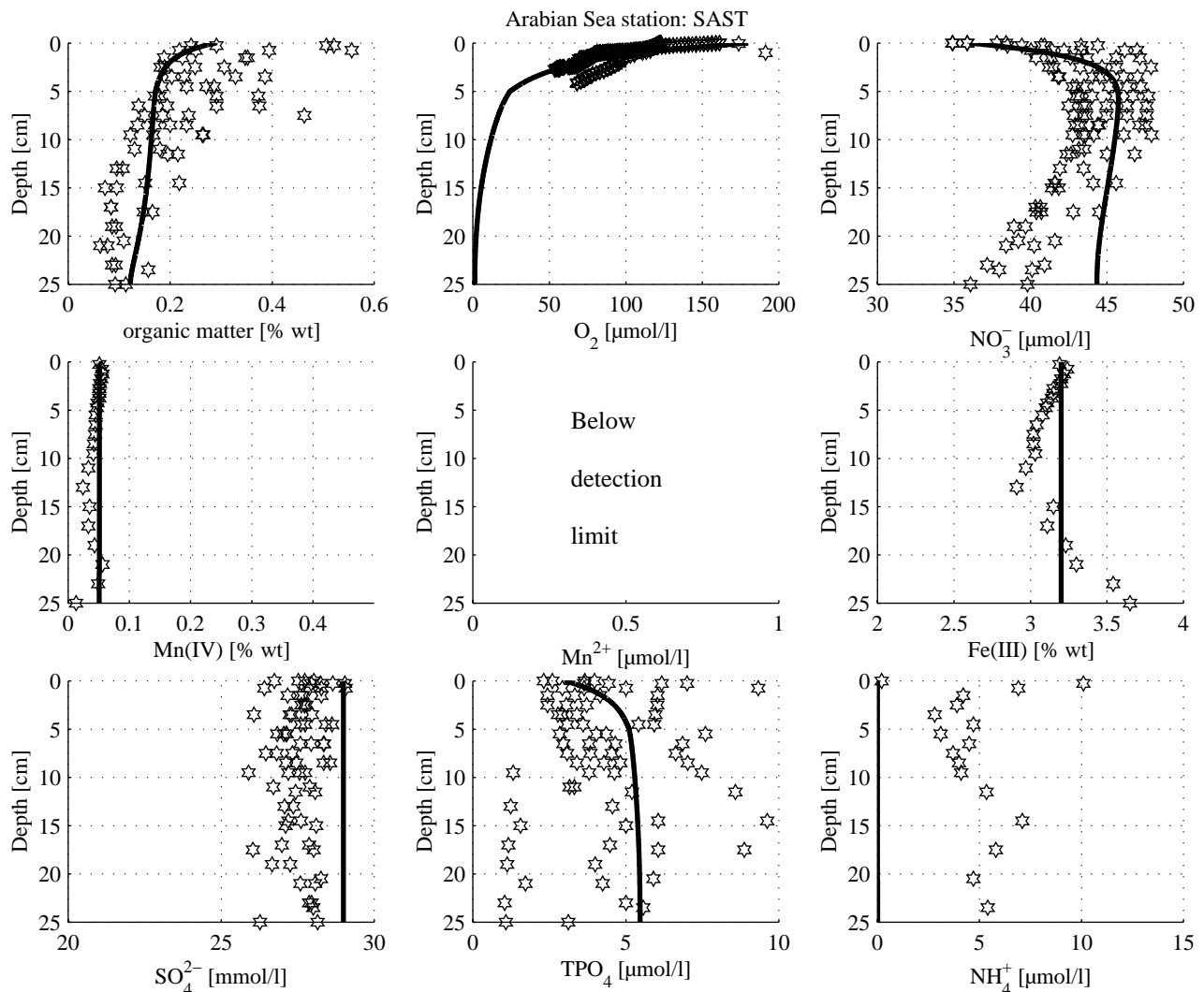


Abbildung 7.10: Gemessene (Sterne) und modellierte (Linien) Konzentrationsprofile von organischem Material,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Mn(IV),  $\text{Mn}^{2+}$ , Fe(III),  $\text{SO}_4^{2-}$ , TPO4 und  $\text{NH}_4^+$  der Station SAST. Die Konzentrations der Feststoffe sind in Prozent Trockengewicht (%wt) angegeben.

An dem gemessenen Fe(III) Profil wird besonders deutlich, wie sich langfristige zeitlich variable Änderungen über die *steady state* Situation überprägen können. Bei einer aus  $^{14}\text{C}$  Messungen berechneten mittleren Sedimentationsrate von  $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$  beträgt das Alter der Sedimentschichten,

in denen die Konzentration von Fe(III) wieder ansteigt, ca. 13000 Jahre. Das Signal des Eintrags von Fe(III) ist aufgrund der geringen biogeochemischen Umsätze, die eine Eisenreduktion nicht zulassen, an dieser Station immer noch erhalten. Die gemessene Konzentrationen konnten mit dem Modell sehr gut wiedergegeben werden, soweit es die *steady state* Annahme zuläßt. Das Fe (III) Profil wurde eindeutig von anderen Prozessen als der Frühdiagnose geprägt, hier spielen wahrscheinlich Änderungen des litogenen Eintrags eine wichtige Rolle.

Der Fluß von organischem Material auf das Sediment beträgt hier  $17.6 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ , den dominierenden Anteil macht dabei die mittelreaktive Fraktion aus. Die mittleren Primärproduktionswerte liegen an dieser Station bei  $1300 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ , damit wird ca. 1 Prozent in die Tiefsee exportiert. Dieser Wert ist vergleichbar mit den global gemessenen Werten aus Sedimentfallen (Suess, 1980) und benthischen Datensätzen (Jahnke, 1996).

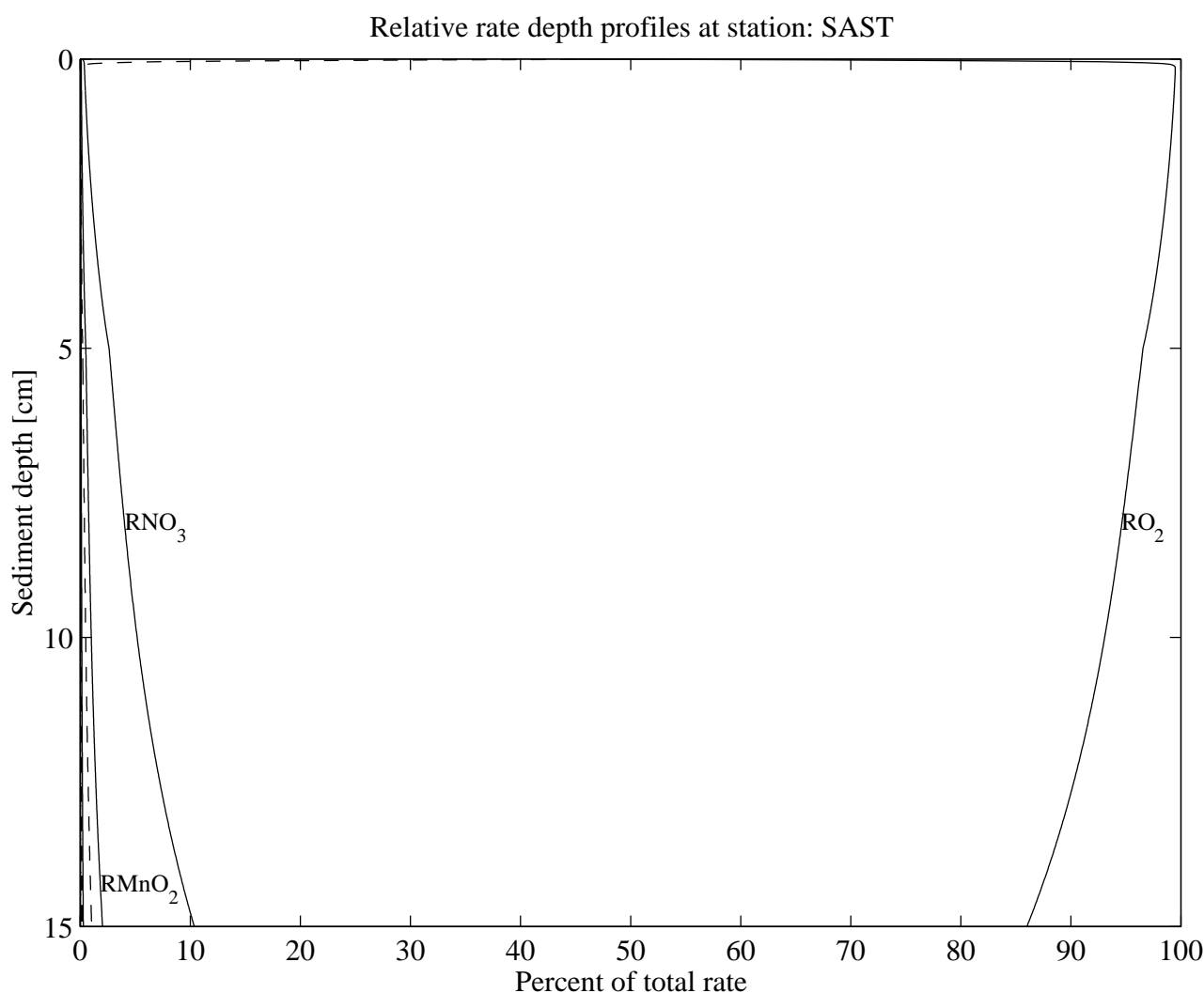


Abbildung 7.11: Relative Ratentiefenprofile der Station SAST ( $100 \cdot R_i / (\sum R_i)$ ), durchgezogene Linien stellen die prozentualen Anteile der Raten der primären Redoxreaktionen dar, gestrichelte Linien repräsentieren die prozentualen Anteile der Raten der sekundären Redoxreaktionen und gepunktete Linien stellen die prozentualen Anteile der Lösungs- und Fällungsraten an der Summe aller Raten dar. Die Bezeichnungen der Raten sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

Aus den Konzentrationsverteilungen in Abbildung 7.10 war schon ersichtlich, daß die aerobe Atmung ( $\text{RO}_2$ ) an der Station SAST in den oberen 25 Sedimentzentimetern der dominante Prozeß ist. Dies läßt sich anhand des Ratentiefenprofils nochmals verdeutlichen. Im gesamten Profil liegt der Anteil der Sauerstoffreduktion bei Werten deutlich über 80 Prozent. Selbst die Nitratreduktion ( $\text{RNO}_3$ ) erreicht erst in 15 cm Tiefe einen relativen Anteil von gut 10 Prozent.

### 7.3 Oxidationspfade von $C_{org}$ und Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser

Ausgehend von den modellierten *steady state* Profilen der Hauptstationen werden in diesem Kapitel die Reaktionspfade des Abbaus des organischen Materials und die Flüsse von  $O_2$ ,  $NO_3^-$  und  $TPO_4$  zwischen Sediment und Wassersäule berechnet. Die Flüsse von  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$  und  $CO_3^{2-}$  werden in Kapitel 7.4, zusammen mit den Lösungs- und Fällungsraten von Kalziumkarbonat, diskutiert. Die Berechnung der Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser aus den simulierten Konzentrationsprofilen erfolgt unter Anwendung von Gleichung (3.2). Mit Hilfe der modellierten Nährstoffflüsse, die alleine aus der Anpassung an die gemessenen *in situ* Sauerstoffflüsse (Witte und Pfannkuche, 2000) resultieren, kann die Simulation der einzelnen Stationen, mit den aus Sedimentmessungen bestimmten Nährstoffflüssen (Grandel et al., 2000), verglichen werden.

#### 7.3.1 Oxidationspfade von organischem Material

In Tabelle 7.2 sind die Flüsse von organischem Kohlenstoff auf das Sediment, bzw. dessen Remineralisierungspfade über die vorhandenen Elektronenakzeptoren, an den fünf Stationen im Arabischen Meer zusammengefaßt. Das organische Material, das aus der Wassersäule auf das Sediment gelangt, wird in Tabelle 7.2 durch den  $C_{org}$ -Fluß<sub>in</sub> repräsentiert. Dieser Fluß ist ein Teil des Modellergebnisses, welches durch die Anpassung der modellierten Konzentrationsprofile an die gemessenen Daten und die gemessenen Sauerstoffzehrraten ermittelt wurde. Tabelle 7.2 gibt den Anteil der Mineralisierung über die unterschiedlichen Elektronenakzeptoren in absoluten Flüssen und Tabelle 7.3 in Prozent vom Eintrag an. Die Menge des organischen Materials, die nicht innerhalb der ersten 25 cm abgebaut wurde, wird advektiv aus dem Modellgitter transportiert und stellt damit einen Verlust für den geochemischen Kreislauf dar. Dieser Fluß ist in den Tabellen 7.2 und 7.3 mit  $C_{org}$ -Fluß<sub>out</sub> gekennzeichnet.

	NAST	WAST	CAST	EAST	SAST
$C_{org}$ -Fluß <sub>in</sub>	101.9	139.6	66.7	77.5	17.6
POC Oxidation durch $O_2$	99.9	131.8	64.6	75.7	16.7
POC Oxidation durch $NO_3^-$	1.5	2.4	0.9	1.1	0.3
POC Oxidation durch Mn(IV)	0.05	0.2	0.6	0.05	0.05
POC Oxidation durch Fe(III)	0	0.01	0.1	0	0
POC Oxidation durch $SO_4^{2-}$	0	2.6	0.3	0	0
Methanogenese von POC	0	0.1	0.01	0	0
$C_{org}$ -Fluß <sub>out</sub> (burial)	0.2	0.5	0.2	0.2	0.1

Tabelle 7.2: Tiefenintegrierter Abbau von organischem Material (POC) über Sauerstoff, Nitrat, Mangan- und Eisenoxid, Sulfat und Methan sowie der  $C_{org}$ -Fluß auf das Sediment und der Fluß in tiefere Sedimentschichten an den fünf Stationen im Arabischen Meer in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ .

Der größte Anteil des Abbaus des organischen Materials erfolgt über Sauerstoff, da die Energieausbeute bei der aeroben Atmung am größten ist und im Bodenwasser des Arabischen Meeres relativ hohe Sauerstoffkonzentrationen vorhanden sind. Bei allen Stationen liegt der prozentuale Anteil des organischen Materials, das über Sauerstoff remineralisiert wird, bei über 94 Prozent (siehe Tabelle 7.3). Dieser hohe Anteil wird vor allem durch die extrem labile Fraktion des organischen Materials hervorgerufen, das vorwiegend innerhalb des ersten Sedimentzentimeters über Sauerstoff abgebaut wird. Bei allen modellierten Stationen findet darüber hinaus Nitratreduktion statt. Der prozentuale Anteil von der Nitratreduktion an der Gesamtmineralisierung liegt bei den untersuchten Stationen zwischen 1.4 und 1.7 Prozent. An keiner der modellierten Stationen verbleibt mehr als 2 Prozent des organischen Materials, das das Sediment erreicht hat, für die Remineralisierung über Mangan, Eisen, Sulfat und die Methanogenese. Der Anteil der Mangan- und Eisenreduktion, die außer an der Station SAST ebenfalls an allen Stationen stattfindet, liegt unter einem Prozent. An den Stationen WAST und CAST und in geringem Maße auch an EAST beginnt auch schon die Sulfatreduktion

einzusetzen, was für das Oberflächensediment einer Tiefseestation sehr ungewöhnlich ist und bisher in vergleichbarem Maße lediglich von Reimers et al. (1992) am Kontinentalhang vor Kalifornien gefunden wurde. Die Sulfatreduktion läßt sich durch den relativ hohen Eintrag von organischem Material, insbesondere den mittel reaktiven bis refraktären Fraktionen, erklären. Unterstützt werden diese Modellergebnisse durch die Sulfatreduktionsmessungen von Boetius et al. (2000), die Sulfatreduktion an der Station WAST in Sedimenttiefen zwischen 6 und 25 cm festgestellt haben. Der prozentuale Anteil hat allerdings nur an der Station WAST einen bemerkenswerten Anteil von ca. 2 Prozent. Methanogenese konnte nur an der Station WAST in sehr geringem Umfang innerhalb der obersten 25 cm beobachtet werden.

	NAST	WAST	CAST	EAST	SAST
C <sub>org</sub> -Fluß <sub>in</sub>	100	100	100	100	100
POC Oxidation durch O <sub>2</sub>	98.0	94.4	96.8	97.7	94.8
POC Oxidation durch NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.5	1.7	1.3	1.4	1.7
POC Oxidation durch Mn(IV)	0.05	0.14	0.9	0.06	0.3
POC Oxidation durch Fe(III)	0	0.01	0.1	0.06	0
POC Oxidation durch SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	1.9	0.4	0	0
Methanogenese von POC	0	0.07	0	0	0
C <sub>org</sub> -Fluß <sub>out</sub>	0.2	0.4	0.3	0.25	0.5

Tabelle 7.3: Prozentualer Anteil der Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat, Mangan- und Eisenoxid und Sulfat sowie der Methanogenese und dem Fluß von organischem Material tiefer in Sedimentschichten am Abbau des organischen Materials.

Globale Untersuchungen der prozentualen Anteile der Elektronenakzeptoren an der Oxidation von organischem Material in Tiefseesedimenten zeigen, daß die Sauerstoffreduktion den Hauptanteil von 90 bis 99 Prozent, gefolgt von der Nitrifikation mit einem Anteil von 1 bis 7 Prozent, ausmacht. Mangan- und Eisenreduktion haben nach diesen Untersuchungen von Middelburg et al. (1993) keinen bemerkenswerten Anteil an der Remineralisierung von organischem Material in der Tiefsee. Die Modellergebnisse in Tabelle 7.3 passen sehr gut zu den Untersuchungen von Middelburg et al. (1993), wobei sich die Nitrifikationsanteile, verursacht durch die hohe Abbaugeschwindigkeit des extrem labilen organischen Materials, eher am unteren Ende der Skala bewegen.

Der Anteil des organischen Materials, das in tieferen Sedimentschichten begraben wird, liegt an den untersuchten Stationen zwischen 0.2 und 0.5 Prozent. Allerdings ist diese Rate an der Station WAST, durch den hohen Anteil refraktärem organischem Material des Turbidits, höher als die Modellergebnisse zeigen. In anderen Tiefseesedimenten liegt diese Rate zwischen 1 und 10 Prozent (Emerson, 1985). Verschiedene empirische Beschreibungen der Abhängigkeit des Flusses von organischem Material auf das Sediment, der Wassertiefe und der Sedimentationsrate zum Anteil des in tiefen Schichten begrabenen organischen Materials, wurden u.a. von Betts und Holland (1991), Müller und Suess (1979) und Sarnthein et al. (1988) aufgestellt. Bei einem nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Einlagerung in tiefen Sedimentschichten (burial efficiency) und der Sedimentationsrate, die von Betts und Holland (1991) beschrieben wurde, sollten zwischen 2 und 4 Prozent des organischen Materials begraben werden. Die geringeren Raten, die bei der Simulation der Stationen im Arabischen Meers (Tabelle 7.3) auftreten, werden höchstwahrscheinlich durch die Aufteilung des organischen Materials in drei Fraktionen verursacht. Mit der Einführung einer weiteren Fraktion, die sich in ihrer Reaktivität zwischen der labilen und der refraktären befinden sollte, wäre auch hier eine noch bessere Anpassung der Modellergebnisse an die Meßwerte möglich.

### 7.3.2 Sauerstoffverbrauch des Sediments

Bei der Verwendung der Sauerstoffverbrauchsraten aus Landermessungen von Witte und Pfannkuche (2000) zum Anpassen des Modells, wurde versucht den simulierten Fluß an die mittleren Meß-



werte anzupassen, um quantitative Aussagen für ein Jahresmittel zu machen. Darüber hinaus sollte so der Sauerstoffverbrauch in der unteren Wassersäule (10 bis 15 cm), die ebenfalls von den benthischen Kammern eingeschlossen ist, kompensiert werden. Die modellierten Flüsse der fünf Stationen (Tabelle 7.5) liegen daher etwas niedriger als die tatsächlich gemessenen Werte  $F_{O_2}(L)$ . In Tabelle 7.4 sind die Einzelergebnisse der *in situ* gemessenen Sauerstoffflüsse der drei Fahrten zusammengefaßt.

Fahrt/Station	NAST	WAST	CAST	EAST	SAST
M33/1	-	204.4±18.3	127.8±9.9	189.8	32.9
SO118	-	230	-	-	-
SO129	171.5	119.4±23.7	113.8±19.7	116.1±23.7	43.8±3.6

Tabelle 7.4: Sauerstoffzehrraten von Witte und Pfannkuche (2000) gemessen mit dem benthischen Kammersystem in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  der einzelnen Messungen an den Hauptstationen im Arabischen Meer. Auf SO118 war nur eine Beprobung erfolgreich, da der Lander beim zweiten Einsatz nicht wieder an die Oberfläche zurückgekehrt ist und aufgegeben werden mußte.

Der *in situ* gemessene Sauerstoffverbrauch ( $F_{O_2}(L)$  in Tabelle 7.5) spiegelt direkt die Umsatzprozesse des organischen Materials im Sediment und der untersten Wassersäule wider, da das organische Material an allen Stationen vorwiegend über Sauerstoff abgebaut wird (Tabelle 7.2). Allerdings sind diese Flüsse nicht als *steady state* anzusehen, sondern sie spiegeln nur eine Momentaufnahme wider, die stark von dem aktuellen Fluß von labilem organischen Material auf das Sediment und dessen Reaktivität abhängig ist.

Im Vergleich zu anderen Methoden den Sauerstoffverbrauch des Sediments zu quantifizieren (z.B. Sedimentfallen) erscheinen die Flüsse die mit den benthischen Kammern im tiefen Arabischen Meer relativ hoch. Allerdings wurden schon an anderen Tiefseestationen ähnlich hohe Sauerstoffverbrauchsdaten gemessen. Im östlichen Südatlantik haben Glud et al. (1994) aus Sauerstoffverbrauchsdaten des Sediments Flüsse von organischem Material zwischen 50 und 120  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  in einer Wassertiefe von 3100 m (GeoB Site 1702 und 1721) berechnet. Im Nordpazifik, vor Kalifornien, wurden von Smith Jr. und Kaufmann (1999) Flüsse von organischem Material zwischen 20 und 50  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  in einer Wassertiefe von 4100 m (Station M) und vor Chile von Glud et al. (1999) Flüsse von organischem Material zwischen 40 und 110  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  in einer Wassertiefe zwischen 3000 und 3500 m (GeoB Site 3317, 3323 und 3327), gemessen. An allen Stationen lagen die Flüsse von organischem Material auf das Sediment, die mit Sedimentfallen bestimmt wurden, deutlich unter diesen Flüssen (siehe auch Witte und Pfannkuche (2000)). Diese Diskrepanz konnte auch an den fünf Stationen im Arabischen Meer festgestellt werden.

Station	$F_{O_2}$	$F_{O_2}(L)$	$F_{O_2}(F)$
NAST	129	171.5	-
WAST	170	120-204	26.7
CAST	85	113-128	15.8
EAST	98	116-189	17.5
SAST	23	33-44	-

Tabelle 7.5: Modellierte ( $F_{O_2}$ ), mit dem Lander bestimmte ( $F_{O_2}(L)$ ), (Witte und Pfannkuche, 2000) und aus Sedimentfallendaten berechnete ( $F_{O_2}(F)$ ) (Haake et al., 1993) Sauerstoffflüsse in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ , der BIGSET Stationen im Arabischen Meer. Positive Zahlen stehen für einen Fluß in das Sediment.

Tabelle 7.5 zeigt die für die Simulation verwendeten Sauerstoffverbrauchsdaten  $F_{O_2}(L)$  des Sediments (Witte und Pfannkuche, 2000) an den fünf Stationen im Arabischen Meer im Vergleich zu den mit Sedimentfallen (Haake et al., 1993) bestimmten Flüssen  $F_{O_2}(F)$ . Die Vergleiche mit den Messungen der anderen Tiefseestationen lassen allerdings den Schluß zu, daß die hohen Sauerstoffverbrauchsdaten des Arabischen Meeres durchaus mit anderen Tiefseestationen mit hoher Primär-

produktion vergleichbar sind. Danach scheinen die aus Sedimentfallendaten berechneten Sauerstoffverbrauchsrate des Sediments, den Fluß generell zu unterschätzen.

### 7.3.3 Nährstoffflüsse zwischen Sediment und Bodenwasser

In Tabelle 7.6 und 7.7 sind die Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser von Nitrat und Phosphat, die mit dem Modell bestimmt wurden, mit den aus den Porenwasserprofilen von Grandel et al. (2000) berechneten Nitrat- und Phosphatflüssen zum Vergleich gegenübergestellt. Die Flüsse, die sich aus den gemessenen Porenwasserprofilen ergeben, wurden von Grandel et al. (2000) mit Hilfe des ersten Fick'schen Gesetzes berechnet. Aufgrund der hohen Varianzen, die sich schon bei der Interpretation der Porenwasserprofile gezeigt haben, haben auch die Flüsse eine sehr große Spannweite. In den Tabellen wurden daher nicht nur die Mittelwerte, sondern auch die Minima und Maxima der Flüsse dargestellt.

Die simulierten Nitrat- und Phosphatflüsse zeigen sehr gute Übereinstimmungen mit den aus den gemessenen Profilen unter Anwendung des ersten Fick'schen Gesetzes berechneten. Allerdings sind, bei den Flüssen die aus den gemessenen Profilen berechnet wurden, hohe Unsicherheiten durch die grobe Auflösung der obersten Sedimentschichten vorhanden. Dies betrifft vor allem die Nitratprofile, da hier besonders große Gradienten in den obersten Sedimentzentimetern auftreten. Durch die Mittelung, verursacht durch die großen Abstände zwischen den einzelnen Messungen (0.5cm), gehen die starken Gradienten in diesem Bereich des Sediments verloren und diese Werte unterschätzen folglich den Nitratfluß aus dem Sediment. An der Station SAST, an der keine starken Gradienten an der Sedimentoberfläche auftreten sind daher die Unterschiede zwischen Modell und Messung gering.

Station	$F_{NO_3}$	$F_{NO_3(M)_{min}}$	$F_{NO_3(M)_{mean}}$	$F_{NO_3(M)_{max}}$
NAST	-13.1	-3	-6.4	-13
WAST	-17.0	-2	-7.5	-27
CAST	-9.3	-7	-4.5	-10
EAST	-9.9	-6	-5.1	-8
SAST	-2.2	-4	-2.8	-6

Tabelle 7.6: Modellierte und aus Porenwasserprofilen berechnete Flüsse von Nitrat (Grandel et al., 2000) in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  der untersuchten Stationen im Arabischen Meer im Vergleich. (M) steht für Multikorer, negative Zahlen stehen für einen Fluß aus dem Sediment in die untere Wassersäule.

Bei den Phosphatflüssen tritt durch die geringeren Konzentrationsgradienten dieses Problem nicht so stark auf. Der Vergleich der Phosphatflüsse in Tabelle 7.7 zeigt daher eine noch bessere Übereinstimmung zwischen den simulierten und den aus Messungen bestimmten Flüssen.

Station	$F_{TPO_4}$	$F_{TPO_4(M)_{min}}$	$F_{TPO_4(M)_{mean}}$	$F_{TPO_4(M)_{max}}$
NAST	-0.9	-0.5	-0.7	-0.9
WAST	-1.3	-0.5	-1.4	-2.4
CAST	-0.6	-0.7	-0.7	-0.7
EAST	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7
SAST	-0.2	-0.3	-0.5	-1.0

Tabelle 7.7: Modellierte und aus Porenwasserprofilen berechnete Flüsse von Phosphat (Grandel et al., 2000) in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  der untersuchten Stationen im Arabischen Meer im Vergleich. (M) steht für Multikorer, negative Zahlen stehen für einen Fluß aus dem Sediment in die untere Wassersäule.

Der Vergleich der simulierten und der gemessenen Flüsse in den Tabellen 7.6 und 7.7 belegt, daß die Simulationen der fünf Stationen, die vorwiegend an die *in situ* bestimmten Sauerstoffflüsse angepaßt wurden auch mit den Nitrat- und Phosphatflüssen gut übereinstimmt. Nach diesen Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, daß mit den Simulationen die mittlere oder *steady state* Si-

tuation relativ gut erfaßt werden konnte. Dieses Ergebnis wird in Kapitel 8, bei der zeitlichen Zuordnung der gemessenen und simulierten Flüsse an der Station WAST, unterstrichen.

### 7.3.4 Regionale Zonierung des Arabischen Meeres aus geochemischer Sicht

Wie schon beschrieben, macht der Fluß von organischem Material auf das Sediment des nördlichen und westlichen Arabischen Meeres einen vergleichsweise hohen Anteil der Primärproduktion aus. In Tabelle 7.8 wurde daher der simulierte Fluß von organischem Material auf das Sediment an den fünf Stationen, mit dem Fluß verglichen, der sich bei Verwendung der empirischen Funktion (7.1) von Suess (1980) aus der Primärproduktion und der Wassertiefe berechnen läßt. Diese analytische Funktion erlaubt Abschätzungen, wieviel des an der Oberfläche produzierten organischen Materials das Sediment erreicht und wurde als Beispiel derartiger Abschätzungen gewählt.

$$F(z) = \frac{C_{prod}}{0.0238 \cdot z + 0.212} \quad z \geq 50 \text{ m} \quad (7.1)$$

Aus den Primärproduktionswerten von Antoine et al. (1996) und der Wassertiefe (z) der einzelnen Stationen wurde, unter Verwendung der Funktion (7.1), der zu erwartende Fluß von organischem Material auf das Sediment berechnet. Die Formel von Suess (1980) basiert auf dem gemittelten jährlichen Fluß von organischem Material aus 33 Sedimentfallen verschiedener Stationen.

	<b>C<sub>org</sub>-Fluß auf das Sediment (ΣF<sub>G#0</sub> .. F<sub>G#2</sub>) (Modell)</b>	<b>C<sub>org</sub>-Fluß auf das Sediment (ΣF<sub>G#1</sub> .. F<sub>G#2</sub>) (Modell)</b>	<b>C<sub>org</sub>-Fluß auf das Sediment nach Suess (1980)</b>	<b>Primärprod. (Antoine et al., 1996)</b>	<b>Wassertiefe</b>
Einheit	μmol·cm <sup>-2</sup> ·a <sup>-1</sup>	μmol·cm <sup>-2</sup> ·a <sup>-1</sup>	μmol·cm <sup>-2</sup> ·a <sup>-1</sup>	μmol·cm <sup>-2</sup> ·a <sup>-1</sup>	m
NAST	101.9	26.4	25.2	1920	3190
WAST	139.6	68.7	20.4	1980	4050
CAST	67.4	12.1	18.3	1730	3950
EAST	77.6	22.1	15.0	1380	3850
SAST	17.7	16.7	12.1	1280	4420

Tabelle 7.8: Fluß von organischem Material auf das Sediment der fünf Stationen im Arabischen Meer, als Modellergebnis unter Berücksichtigung aller drei Fraktionen, bzw. nur der mittelreaktiven und refraktären Fraktion im Vergleich zu den mit Hilfe der empirischen Funktion von Suess (1980) aus Primärproduktion (Antoine et al., 1996) und Wassertiefe berechneten.

Wie aus dem Vergleich in Tabelle 7.8 deutlich wird, ist der Gesamtfluß, der vom Modell an den fünf untersuchten Stationen prognostiziert wird, deutlich höher als der, der sich aus dem Vergleich mit Sedimentfallen bzw. der Anwendung der empirischen Funktion, ergibt. Mögliche Ursachen für diese großen Unterschiede liegen zum einen in einem hohen lateralen Transport von organischem Material vom kontinentalen Schelf. Hohe Verhältnisse von Chlorophyll zu organischem Material, die in Bodenwasserproben gefunden wurden (Boetius et al., 2000), sprechen für eine Resuspension von labilem organischem Material durch Bodenströmungen von topographischen Erhöhungen; insbesondere an der Station WAST. Andere Ursachen sind möglicherweise in generellen Problemen, die die Fängigkeit von Sedimentfallen beeinträchtigen können, zu suchen (Gardner, 1995). Darüber hinaus kann sich das organische Material, das sich bei Planktonblüten gebildet hat, bei deren massenweisen Absterben am Ende der Blüte zu größeren Klumpen zusammenballen, die schnell in die Tiefe sinken (Billett et al., 1983). Staubeintrag aus den Wüsten der Arabischen Halbinsel und anderen asiatischen Quellen (Sirocko und Saranthein, 1989) kann den Transport von organischem Material ebenfalls beschleunigen. Durch das Zusammenballen größerer Partikel, mit großem Staubanteil, wird der Transport deutlich beschleunigt (Ittekkot, 1993). Bei seinen Untersuchungen hatte Suess (1980) eine mittlere Absinkgeschwindigkeit von 100 m·d<sup>-1</sup> angenommen, Absinkgeschwindigkeiten

dieser großen Partikel können deutlich höher sein, als sie von Suess (1980) angenommen wurden (Fowler und Knauer, 1986).

Unter den im Arabischen Meer vorherrschenden Bedingungen lassen sich so die Unterschiede in Tabelle 7.8 zwischen den simulierten Flüssen von organischem Material auf das Sediment und den mit Hilfe der Primärproduktionswerten von Antoine et al. (1996) und der Wassertiefe berechneten leicht erklären. Wie aus Tabelle 7.8 hervorgeht, ist vor allem die sehr labile Fraktion (beinhaltet in Spalte 1 in Tabelle 7.8) für die großen Unterschiede zwischen Modell und empirischer Funktion verantwortlich. Durch den beschleunigten Vertikaltransport nach einer Blüte erreicht ein deutlich größerer Anteil dieser reaktiven Fraktion den Meeresboden als von Suess (1980), bei der Auswertungen der mittleren Sedimentfallendaten, angenommen. Die Folge dieser beschleunigten Vertikaltransporte in Kombination mit der hohen Primärproduktion spiegelt sich in den Modellergebnissen wider, die in den nordwestlichen Regionen des Arabischen Meeres 5 bis 7 Prozent, in den zentralen 4 Prozent und in den südlichen 1 Prozent des an der Oberfläche gebildeten organischen Materials als Fluß auf das Sediment prognostizieren. Diese räumliche Zonierung ist darüber hinaus identisch mit den regionalen Mustern der Akkumulationsraten von lithogenem Material auf das Sediment (Sirocko und Sarnthein, 1989).

Zusätzlich spielen, wie noch in Kapitel 8 diskutiert wird, *non-steady state* Flüsse dieser extrem labilen Fraktion eine wichtige Rolle. Die hohe Fluktuation der Flüsse von organischem Material, insbesondere an der Station WAST, spiegelt sich auch in den Messungen mit Sedimentfallen wider (Rixen et al., 1996). Allerdings konnten auch diese Fallendaten den hohen Sauerstoffverbrauch des Sediments an dieser Station nicht erklären und liefern einen Fluß, der um ca. Faktor vier zu niedrig ausfällt.

In Tabelle 7.9 und Abbildung 7.12 sind die regionale Verteilung der Primärproduktion (Antoine et al., 1996), der modellierte Fluß von organischem Material auf das Sediment und die mit dem Modell bestimmten Flüsse von Sauerstoff, Nitrat und Phosphat an den Hauptstationen im Arabischen Meer dargestellt. Die Primärproduktion ist an den küstennahen Stationen NAST und WAST, bedingt durch den Einfluß des Auftriebsgebiets vor der Omanischen Küste, am höchsten. Diese hohe Produktion an der Wasseroberfläche spiegelt sich zum Teil auch im Benthos wider. So ist der modellierte Fluß von organischem Material auf das Sediment an diesen Stationen deutlich höher und demzufolge sind die simulierten Flüsse der gelösten Spezies zwischen Sediment und Bodenwasser ebenfalls höher als auf allen anderen Stationen. Im Vergleich der benthischen Umsatzraten nehmen EAST und CAST eine mittlere Position ein. SAST zeigt die geringsten biogeochemischen Umsatzraten. Diese über biogeochemische Parameter bestimmte räumliche Zonierung zeigt sich in ähnlicher Weise auch bei den biologischen Parametern die von (Pfannkuche et al., 2000) und (Boetius et al., 2000) gefunden wurden.

	<b>Primärproduktion</b>	<b>C<sub>org</sub>-Fluß auf das Sediment</b>	<b>O<sub>2</sub>-Fluß in das Sediment</b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Fluß aus dem Sediment</b>	<b>TPO<sub>4</sub>-Fluß aus dem Sediment</b>
Einheit	$\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$	$\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$	$\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$	$\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$	$\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$
NAST	1920	101.9	129	-13.1	-0.9
WAST	1980	139.6	170	-17.0	-1.3
CAST	1730	67.4	85	-9.3	-0.6
EAST	1380	77.6	98	-9.9	-0.7
SAST	1280	17.7	23	-2.2	-0.2

Tabelle 7.9: Zusammenfassung der Flüsse an den untersuchten Stationen (langjähriger Mittelwert der Primärproduktion, aus Satellitendaten von Antoine et al. (1996), C<sub>org</sub>-Flüsse auf das Sediment, Sauerstofffluß in sowie Nitrat- und Phosphatflüsse aus dem Sediment als Ergebnis der numerischen Simulationen). Die räumliche Verteilung dieser Flüsse ist in Abbildung 7.12 dargestellt.

Ein Ranking der biogeochemischen Umsätze der fünf Stationen im Arabischen Meer lautet nach den Ergebnissen der numerischen Simulationen bzw. der vorliegenden Datenlage: WAST > NAST > EAST => CAST > SAST (Abbildung 7.12).

Die Stationen WAST und NAST sind eindeutig von dem Auftrieb vor der Omanischen Küste dominiert, bei dem nährstoffreiches Wasser an die Oberfläche transportiert wird und dort für eine hohe Primärproduktion sorgt. Dieses wird insbesondere aus den mittleren Primärproduktionsdaten von Antoine et al. (1996) deutlich, die an den beiden Stationen vergleichsweise hohe Werte haben (1980  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  an WAST und 1920  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  an NAST). Darüber hinaus werden hohe Flußraten von organischem Material in das Sediment der Station NAST durch die relativ geringe Wassertiefe von 3190 m im Gegensatz zu 4050 m an WAST gefördert. Allerdings wird die Station WAST möglicherweise stark durch den Seegebirgszug der sich in unmittelbarer Nähe östlich der Station befindet (Luff, 1998a), lateral mit organischem Material versorgt.

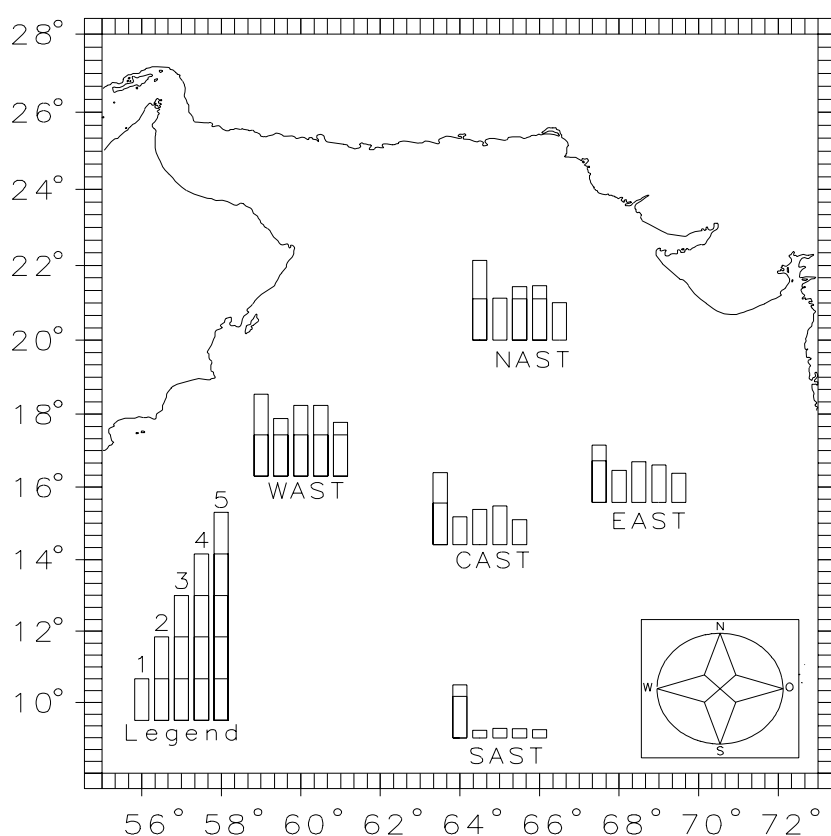


Abbildung 7.12: Räumliche Verteilung von Primärproduktion (Säule 1) in  $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  nach Antoine et al. (1996) modellierter Fluß von organischem Material auf das Sediment (Säule 2) in  $100\cdot\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ , modellierter Fluß von Sauerstoff in das Sediment (Säule 3) in  $100\cdot\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ , modellierter Fluß von Nitrat aus dem Sediment (Säule 4) in  $10\cdot\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  und modellierter Fluß von Phosphat aus dem Sediment (Säule 5) in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  an den Hauptstationen im Arabischen Meer. Der Maßstab und die Numerierung der Boxen ist links unten dargestellt. Die absoluten Werte sind in Tabelle 7.9 zusammengefaßt.

An der Stationen CAST ist die Primärproduktion nach Antoine et al. (1996) zwar deutlich höher als an EAST, diese spiegelt sich aber nicht im selben Maße im Sediment wider (siehe Sauerstoffflüsse in Tabelle 7.9). Der Eintrag von organischem Material in das Sediment der Station EAST wird möglicherweise noch von anderen Quellen beeinflusst. Zusätzlich zu der Primärproduktion an der Wasseroberfläche in der direkten Umgebung der Station spielt auch hier möglicherweise der Lateraltransport eine größere Rolle als an anderen Stationen. Bei CAST und auch bei EAST werden

die im Vergleich zu anderen Ozeanregionen hohen Primärproduktionsraten durch Mischungsprozesse im Oberflächenwassers, in Folge der wechselnden Monsunwinde, hervorgerufen. Das Schlußlicht bei den biogeochemischen Umsätze der beprobten Stationen spielt eindeutig SAST. Diese Station befindet sich nicht mehr im Einflußbereich der Auftriebsgebiete des östlichen Arabischen Meers und liegt noch zu weit nördlich, um vom äquatorialen Auftrieb zu profitieren. Dies zeigt sich sowohl in der Primärproduktion als auch in den Sauerstoffflüssen.

## 7.4 Einfluß der Kalziumkarbonatlösung auf den pH-Wert und die DIC-Flüsse

Bei der Quantifizierung der Flüsse von gelöstem anorganischem Kohlenstoff DIC ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) zwischen Sediment und Bodenwasser spielen die Lösungs- und Fällungsprozesse von  $\text{CaCO}_3$  eine wichtige Rolle. Mit Hilfe des, im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, Modellmoduls zur Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichts im Sediment, sollen die Gesamtflüsse des anorganischen Kohlenstoffs aber auch die Anteile der Einzelspezies untersucht und quantifiziert werden.

### **7.4.1 Steady state Profile der Karbonatspezies im Vergleich**

Um den Einfluß der Karbonatlösung und -fällung im Sediment abzuschätzen, wurden Simulationen durchgeführt, die auf die *steady state* Profile der Stationen im Arabischen Meer aufsetzen. Dabei wurde zunächst der Fluß von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  zwischen Sediment und Bodenwasser ohne die Karbonatlösungs- und -fällungsprozesse berechnet. Anschließend wurden die Simulationen unter Berücksichtigung dieser Prozesse wiederholt. Es wurde für die Kalziumkarbonatlösungssimulationen die Geschwindigkeitskonstante gewählt, die bei der Simulation der *in situ* Sauerstoff- und pH-Profile das von Hales et al. (1994) gemessene  $\Delta\text{pH}$ -Profil am besten wiedergeben konnte (siehe Kapitel 4.2) ( $0.1 \text{ a}^{-1}$ ). Die Beschreibung der Lösungskinetik verwendet den linearen Ansatz von Hales und Emerson (1997) (Gleichung 3.74), der bei den Simulationen in Kapitel 4.2 zu den besseren Ergebnissen geführt hat. Für die Fällungskinetik stehen ebenfalls keine Literaturwerte für die Geschwindigkeitskonstanten zur Verfügung und experimentell mit Hilfe von Meßwerten konnte dieser Wert ebenfalls nicht ermittelt werden. Die Geschwindigkeitskonstante wurde daher in Anlehnung an die Größenordnung der Mangan- und Eisenkarbonatfällungsgeschwindigkeitskonstanten (Van Cappellen und Wang, 1996) mit  $1.0^{-3} \text{ a}^{-1}$  gewählt. Die gemessenen  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationsprofile konnten leider nicht zur Festlegung dieser Konstanten verwendet werden, da sich bei diesen Profilen nicht schließen läßt, ob eine Änderung im Tiefenprofil auf Lösungs- oder Fällungsprozesse zurückzuführen ist, oder ob räumliche und zeitliche Variationen vorliegen. Wie bereits bei der Diskussion der einzelnen Stationen festgestellt wurde, befinden sich die Feststoffkonzentrationsprofile im Oberflächensediment des Arabischen Meers nicht unbedingt im *steady state*.

Aus der Beschreibung der Kinetik (Gleichung 3.74) wird deutlich, daß die Rate der Lösung von  $\text{CaCO}_3$  von drei Faktoren abhängt:

- Der Konzentration von  $\text{CaCO}_3$  im Sediment.
- Der Größe der Geschwindigkeitskonstanten der Karbonatlösung ( $k_{\text{CaLDIS}}$ )
- Dem Grad der Untersättigung, der sich aus dem Produkt der Konzentrationen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  sowie dem Löslichkeitsprodukt  $K_{\text{SP}}$  ergibt.

Aus der Beschreibung der chemischen Reaktionsgleichung (Gleichung 3.66), die im Modell implementiert ist, folgt, daß bei den Lösungs- und Fällungsreaktionen stets  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCO}_3^-$  verbraucht oder produziert werden. Die Konzentration von  $\text{CO}_3^{2-}$  ergibt sich dann aus der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung. Da an den untersuchten Stationen keine Profile dieser drei Spezies gemessen wurden, wurde hier auf die Darstellung dieser Tiefenprofile verzichtet. Nur die abgeleiteten Größen pH, TCO<sub>2</sub> und TA werden in den folgenden Abbildungen 7.13 und 7.14 dargestellt. Die gestrichelten Kurven ergeben sich aus den Simulationen ohne Berücksichtigung von Lösungs- und

Fällungsprozessen und die durchgezogenen Linien sind das Resultat der Simulationen unter Berücksichtigung dieser Prozesse. Bei allen pH-Profilen wurde der obere Randwert mit dem entsprechenden Wert der Messungen festgeschrieben. Dieser lag an allen Stationen um pH 8.

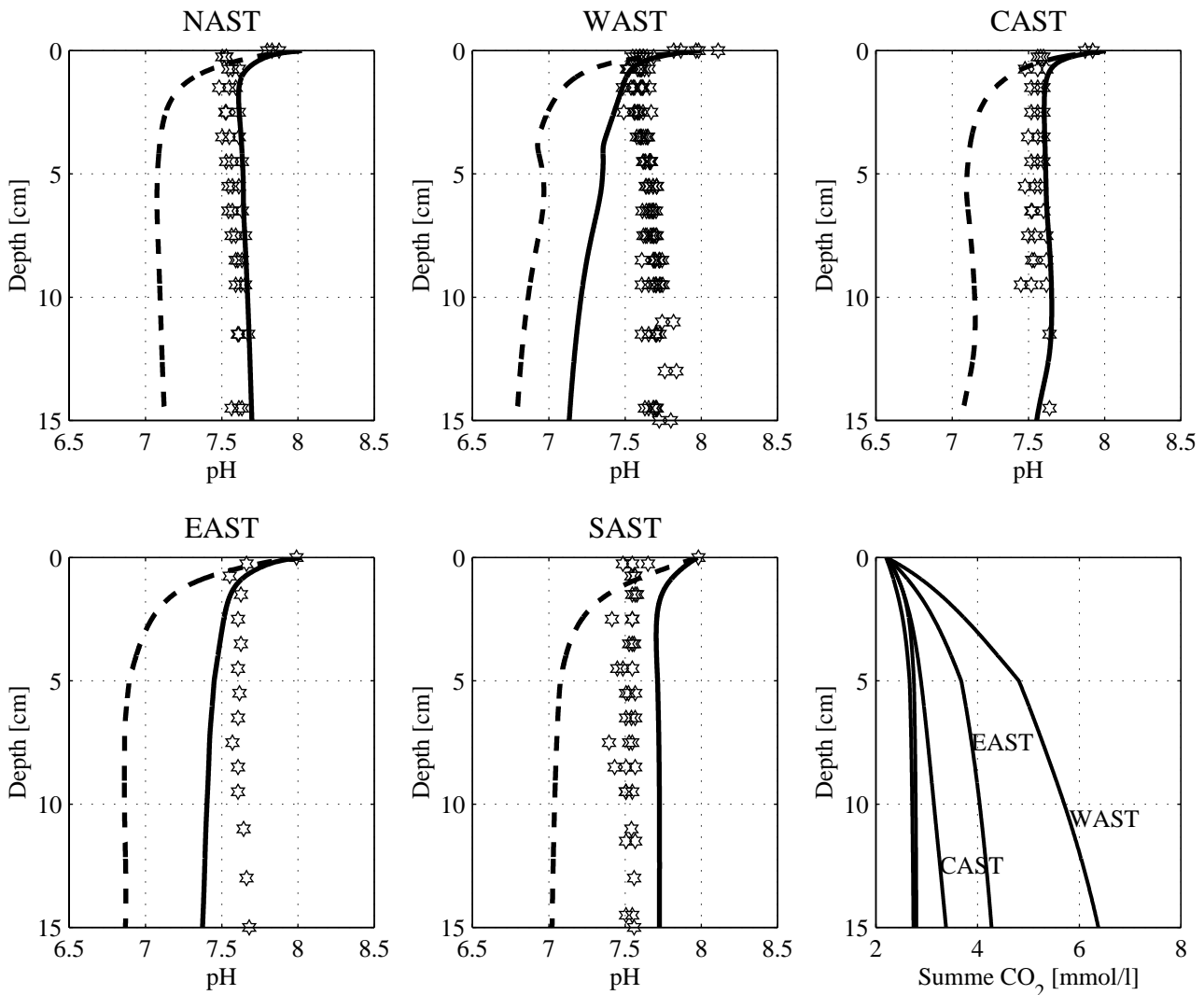


Abbildung 7.13: Gemessene (Sterne) und simulierte pH-Profile an den fünf Hauptstationen; gestrichelte Linien: Ohne CaCO<sub>3</sub> Lösung; durchgezogenen Linien: Unter Berücksichtigung der CaCO<sub>3</sub> Lösungsprozesse. Rechts unten sind die resultierenden TCO<sub>2</sub>-Profile aller Stationen, ebenfalls unter Berücksichtigung der CaCO<sub>3</sub> Lösungsprozesse zusammengefaßt.

Aus den dargestellten Profilen, ohne Berücksichtigung von Lösungs- und Fällungsprozessen (gestrichelte Linien), wird deutlich, daß das bei der oxischen Respiration frei werdende CO<sub>2</sub>, das für die geringen pH-Werte innerhalb der oxischen Zone im Profil sorgt, sowohl nach oben aus dem Sediment, als auch tiefer in das Sediment diffundiert und dort ebenfalls den pH-Wert beeinflusst. Durch die hohen Umsätze dieser Reaktion an allen Stationen, die im Durchschnitt über 95 Prozent des Umsatzes des organischen Materials ausmacht (siehe Tabelle 7.3), entsteht in den tieferen Sedimentschichten über die Nitrat- Mangan und Eisenreduktion an diesen Stationen nicht genug HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> um den pH-Wert wieder deutlich zu erhöhen. Eine leichte Erhöhung ist allerdings an allen Stationen außer SAST zu erkennen. Bei WAST und CAST ist unterhalb von 5 bzw. von 10 cm Tiefe der Einfluß der Sulfatreduktion zu erkennen, die den pH-Wert zu kleineren Werten verschiebt.

In Abbildung 7.13 (durchgezogene Linie) wird deutlich, welchen Einfluß Karbonatlösungs- und Fällungsprozesse auf das Profil des pH-Werts haben. Im Mittel wird der pH-Wert um 0.5 Einheiten zu höheren Werten verschoben. Dieser Anstieg ist die Folge des Verbrauchs von CO<sub>2</sub> und der Freisetzung von HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> bei den Lösungsprozessen. Bei den Profilen von EAST und SAST würde mög-

licherweise eine höhere bzw. eine niedrigere Geschwindigkeitskonstante eine noch bessere Anpassung an die Meßergebnisse bringen.

Als Ergebnis dieser Simulationen hat sich gezeigt, daß es nur unter Berücksichtigung der Lösungs- und Fällungsprozesse möglich ist, den gemessenen Verlauf des pH-Werts mit dem Modell zu beschreiben. Daß diese Parametrisierung mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten *Advancement*-Moduls in dem Modell gut gelungen ist, zeigen die guten Übereinstimmungen zwischen den Meßwerten und den simulierten Kurven.

Bei dem Vergleich zwischen den gemessenen und den simulierten Alkalinitätsprofilen in Abbildung 7.14 wird der Einfluß der Lösungs- und Fällungsprozesse nicht so deutlich wie bei den gezeigten pH-Profilen (Abbildung 7.13).

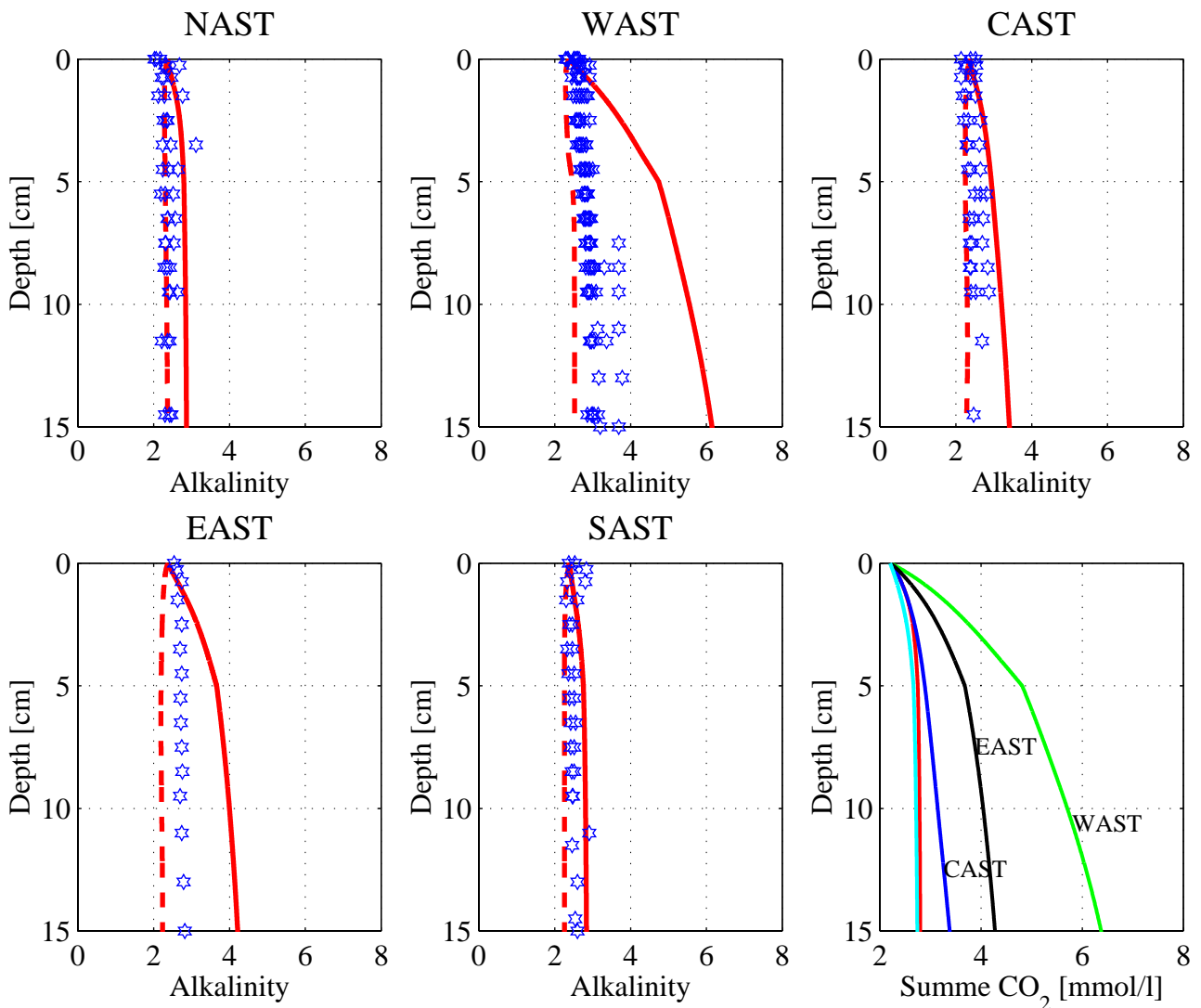


Abbildung 7.14: Gemessene (Sterne) und simulierte Alkalinitäts-Profile an den fünf Hauptstationen; gestrichelte Linien: Ohne CaCO<sub>3</sub> Lösung; durchgezogene Linien: Unter Berücksichtigung der CaCO<sub>3</sub> Lösungsprozesse. Rechts unten sind die resultierenden TCO<sub>2</sub>-Profile aller Stationen zusammengefaßt, die Simulationen erfolgten ebenfalls unter Berücksichtigung der CaCO<sub>3</sub> Lösungsprozesse.

Die gemessenen Alkalinitätsprofile lassen sich sowohl mit als auch ohne diese Prozesse mit dem Modell relativ gut beschreiben. An allen Stationen liegen die gemessenen Werte stets zwischen den vom Modell berechneten. Allerdings ist bei diesem Parameter auch kein Gradient im oberen Sediment, wie beim Verlauf des pH-Wertes, zu erkennen. Dies gilt sowohl für die Messungen als auch für das Modellergebnis. Der oberste Randwert der Simulation wird bei diesem Parameter nicht explizit festgeschrieben, sondern er berechnet sich aus den festgelegten Spezieskonzentrationen von



CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, die zur Beschreibung des pH-Werts als Randwert verwendet wurden. Die simulierten pH- und Alkalinitätsprofile ergeben sich allein aus der Beschreibung der gemessenen Konzentrationsprofile von organischem Material, Sauerstoff, Nitrat, Phosphat, Ammonium, Mangan, Eisen und Sulfat mit dem Modell, die in den Abbildungen 7.2 bis 7.10 dargestellt wurden. Eine spezielle Anpassung an die Meßwerte der entsprechenden Stationen ist bei den Karbonatspezies nicht möglich. Trotz der hohen Güte der gemessenen Alkalinitätsprofile (Wallmann pers. comm.) ist dieser Parameter, wie in Abbildung 7.14 deutlich wird, kaum zur Abschätzung von Lösungs- und Fällungsprozessen zu verwenden.

#### 7.4.2 Akkumulation von Kalziumkarbonat

Die tiefenintegrierten Lösungs- und Fällungsraten von Kalzium-, Mangan- und Eisenkarbonat, die in Tabelle 7.10 dargestellt sind, zeigen, daß von diesen Prozessen die Lösung von Kalziumkarbonat (CaCO<sub>3</sub>) der dominante Prozeß im Oberflächensediment der untersuchten Stationen ist. Mangan- und Eisenkarbonatfällung sind nur auf die suboxischen Bereiche des Sediments beschränkt und für das Karbonatbudget des Sediments der untersuchten Stationen relativ unbedeutend. An den modellierten Stationen tritt die Lösung von Kalziumkarbonat am Stärksten in den obersten 5 cm des Sediments (siehe Abbildung 7.15) auf. Dies ist zum einen eine Folge der Untersättigung des Bodengewässers gegenüber CaCO<sub>3</sub> (Archer, 1996a) und zum anderen resultiert diese Lösung aus der starken Freisetzung von CO<sub>2</sub> bei der Sauerstoffreduktion (Gleichung 3.13). Lediglich an der Station WAST ist auch unterhalb von 5 cm noch eine Lösung zu erkennen. Dies ist eine direkte Folge der Sulfatreduktion, die an dieser Station für ca. 2 Prozent der Oxidation des organischen Materials sorgt und für eine Verringerung des pH-Werts in dieser Tiefe verantwortlich ist.

	CaCO <sub>3</sub>			CaMnCO <sub>3</sub>		CaFeCO <sub>3</sub>	
	Fällung	Lösung	begraben	Fällung	Lösung	Fällung	Lösung
NAST	<0.001	16.5	8.7	<0.001	0	<0.001	0
WAST	<0.001	47.7	10.1	0.02	0	0.04	<0.001
CAST	<0.001	19.7	14.9	0.2	0	0.1	0
EAST	<0.001	11.2	10.2	0.001	0	0.03	0
SAST	<0.001	8.7	4.2	0	0	0	0

Tabelle 7.10: Simulierte tiefenintegrierte Lösungs- und Fällungsraten von Kalzium-, Mangan- und Eisenkarbonat in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  an den Stationen im Arabischen Meer sowie die Rate des CaCO<sub>3</sub>, das unterhalb von 25 cm begraben wird (Wallmann, unveröffentlichte Daten), berechnet aus den gemessenen CaCO<sub>3</sub>-Konzentrationen, den Sedimentationsraten und den Porositätswerten.

Betrachtet man die Summe aus gelöstem CaCO<sub>3</sub> und dem CaCO<sub>3</sub>, das unterhalb von 25 cm begraben wird (Tabelle 7.10), als Gesamteintrag von CaCO<sub>3</sub> auf das Sediment, so zeigt sich, daß 52.3 bis 82.5 Prozent des CaCO<sub>3</sub> innerhalb der obersten 25 cm gelöst wird (Tabelle 7.11).

	$\Sigma\text{CaCO}_3\text{-Fluß}$ Modell	CaCO <sub>3</sub> -Fluß Sedimentfalle	CaCO <sub>3</sub> Prozent gelöst (Modell)
NAST	25.2		65.5
WAST	57.8	30.4	82.5
CAST	34.6	17.1	56.9
EAST	21.4	19.6	52.3
SAST	12.9		67.4

Tabelle 7.11: Gesamtfluß von CaCO<sub>3</sub> in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  auf das Sediment, berechnet aus der Summe des innerhalb der obersten 25 cm gelösten Anteils und dem Anteil der unterhalb von 25 cm begraben wird (Wallmann, unveröffentlichte Daten) aus Tabelle 7.10 sowie der von Haake et al. (1993) aus Sedimentfallendaten bestimmte Fluß. In der letzten Spalte ist der vom Modell prognostizierte Anteil des CaCO<sub>3</sub>, der innerhalb der obersten 25 cm gelöst wird angegeben.

Ähnlich hohe Lösungsraten von Kalziumkarbonat im Oberflächensediment wurden auch schon an anderen Tiefseestationen berechnet (Archer et al., 1989), (Cai et al., 1995), (Hales und Emerson, 1996), (Hales et al., 1994), (Jahnke et al., 1997). Auch bei diesem Parameter unterschätzen die mit Sedimentfallen gewonnenen Kalziumkarbonatflüsse auf das Sediment (Haake et al., 1993) den mit dem Modell bestimmten Fluß (Tabelle 7.11). Die Lösungsraten von Kalziumkarbonat im Sediment sind an allen Stationen geringer, als die Abbauraten von organischem Material. Der große Anteil von sehr reaktivem organischem Material, das direkt an der Sedimentoberfläche umgesetzt wird und dessen frei gesetztes  $\text{CO}_2$  das Sediment relativ schnell wieder verlassen kann, bevor es bei der Lösung von Kalziumkarbonat umgesetzt wird, hat starken Einfluß auf diese im Vergleich verhältnismäßig geringen Raten. Bei *in situ* Messungen mit benthischen Kammern vor dem Cap Verde und auf dem Ontong Java Plateau (Jahnke et al., 1994) wurden ebenfalls relativ geringe Lösungsraten, verglichen mit den Abbauraten von organischem Material, gefunden. Auch bei diesen Stationen bietet sich die Erklärung an, daß durch Abbau von organischem Material mit hoher Reaktivität, im oberen Sediment frei gewordenen  $\text{CO}_2$  schnell in das Bodenwasser diffundiert und folglich an den Lösungsprozessen nicht mehr teilnimmt.

### 7.4.3 Karbonatflüsse zwischen Sediment und Bodenwasser im Vergleich

Bei der Berechnung der Flüsse der gelösten anorganischen Kohlenstoffspezies  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  zwischen Sediment und Bodenwasser aus den simulierten Profilen wurde analog zur Flußberechnung von  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  und TPO4 die Formel 3.2 angewendet. Da der Abbau des organischen Materials im obersten Bereich des Sedimentes über Sauerstoff erfolgt, einem Prozeß bei dem  $\text{CO}_2$  freigesetzt wird, stellt sich ein starker  $\text{CO}_2$ -Gradient zwischen Sediment und Bodenwasser ein. Als Folge ergibt sich ein Fluß von  $\text{CO}_2$  aus dem Sediment (siehe Tabelle 7.12). Für  $\text{HCO}_3^-$  ergibt sich ein hoher Fluß aus dem Sediment als Folge der Freisetzung bei allen Abbaureaktionen, mit Ausnahme des Abbaus über Sauerstoff und Karbonatlösungen (Abbildung 7.15). Die Konzentration von  $\text{CO}_3^{2-}$  wird im Modell über das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt und nimmt nur an den Transportprozessen teil.

Station	$F_{\text{TCO}_2}$ (O)	$F_{\text{TCO}_2}$ (M)	$F_{\text{CO}_2}$ (O)	$F_{\text{CO}_2}$ (M)	$F_{\text{CO}_3}$ (O)	$F_{\text{CO}_3}$ (M)	$F_{\text{HCO}_3}$ (O)	$F_{\text{HCO}_3}$ (M)
NAST	-101.0	-117.8	-108.6	-95.0	7.6	4.4	0.1	-27.0
WAST	-137.6	-185.8	-148.1	-125.3	8.9	4.0	1.6	-56.5
CAST	-66.2	-84.8	-70.5	-53.3	6.9	3.1	-2.6	-34.6
EAST	-77.2	-88.8	-81.7	-72.8	6.9	4.1	-2.4	-20.1
SAST	-17.7	-27.0	-16.2	-10.1	5.0	1.8	-6.5	-18.7

Tabelle 7.12: Fluß an der Sediment-Wasser Grenzfläche in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  mit (M) und ohne (O) Berücksichtigung von Karbonatlösung und -fällung. Für diese Simulationen wurden gleiche Werte der Geschwindigkeitskonstanten von  $0.1 \text{ a}^{-1}$  für die Lösungsraten und  $1.0^{-3} \text{ a}^{-1}$  für die Fällungsraten gewählt. Ein negatives Vorzeichen bedeutet einen Fluß aus dem Sediment.

In Tabelle 7.12 sind die Flüsse von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  zwischen Sediment und Bodenwasser dargestellt, die sich bei den Simulationen mit (M) bzw. ohne Berücksichtigung (O) der Karbonatlösung und -fällung ergeben. Aus den Simulationen ergibt sich an allen Stationen ein Fluß von  $\text{CO}_3^{2-}$  aus dem Bodenwasser in das Sediment. Der Fluß von  $\text{CO}_2$  ist dem entgegen gerichtet. Der Fluß von  $\text{HCO}_3^-$  ist unter Berücksichtigung der Kalziumkarbonatlösungsprozesse auch aus dem Sediment gerichtet, ohne Betrachtung dieser Lösungsprozesse ist an den Stationen, an denen ein hoher Eintrag von organischem Material vorhanden ist (WAST und NAST), ein Fluß von  $\text{HCO}_3^-$  in das Sediment zu beobachten. Bei allen Simulationen ist der Anteil von  $\text{CO}_2$  am gesamten anorganischen Kohlenstoff, das zwischen Sediment und Bodenwasser ausgetauscht wird, am größten. Ohne Lösungsprozesse liegt dieser Anteil bei ca. 90 Prozent des Gesamtflusses, unter Berücksichtigung der Lösungs-

prozesse verringert sich dieser Anteil deutlich. An der Station SAST ist unter diesen Bedingungen der Fluß von  $\text{HCO}_3^-$  aus dem Sediment sogar größer als der von  $\text{CO}_2$ .

Zusammenfassend muß angemerkt werden, daß die Änderung des  $\text{CO}_2$ -Flusses aus dem Sediment in das Bodenwasser durch die Lösungsprozesse, verglichen mit dem Gesamtfluß der jeweiligen Stationen, relativ gering ist.

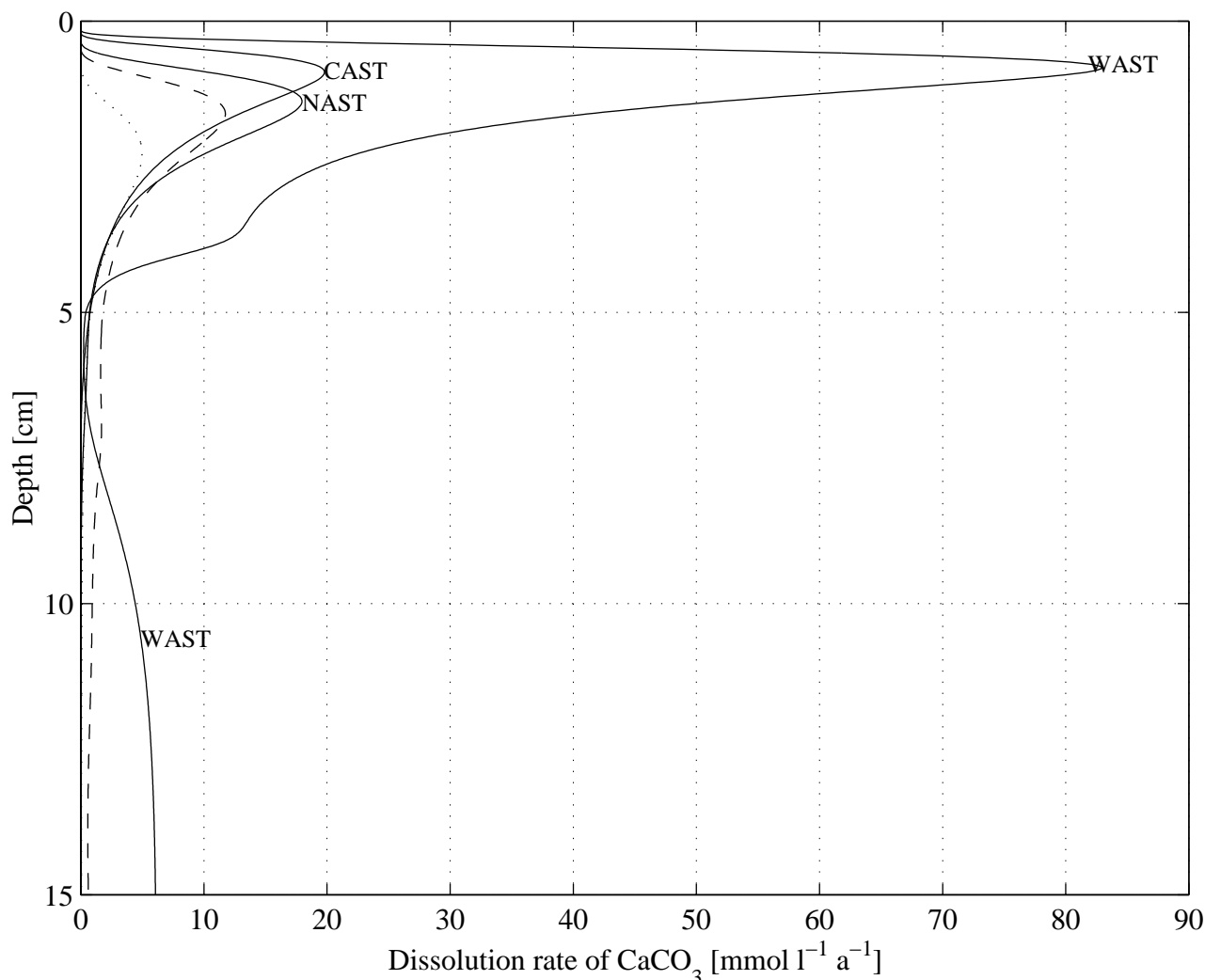


Abbildung 7.15: Modellierter Ratentiefenprofile der Kalziumkarbonatlösung im Sediment der fünf untersuchten Stationen. Das Ratentiefenprofil der Station EAST ist gestrichelt und das der Station SAST ist gepunktet dargestellt.

In Abbildung 7.15 sind die Lösungsraten von  $\text{CaCO}_3$  der fünf Stationen zusammengefaßt, die für die Änderung der Flüsse in Tabelle 7.12 verantwortlich sind. Bei diesen Parameter dominiert die Station WAST gegenüber den anderen Stationen extrem stark. Mit weitem Abstand folgen CAST, NAST, EAST und SAST. Bei WAST ist die Kombination der großen Wassertiefe mit den hohen Absatzraten von organischem Material für diese hohen Lösungsraten verantwortlich.

## 7.5 Zusammenfassung der verwendeten Modellparameter

In der folgenden Tabelle sind alle modellrelevanten Parameter der *steady state* Simulationen zusammengefaßt, die die biogeochemische Situation an den fünf Stationen im Arabischen Meer beschreiben. Diese Tabelle ergibt sich zum Teil aus den Meßwerten und beinhaltet zum Teil Ergebnisse, die sich aus der Anpassung an die gemessenen Profile ergeben. Weitere allgemeine Konstanten (Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Monodkonstanten etc.) wurden von Boudreau (1996b, 1997), Van Cappellen und Gaillard (1996) und Van Cappellen und Wang (1996) übernommen.

	<b>NAST</b>	<b>WAST</b>	<b>CAST</b>	<b>EAST</b>	<b>SAST</b>
Temperatur [°C]	2.0	2.0	1.5	2.0	2.0
Salzgehalt [PSU]	34.84	34.75	34.73	34.86	35.0
Druck [Atm]	320.0	400.0	390.0	385.0	440.0
$D_B$ an der Oberfläche [ $\text{cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$ ]	0.25	0.06	0.54	0.2	0.4
$D_B$ Halbierungstiefe $x_s$	4.0	8.0	5.0	4.0	8.0
$\varphi_0$	0.9	0.95	0.85	0.85	0.85
$\varphi_\infty$	0.69	0.81	0.65	0.65	0.66
$\beta$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.45	0.6	0.27	0.18	0.3
Bioirrigationskoeffizient	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$w$ [ $\text{cm} \cdot \text{a}^{-1}$ ]	0.0024*	0.0034*	0.0024	0.0025	0.0012*
$k_{G\#0}$ [ $\text{a}^{-1}$ ]	30.0	30.0	15.0	30.0	30.0
$k_{G\#1}$ [ $\text{a}^{-1}$ ]	0.35	0.6	0.34	0.35	0.2
$k_{G\#2}$ [ $\text{a}^{-1}$ ]	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
$F_{G\#0}$ [ $\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ]	75.5	70.9	55.3	55.4	1.0
$F_{G\#1}$ [ $\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ]	25.2	60.7	10.1	20.1	16.0
$F_{G\#2}$ [ $\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ]	1.18	8.0	2.0	2	0.7
Summe $C_{\text{org}}$ -Flüsse	101.9	139.6	67.4	77.6	17.7
Bodenwasser $\text{O}_2$ [mmol/l]	$180 \cdot 10^{-3}$	$180 \cdot 10^{-3}$	$160 \cdot 10^{-3}$	$180 \cdot 10^{-3}$	$180 \cdot 10^{-3}$
Bodenwasser $\text{NO}_3^-$ [mmol/l]	$30 \cdot 10^{-3}$	$37 \cdot 10^{-3}$	$37 \cdot 10^{-3}$	$37 \cdot 10^{-3}$	$36 \cdot 10^{-3}$
Bodenwasser $\text{TPO}_4$ [mmol/l]	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
Bodenwasser $\text{NH}_4^+$ [mmol/l]	0.0	$10 \cdot 10^{-3}$	$17.4 \cdot 10^{-3}$	0.0	$3 \cdot 10^{-3}$
Sediment $\text{CaCO}_3$ [%wt]	45.0	50.0	68.0	45.0	40.0
Sediment Mn(IV) [%wt]	0.32	0.6	0.2	0.31	0.05
Sediment Fe(III) [%wt]	0.70	0.45	0.4	0.68	3.2
Bodenwasser $\text{TCO}_2$ [mmol/l]	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
Bodenwasser pH-Wert	8.02	7.99	8.0	8.02	7.97
$k_{\text{CalDIS}}$ [ $\text{a}^{-1}$ ]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

Tabelle 7.13 Zusammenfassung der modellspezifischen Parameter, die den Simulationen der fünf Hauptstationen zugrunde liegen. Bei allen Simulationen betrug das Verhältnis der stochiometrischen Konstanten des organischen Materials (C:N:P) 106:16:1. Die mit einem Stern gekennzeichneten Sedimentationsraten wurden aus  $^{14}\text{C}$  Alterdatierungen berechnet, die anderen mußten aus Analogieüberlegungen abgeleitet werden, da hier keine Messungen vorlagen. Die Randwerte der Konzentrationen der gelösten Stoffe beziehen sich auf das Bodenwasser, der partikulären Stoffe auf die oberste Sedimentschicht (0 bis 0.5 cm).

## 8 Simulation eines benthischen Jahrgangs an der Station WAST

Da die biogeochemischen Prozesse im Sediment mit den *steady state* Simulationen und den gewählten Parametrisierungen sehr gut wiedergegeben werden konnten, wird in diesem Kapitel die Saisonalität im Sediment an der Station WAST mit Hilfe eines *non steady state* Ansatzes untersucht. Die starke Saisonalität an dieser Station wird vor allem durch die sich ändernden Monsunwinde hervorgerufen. Der zeitlich begrenzte Auftrieb vor der Omanischen Küste sorgt für die starken zeitlich variierenden Produktivitäten in der euphotischen Zone des nördlichen und westlichen Arabischen Meeres. Daß auch das Sediment der Tiefsee auf saisonale Änderungen der Umweltbedingungen reagiert, wurde z.B. schon von Martin und Bender (1988) und Gehlen et al. (1997) an anderen Stationen untersucht. Starke Reaktionen des Sediments innerhalb eines Jahres haben auch Klump und Martens (1989) an einer Station auf dem nordamerikanischen Schelf gefunden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sollen hier zunächst einmal kurz wiedergegeben werden, bevor die Antwort des Sediments auf einen sich saisonal ändernden Eintrag von organischem Material an der Station WAST diskutiert wird.

### 8.1 Benthische *non steady state* Simulationen in der Literatur

Martin und Bender (1988) haben mit einem numerischen Modell saisonale Prozesse im Sediment der Tiefsee untersucht und sind dabei zu der Schlußfolgerung gekommen, daß die kinetische Abbaurate des organischen Materials mindestens  $4 \text{ a}^{-1}$  betragen muß, um ein Signal im Sauerstofffluß zu messen. Darüber hinaus vertreten die Autoren die Ansicht, daß Bioturbationsraten in der Tiefsee nicht hoch genug sind, um die labile Fraktion des organischen Materials in tiefe Sedimentschichten zu transportieren, um dort ebenfalls ein saisonales Signal zu erzeugen. Meßbare Änderungen in den Sauerstoffflußraten repräsentieren daher vorwiegend den Abbau der labilen organischen Fraktion direkt an der Sediment-Wasser Grenzfläche, die Remineralisierung im tieferliegenden Sediment ist dagegen für den mittleren Fluß verantwortlich.

Gehlen et al. (1997) haben an der französischen JGOFS Station DYFAMED im westlichen Mittelmeer in einer Tiefe von 2300 m starke Änderungen der Porenwasserzusammensetzung aufgrund von saisonalen Änderungen der Flußraten von organischem Material gemessen. Die Sauerstoffeindringtiefe dieser Station hat sich im Laufe weniger Monate um mehr als 4 Zentimeter (von ca. 6 cm im August 1994 auf 1.5 cm im November 1994) verschoben und der Sauerstofffluß zwischen Sediment und Bodenwasser wies Änderungen von mehr als 50 Prozent innerhalb eines Jahres auf. Einen starken Einfluß auf die Porenwasserzusammensetzung von saisonalen Signalen haben auch Klump und Martens (1989) an einer Schelfseestation (8 m Wassertiefe) vor North Carolina festgestellt. An dieser Station konnte eine Änderung der Porenwasserzusammensetzung innerhalb eines Jahres bis in Tiefen unterhalb von 20 cm nachgewiesen werden. Die Autoren haben an dieser Station den Einfluß der Temperatur auf die Abbauprozesse im Sediment untersucht und sind zu dem Schluß gekommen, daß vor allem die starke Änderung der Bodenwassertemperatur für ein derartig starkes saisonales Signal im Sediment der untersuchten Station verantwortlich ist.

Wie bereits beschrieben zeichnet sich die Tiefseestation WAST insbesondere durch den hohen Fluß von sehr reaktiven organischen Materials aus. Die Reaktion des Sediments auf diesen stark variablen Fluß soll mit Hilfe von C. CANDI untersucht werden.

### 8.2 Der Antriebsdatensatz

Der Antrieb, mit dem die saisonale Antwort des Sediments an der Station WAST auf Änderungen im Fluß von organischem Material untersucht werden soll, basiert auf Sinkstoffallendaten aus ca.

3000 m Wassertiefe, die über den Zeitraum 05.1986 bis 11.1991 aus den gemittelten 14-tägigen  $C_{\text{org}}$ -Flußraten zusammengestellt wurden (Rixen et al., 1996).

Um die Reaktion des Sediments zu simulieren, wurde ausgehend von den *steady state* Profilen, der gemittelte saisonale Fluß von organischem Material als Randwert vorgeschrieben. Damit können saisonale Änderungen der Konzentrationen von  $O_2$ ,  $NO_3^-$  und TPO4 im Sediment sowie Flüsse dieser und anderer Spezies an der Station WAST mit dem Modell berechnet werden.

Die Sinkstofffallendaten wurden auf tägliche Werte für den Antrieb des Modells interpoliert und dahingehend korrigiert, daß der Fluß an der Sediment-Wasser Grenzschicht gemittelt über ein Jahr mit dem ermittelten *steady state* Fluß des Modells übereinstimmt. Diese Korrektur war nötig, da die mit dem Landersystem *in situ* bestimmten Sauerstoffverbrauchsdaten des Sediments gezeigt haben, daß Flüsse von organischem Material, die mit den Sedimentfallen bestimmt wurden, den hohen Sauerstoffverbrauch des Sediments nicht erklären können. Aus dem „mittleren Jahr“ des Flusses von organischem Material in 3000 m Wassertiefe von Rixen et al. (1996) läßt sich ein über das Jahr gemittelter Fluß von  $24.2 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  berechnen. Der maximale Wert in diesem Datensatz beträgt  $54.3 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ . Rechnet man diesen entsprechend des Redfieldverhältnisses in Sauerstoffverbrauch um, ( $106:16:1=C:N:P \rightarrow (106+2\cdot 16)/106 \rightarrow F_{O_2}=1.3\cdot F_G$ , siehe Gleichung 3.141) so erhält man mittlere Sauerstoffverbrauchsraten des Sediments aus der Oxidation des organischen Materials von  $31.5 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  beziehungsweise maximale Sauerstoffverbrauchsraten von  $70.6 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ . Dieser Fluß reicht also bei weitem nicht aus, um Sauerstoffverbrauchsraten von über  $200 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  des Sediments zu erklären, wie sie z.B. im Oktober 1995 mit den benthischen Kammern gemessen wurden (Witte und Pfannkuche, 2000).

Wenn diese schon diskutierten Diskrepanzen zwischen Flüssen, berechnet aus Sedimentfallendaten und *in situ* bestimmten Flüssen, mit generellen Problemen der Fängigkeit von Sedimentfallen (Gardner, 1995) zusammenhängen, spricht vieles dafür, daß zwar nicht der quantitative, doch aber der qualitative Fluß von den Fallen richtig erfaßt wurde. In diesem Fall können die Daten mit Hilfe eines Faktors an die simulierte *steady state* Situation dieser Station angepaßt werden. Starker lateraler Eintrag (siehe z.B. Lampitt et al. (1995)) läßt sich auf diese Weise allerdings nicht kompensieren. Weiterhin ist die Verwendung eines gemittelten Jahrganges nicht repräsentativ für ein spezielles Jahr, da die zeitlichen Verschiebungen der Blüten der einzelnen Jahre bei der Mittelung das Signal verwischen. Als Folge sind die mittleren Maxima der Flüsse flacher und die zeitliche Länge des Pulses größer als bei den Meßreihen der individuellen Jahre. Ein gemittelter Datensatz unterscheidet sich normalerweise sehr stark von denjenigen der einzelnen Jahre (z. B. Luff (1994)). Zur Untersuchung der Antwortzeiten des Sediments auf plötzliche Nährstoffpulse an der Station WAST mußten dennoch die korrigierten gemittelten Werte als Antrieb verwendet werden, die Fallendaten der individuellen Jahre waren leider nicht verfügbar.

Bei diesem, für die Simulation verwendeten Antriebsdatensatz (Abbildung 8.1 (a)), ist ein deutliches Maximum des Flusses zwischen Juli und September am Ende des SW-Monsuns und ein zweites kleineres im März am Ende des NO-Monsuns zu beobachten. Um den *non-steady state* Modellauf unabhängig von der Anfangsbedingung der *steady state* Lösung zu machen, wurde der Modellauf zehn Jahre, mit dem zyklischen saisonalen Fluß des organischen Materials als Antrieb wiederholt. Nach dieser Zeit hatte sich das Modell eingeschwungen und Simulationsergebnisse der einzelnen Jahre wurden reproduzierbar.

### 8.3 Saisonale Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser

Die Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser von  $O_2$ ,  $NO_3^-$  und TPO4, die sich aus der Simulation mit dem saisonalen Eintrag von organischem Material ergeben, sind in Abbildung 8.1 (b-d) dargestellt. Hier wird deutlich, wie der sich aus der Simulation ergebende Fluß von Sauerstoff, Nitrat und Phosphat direkt der Antriebsfunktion (Abbildung 8.1 (a)) folgt. Die Änderungen der Flüsse

werden vor allem durch die extrem labile Fraktion des organischen Materials, das direkt an der Sedimentoberfläche remineralisiert wird, hervorgerufen (Martin und Bender, 1988). Daher ist hier keine bemerkenswerte zeitliche Verzögerung zu erwarten. Bei der Größe der kinetischen Konstanten für diese Fraktion von  $30 \text{ a}^{-1}$ , die an dieser Station mehr als die Hälfte des gesamten organischen Materials ausmacht, beträgt die typische Zeitskala der Remineralisierung ca. eine bis zwei Wochen. Diese Reaktionszeit kann in der Antwort des Sediments bei den Simulationen z.B. am geringfügigen zeitlichen Versatz des Flußmaximums im August beobachtet werden. Bei einem derart schnellen Umsatz des organischen Materials dieser Fraktion müssen die Flüsse von Sauerstoff, Nitrat und Phosphat dem Signal zeitlich direkt folgen.

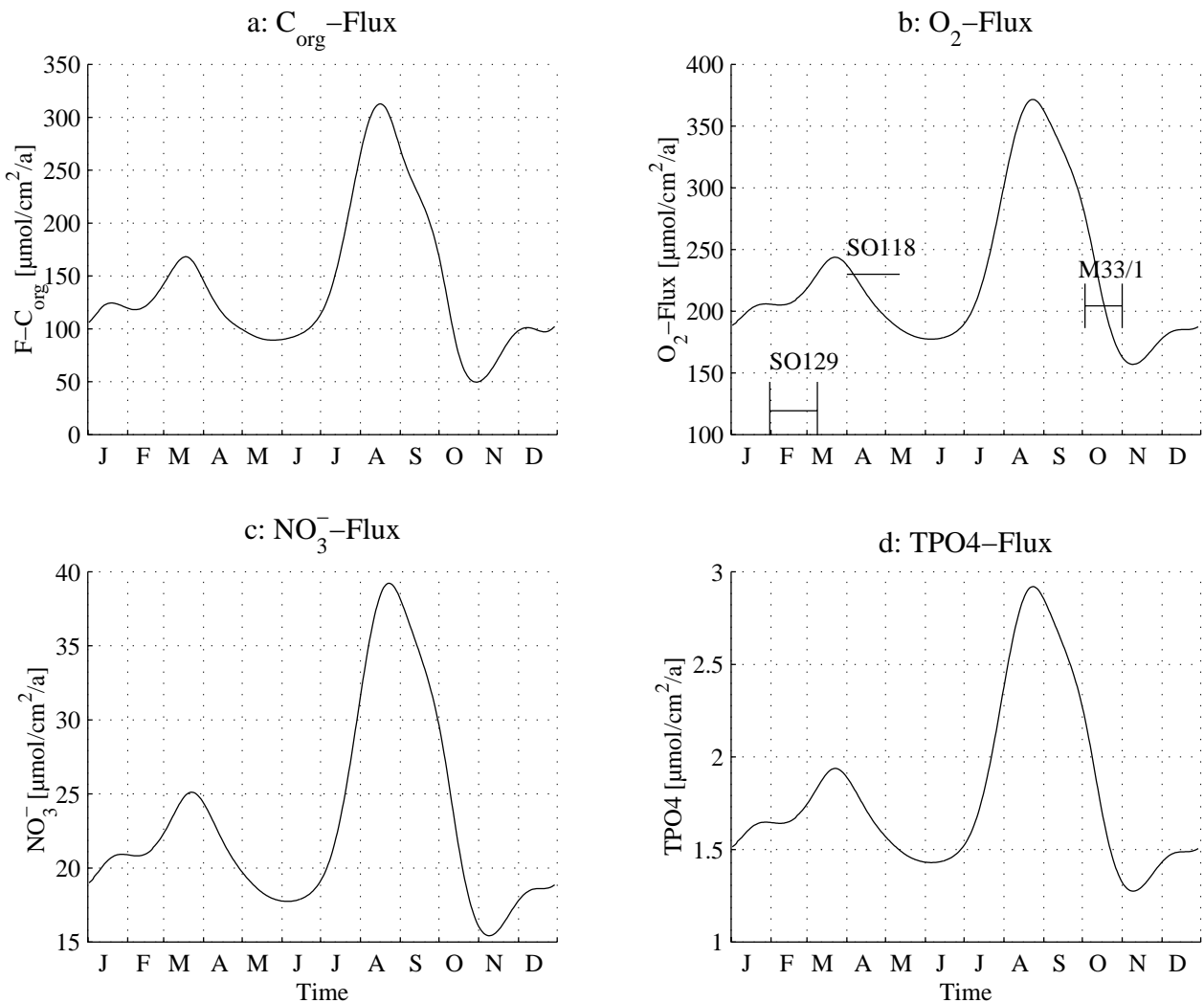


Abbildung 8.1: Saisonale modellierte Flüsse von b: Sauerstoff in das Sediment, c: Nitrat und d: Phosphat aus dem Sediment an der Station WAST in  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  sowie der aus Fallendaten abgeleitete Fluß vom organischem Material auf das Sediment (a). In (b) sind zusätzlich die mit den benthischen Kammern gemessenen Sauerstoffflüsse der drei Fahrten M33/1, SO118 und SO129 dargestellt.

Der mittlere Fluß zwischen Sediment und Bodenwasser der dargestellten Spezies wird vor allem von der mäßig reaktiven Fraktion des organischen Materials bestimmt. Bei dieser Fraktion beträgt die typische Zeitskala ca. zwei Jahre, damit ist die Reaktion dieser Fraktion des organischen Materials auf saisonale Änderungen natürlich sehr gering.

Zusätzlich zu den modellierten Flüßen wurden in Abbildung 8.1 (b) die an dieser Station bei drei Ausfahrten von Witte und Pfannkuche (2000) bestimmten Sauerstoffsverbrauchsrate des Sediments der drei Ausfahrten integriert. Obwohl der Antrieb aus einem gemittelten Datensatz bestand, konnten die gemessenen Sauerstoffsverbrauchsrate der Fahrten M33/1 und SO118 mit dem Modell

sehr gut wiedergegeben werden. Die Beprobung auf der Fahrt SO118 fand an der Station WAST innerhalb der ersten Aprilwoche, also zu Beginn der Fahrt statt. Da der Lander nach seinem nächsten Einsatz verloren ging, konnte nur eine Beprobung auf dieser Fahrt stattfinden, so daß hier keine Information über die Varianz der Meßwerte vorliegt. In Tabelle 8.1 sind die in Abbildung 8.1 (b) eingetragenen gemessenen Sauerstoffflüsse und deren Standardabweichungen sowie die Zeit der Probenahme zusammengefaßt.

Fahrt	Zeit	O <sub>2</sub> -Fluß [ $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ]
M33/1	10.1995	204.4±18.3
SO118	04.1997	230
SO129	02.1998	119.4±23.7

Tabelle 8.1: Mit Hilfe von bentischen Kammern gemessener Sauerstofffluß und Standardabweichungen an der Station WAST (Witte und Pfannkuche, 2000) bei den drei Fahrten in das Arabische Meer.

Die Überschätzung des Sauerstoffflusses des Modells im Februar (SO 129) kann in einem spezifischen Signal des Jahres 1998 begründet sein, das mit dem mittleren Antriebsdatensatz natürlich nicht erfaßt ist. Diese Differenz kann generell auch aus der Definition der Zusammensetzung der Flüsse des organischen Material entstammen. Bei den Simulationen wurde die Einteilung des Gesamtflusses des organischen Materials in die drei unterschiedlich reaktiven Fraktionen über das Jahr konstant gehalten. Es ist jedoch zu vermuten, daß diese Zusammensetzung innerhalb eines Jahres stark variiert, da sich z.B. nach einer Blüte, bei der sehr viel organisches Material gleichzeitig absinkt, große Partikel in der Wassersäule bilden und diese schnell das Sediment erreichen. Dieses Material beinhaltet einen hohen Anteil der sehr reaktiven Fraktion, während in Zeiten geringer Primärproduktion (Dezember bis Februar) sich diese größeren Partikel nicht bilden können, da nicht genügend Material zur Verfügung steht. Als Folge ist in diesen Zeiten die Sedimentationsgeschwindigkeit der organischen Partikel kleiner und das sehr reaktive organische Material wird verstärkt in der Wassersäule abgebaut. Als Folge ist dieses organische Material deutlich weniger reaktiv als das, welches nach einer Blüte am Boden ankommt. Diese Möglichkeit spiegelt sich auch in der Formulierung einer empirischen Funktion von Boudreau (1997) wider, der damit die Reaktivität des organischen Materials an den Fluß auf das Sediment koppelt. In Kapitel 8.5 wird noch auf diese empirische Funktion und deren Anwendung im Modell eingegangen.

Analog zu der Abbildung der Flüsse von Sauerstoff, Nitrat und Phosphat sind in Abbildung 8.2 die Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser von CO<sub>2</sub> (b), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (c) und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (d) dargestellt. Die Ergebnisse der Simulationen unter Berücksichtigung der Lösungs- und Fällungsprozesse von CaCO<sub>3</sub> sind mit den durchgezogenen Linien und ohne diese Prozesse mit den gestrichelten Linien dargestellt. Wie schon in Tabelle 7.12 gezeigt, verringern sich die Flüsse von CO<sub>2</sub> aus dem Sediment leicht und erhöhen sich die Flüsse von HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> stark, wenn Lösungs- und Fällungsprozesse bei der Simulation berücksichtigt werden. Bei CO<sub>2</sub> ist wie bei Sauerstoff, Nitrat und Phosphat eine starke Kopplung zwischen dem Antriebssignal und der entsprechenden Reaktion im Fluß zwischen Sediment und Bodenwasser zu erkennen. Eine Verdoppelung des Flusses von organischem Material sorgt annähernd für eine Verdoppelung des CO<sub>2</sub> Flusses aus dem Sediment. Die Lösungs- und Fällungsprozesse von CaCO<sub>3</sub> spielen beim CO<sub>2</sub> Fluß aus dem Sediment nur eine sehr untergeordnete Rolle. Hier sind in Abbildung 8.2 nur minimale Flußänderungen zwischen den beiden Simulationen zu beobachten.



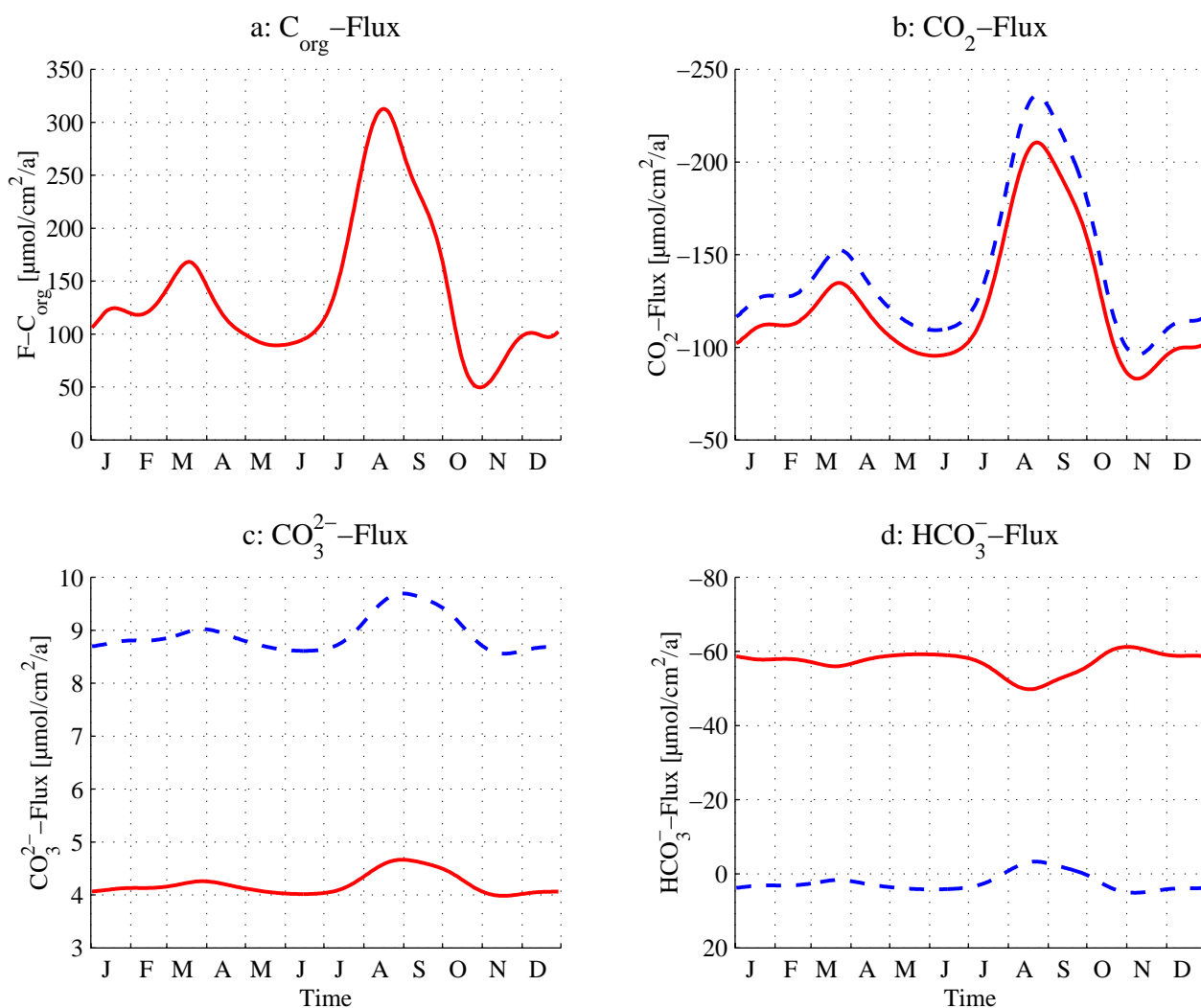


Abbildung 8.2: Saisonale Flüsse von b:  $\text{CO}_2$ , c:  $\text{CO}_3^{2-}$  und d:  $\text{HCO}_3^-$  zwischen Sediment und Bodenwasser an der Station WAST in  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  unter Berücksichtigung der  $\text{CaCO}_3$  Lösungs- und Fällungsprozesse (durchgezogene Linie) und ohne Berücksichtigung dieser Prozesse (gestrichelte Linie) sowie der aus Fallendaten abgeleitete Fluß vom organischem Material auf das Sediment (a). Negative Werte bedeuten einen Fluß der entsprechenden Spezies aus dem Sediment in das Bodenwasser.

Ohne Berücksichtigung der Lösungs- und Fällungsprozesse ist der Fluß von  $\text{HCO}_3^-$  zwischen Sediment und Bodenwasser vernachlässigbar klein, im Mittel erfolgt an dieser Station ein geringer Fluß von  $\text{HCO}_3^-$  in das Sediment (Tabelle 7.12). Berücksichtigt man bei dieser Simulation Lösungs- und Fällungsprozesse, so ergibt sich ein mittlerer Fluß von  $\text{HCO}_3^-$  aus dem Sediment, die Größe des Flusses vervielfacht sich. Der Fluß von organischem Material auf das Sediment dagegen hat bei dieser Spezies keinen so großen Einfluß wie bei den anderen gezeigten Spezies. Allerdings ändert sich bei dieser Spezies in Abhängigkeit der Stärke des Flusses von organischem Material die Flußrichtung, was bei keiner anderen Spezies beobachtet werden konnte.

Bei  $\text{CO}_3^{2-}$ , dessen Konzentration sich aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts in Abhängigkeit von vor allem der  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCO}_3^-$  Konzentration ergibt, fällt die Reaktion auf den zeitlich variablen Eintrag von organischem Material auch deutlich geringer aus als bei  $\text{CO}_2$ . Bei dieser Spezies wird der Fluß in das Sediment geringfügig kleiner, wenn Lösungs- und Fällungsprozesse berücksichtigt werden (siehe auch Tabelle 7.12).

#### 8.4 Saisonale Änderungen der $O_2$ und $NO_3^-$ Konzentrationen

Wie aus den Abbildungen 8.1 und 8.2 hervorgeht, ist die Reaktion des Sediments auf Flußänderungen des organischen Materials sehr stark und sehr schnell, da die labile Fraktion des organischen Materials vorwiegend direkt an der Sedimentoberfläche umgesetzt wird. Dieses Ergebnis deckt sich vollständig mit den Untersuchungen von Martin und Bender (1988). Um ihre zweite These, daß die Bioturbationsraten in der Tiefsee nicht hoch genug sind, um die labile Fraktion in tiefe Sedimentschichten zu transportieren und damit ein saisonales Signal in tieferen Sedimentschichten zu produzieren, zu untersuchen, wurden die Konzentrationen von Sauerstoff und Nitrat in den ersten 3.5 Zentimeter des Sediments in den Abbildungen 8.3 und 8.4 über ein Jahr dargestellt.

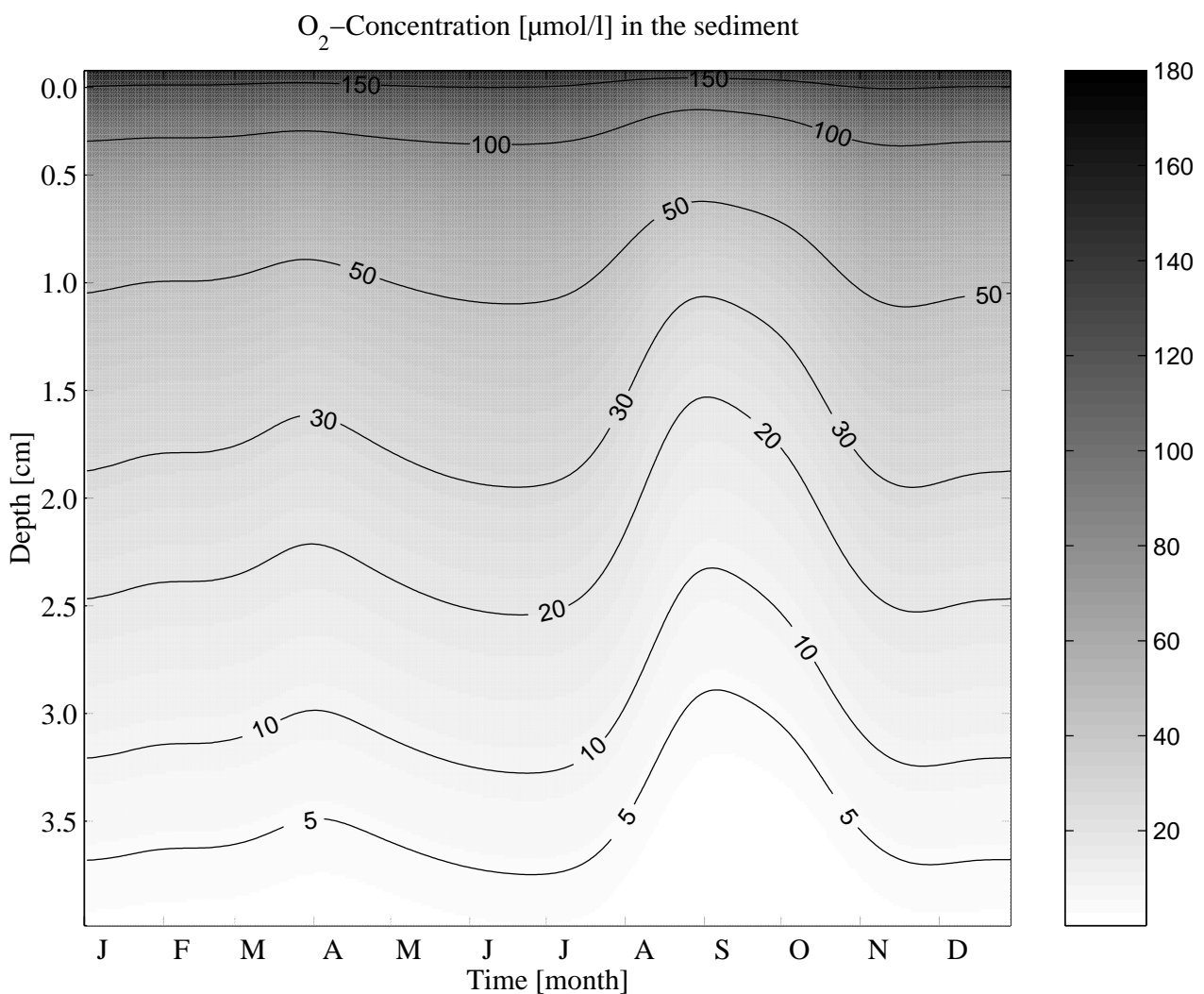


Abbildung 8.3: Simulierte Konzentration von Sauerstoff in  $\mu\text{mol/l}$  an der Station WAST als Folge des saisonalen Eintrags von organischem Material.

Wie aus diesen sich zeitlich ändernden Konzentrationsprofilen deutlich wird, ist ein saisonales Signal der Sauerstoffkonzentrationsverteilung zwar vorhanden, aber verglichen mit den Änderungen der Flüsse relativ gering. Im Laufe des simulierten Jahres ändert sich die Sauerstoffeindringtiefe an dieser Station um ca. 7 mm; einer Tiefe, die sich durchaus mit *in situ* Mikrosauerstoffelektroden nachweisen läßt. In einigen Tiefenhorizonten ändert sich die Sauerstoffkonzentration innerhalb eines Jahres um mehr als 10  $\mu\text{mol/l}$ . Selbst sehr kleine Bioturbationswerte von  $0.06 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$ , unter Verwendung eines diffusionsanalogen Ansatzes, können in Kombination mit sehr hohen Flüssen von organischem Material auf das Sediment durchaus in der Lage sein, meßbare Konzentrationsänderungen im Verlauf eines Jahres im Sediment hervorzurufen.

Im Gegensatz zu den saisonalen Flüssen zeigt die Konzentrationsverteilung von Sauerstoff im Sediment in Abbildung 8.3 einen deutlichen zeitlichen Versatz zur Antriebsfunktion. Der maximale Fluß von organischem Material erreicht das Sediment im August, die geringsten Sauerstoffeindringtiefen sind dagegen erst im September zu beobachten.

Bei Nitrat fällt die zu beobachtende Reaktion nicht so stark aus wie bei Sauerstoff (Abbildung 8.4). Das Konzentrationsmaximum in ca. 0.7 cm Tiefe, das durch die Freisetzung von Nitrat bei der Sauerstoffreduktion entsteht, liegt über das gesamte Jahr bei  $46 \pm 2 \mu\text{mol/l}$  und das saisonale Signal unterhalb von 1.7 cm ist faktisch nicht mehr vorhanden. Bei Phosphat ist ebenfalls ein schwaches saisonales Signal zu erkennen, das ungefähr in der Größenordnung von Nitrat liegt.

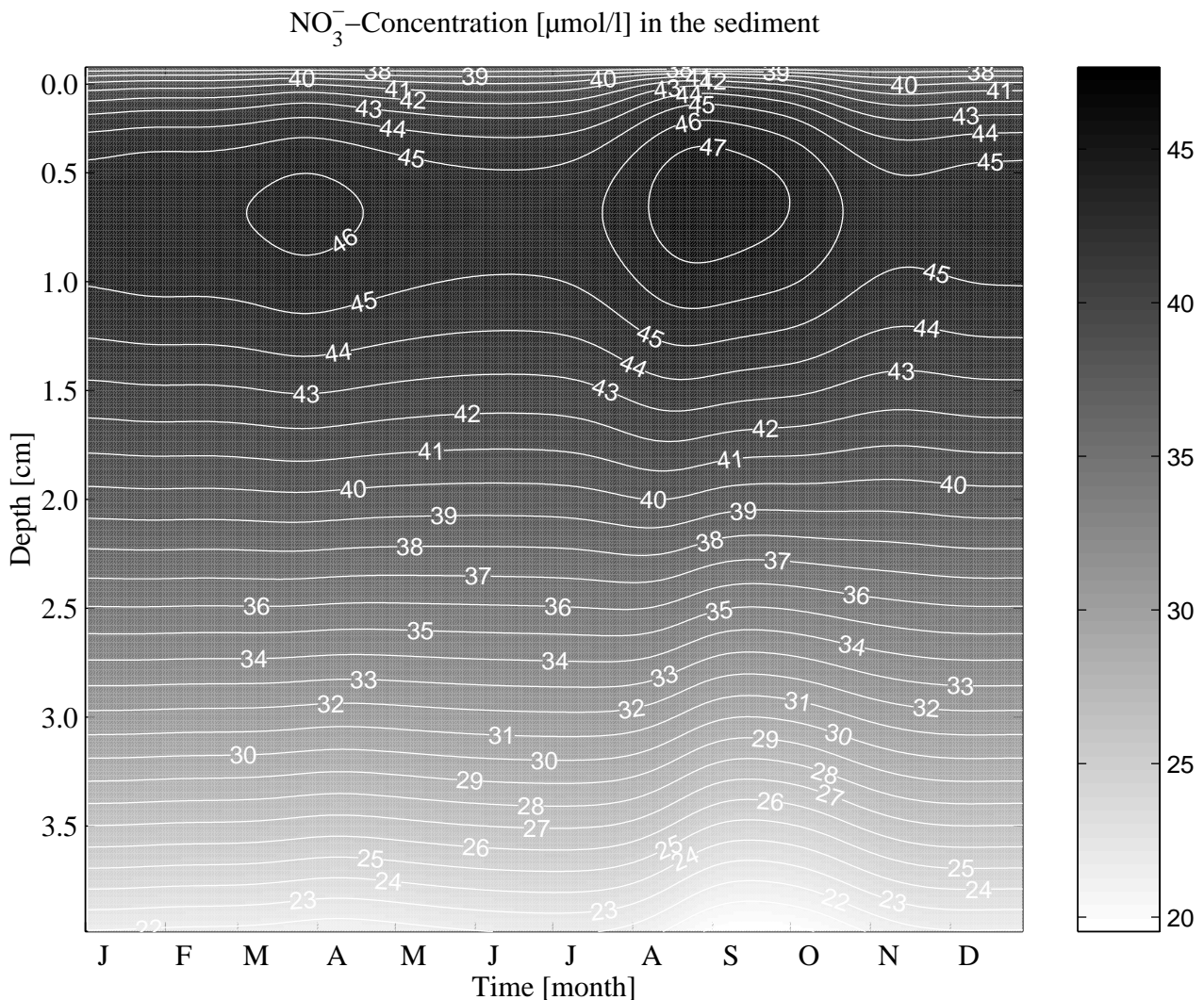


Abbildung 8.4: Simulierte Konzentration von Nitrat in  $\mu\text{mol/l}$  an der Station WAST als Folge des saisonalen Eintrags von organischem Materials.

Bei dem zeitlichen Versatz der Konzentrationsverteilungen zur Antriebsfunktion, der sich auch bei Nitrat in Abbildung 8.4 in 4 cm Tiefe andeutet, spielen ebenfalls die Transportprozesse, vor allem die Bioturbation, die das organische Material in tiefere Sedimentschichten transportiert, eine wichtige Rolle. Für den Transport des frischen organischen Materials in tiefere Sedimentschichten und die darauf erfolgende Reaktion, die sich in den Konzentrationsverteilungen widerspiegelt, kann nach den Simulationen für Sauerstoff ein Zeitraum von ca. 2 Wochen für 4 cm an dieser Station veranschlagt werden. Durch die etwas längere Prozeßkette beim Nitrat, durch das bei der Oxidation von organischem Material über Sauerstoff frei werdende Nitrat, verschiebt sich der Zeitpunkt der geringsten Nitratkonzentration in 4 cm Tiefe um ungefähr eine weitere Woche nach hinten.

Mit diesen Simulationen der Station WAST konnten die Untersuchungen von Martin und Bender (1988) weitestgehend bestätigt werden und zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Reaktion des untersuchten Tiefseesediments auf einen Nährstoffpuls relativ schwach ausfällt. Allerdings wird selbst bei einem sehr kleinen Bioturbationskoeffizienten, durch den hohen Fluß von organischem Material auf das Sediment dieser Station genug frisches Material in die Tiefe transportiert, um eine Änderung der Konzentrationen zu bewirken. Bei einer Verdoppelung des Eintrags des organischen Materials reagieren die Sauerstoff- Nitrat- und Phosphatflüsse zwar mit einer Änderung in gleicher Größenordnung und auch in den oberen Sedimentzentimetern läßt sich eine Reaktion auf die sich ändernden Flüsse nachweisen, in das tiefere Sediment kann sich dieses saisonale Signal allerdings nicht fortsetzen. Das Sediment unterhalb der obersten zwei bis drei Zentimeter befindet sich faktisch in einem *steady state* Zustand, auch wenn sich der Fluß von organischem Material innerhalb eines Jahres mehr als verdoppelt. Saisonale Einflüsse auf das Sediment der Tiefsee lassen sich daher nicht oder nur sehr begrenzt mit Porenwasserprofilen erfassen. Erschwerend für die Untersuchungen der Porenwasserprofile kommt hinzu, daß selbst in der Tiefsee die horizontale Variabilität sehr ausgeprägt ist und das saisonale Signal sehr stark überlagert. Die mit Hilfe der benthischen Kammern gewonnenen Daten eignen sich dagegen sehr gut für die Beschreibung saisonaler Prozesse und Änderungen des Eintrags von organischer Substanz.

Die Simulationen zeigen weiterhin, daß die gemessenen Porenwasserprofile nicht zwangsläufig zu den Flüssen zwischen Sediment und Bodenwasser, die gleichzeitig mit den benthischen Kammern gemessenen wurden, passen müssen. Vergleicht man die Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser, die sich aus Messungen mit benthischen Kammern ergeben mit berechneten Flüssen, die sich aus gemessenen Konzentrationsprofilen ergeben würden, so wird man erhebliche Diskrepanzen feststellen. Bei einer vertikalen Auflösung der Schichten von 0.5 cm zur Bestimmung der Nährstoffprofile ist, bedingt durch die grobe räumliche Auflösung die Zeitskala verschoben, da die Transportprozesse eine gewisse Zeit benötigen, um das Signal der Oberfläche bis in tiefere Sedimentschichten zu transportieren. Bei einer *non steady state* Situation wie sie in den Abbildungen 8.3 und 8.4 zu erkennen ist, korrespondiert die Konzentration von z.B. Nitrat in einer Tiefe von 1.5 cm mit Ereignissen an der Sedimentoberfläche die mindestens einen Monat zurückliegen. Diese werden bei der Flußberechnung mit Oberflächenkonzentrationen in Beziehung gesetzt, die mit einer Eintragungssituation korrespondieren, die sich schon grundlegend geändert haben kann. Auch die Profile von Mikroelektroden, die mit einer sehr hohen vertikalen Auflösung Konzentration bestimmen können, sind durch diesen zeitlichen Versatz nur sehr schwer mit konventionell gewonnenen Porenwasserprofilen vergleichbar.

Nach einem starken Puls von organischem Material auf das Sediment ist quasi *ad hock* eine Reaktion, z.B. ein Anstieg des Sauerstoffverbrauchs, mit den benthischen Kammern zu messen, da ein Großteil des Materials in den ersten Sedimentmillimetern umgesetzt wird. Selbst mit Konzentrationsmessungen von z.B. Sauerstoff im Sediment läßt sich diese Reaktion nur deutlich zeitversetzt nachweisen. Zum Zeitpunkt der geringsten Sauerstoffkonzentration im Sediment Ende September (siehe Abbildungen 8.3), also dem Zeitpunkt, an dem nach Konzentrationsmessungen der berechnete Fluß am höchsten ist, ist der Sauerstofffluß, der theoretisch mit benthischen Kammern zu diesem Zeitpunkt bestimmt würde, schon wieder ca.  $80 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  geringer als der maximale Fluß Ende August. Bei zeitlich kürzeren und stärkeren Peaks, die nicht durch die Mittelung über mehrere Jahrgänge verfälscht sind, fällt dieser Unterschied noch stärker ins Gewicht.

### **8.5 Parametrisierung des Abbaus des organischen Materials bei *non-steady state* Simulationen**

Die Beschreibung des Abbaus des organischen Materials erfolgt üblicherweise über eine Kinetik erster Ordnung (siehe Kapitel 3.4.2). Um die unterschiedlichen Reaktivitäten des organischen Materials zu parametrisieren, wird der Pool des Materials in mehrere verschieden reaktive Anteile aufge-

spalten. In der Originalversion war von Boudreau (1996b) eine Aufspaltung in zwei Komponenten vorgesehen. Die an den untersuchten Stationen gemessenen Konzentrationsprofile ließen sich auch mit diesem Ansatz sehr gut reproduzieren, allerdings war es mit den zwei Fraktionen des organischen Materials nicht möglich, gleichzeitig auch die, mit den benthischen Kammern gemessenen Sauerstoffverbrauchsrate zu reproduzieren. Als Folge wurde eine weitere, sehr reaktive Fraktion eingeführt, mit der es möglich wurde, sowohl die gemessenen Konzentrationsprofile als auch die Sauerstoffflüsse zu beschreiben (Kapitel 7.2). Diese Fraktion beschreibt den schnellen Abbau vor allem auf dem Sediment bzw. innerhalb der obersten Millimeter, der u.a. mit Hilfe von photographischen Zeitserien Hecker (1990) demonstriert werden konnte. Tabelle 8.2 zeigt die vom Modell produzierten Flüsse von Sauerstoff unter Annahme eines *steady state* Zustands als Ergebnis der Simulationen mit dem 2-G und dem 3-G Ansatz im Vergleich zu den *in situ* bestimmten Sauerstoffverbrauchsrate.

	NAST		WAST		CAST		EAST		SAST	
	2-G	3-G	2-G	3-G	2-G	3-G	2-G	3-G	2-G	3-G
F <sub>O<sub>2</sub></sub>	28.5	148.6	101.6	191.8	23.8	101.6	27.2	119.8	14.5	23.0
F <sub>O<sub>2</sub>(L)</sub>	171.5		119-230		113-127		116-189		32-43	

Tabelle 8.2: Vergleich der Flüsse von Sauerstoff in das Sediment unter Anwendung des 2-G Ansatzes und des 3-G Ansatzes sowie die mit dem Lander *in situ* gemessenen Sauerstoffflüsse (F<sub>O<sub>2</sub>(L)</sub>).

Bei diesem Vergleich wird deutlich, daß die Flüsse von Sauerstoff in das Sediment (F<sub>O<sub>2</sub></sub>) beim 2-G Ansatz an allen Stationen deutlich geringer sind als mit der zusätzlichen reaktiven Fraktion. Die Sauerstoffverbrauchsrate der Station SAST, bei der die biogeochemischen Umsätze im Vergleich zu den anderen Stationen mit Abstand am geringsten sind, können allerdings auch mit dem 2-G Ansatz gut beschrieben werden. Da die Flüsse von NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, TPO<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> aus dem Sediment, ebenso wie der Sauerstoffverbrauch im Sediment, direkt von den Umsätzen des organischen Materials abhängen, sind die gemessenen Sauerstoffverbrauchsrate ein wichtiger Indikator für den geochemischen Umsatz im, bzw. auf dem Sediment.

	NAST		WAST		CAST		EAST		SAST	
	2-G	3-G	2-G	3-G	2-G	3-G	2-G	3-G	2-G	3-G
k <sub>G#0</sub>	-	30.0	-	30.0	-	15.0	-	30.0	-	30.0
k <sub>G#1</sub>	0.35	0.35	1.05	0.6	0.34	0.34	0.12	0.35	0.2	0.2
k <sub>G#2</sub>	4·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	6.4·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-4</sup>	2.8·10 <sup>-6</sup>	2.2·10 <sup>-4</sup>
F <sub>G#0</sub>	-	75.5	-	70.9	-	55.3	-	55.4	-	1.0
F <sub>G#1</sub>	19.0	25.2	70.0	60.7	14.0	10.1	16.5	20.1	11.0	16.0
F <sub>G#2</sub>	0.5	1.18	4.0	8.0	1.8	2.0	0.9	2	0.2	0.7
ΣF <sub>G</sub>	19.5	101.9	74.0	139.6	15.8	67.4	17.4	77.6	11.2	17.7

Tabelle 8.3: Vergleich der kinetischen Konstanten (k) in a<sup>-1</sup> und der Flüsse (F) von organischem Material in μmol·cm<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup> auf das Sediment die jeweils die gemessenen Konzentrationsprofile der fünf Stationen wiedergeben konnten unter Anwendung des 2-G Ansatzes und des 3-G Ansatzes. Die *in situ* gemessenen Sauerstoffflüsse konnten mit dem 2-G Ansatz nicht reproduziert werden.

In Tabelle 8.3 sind die kinetischen Abbaukonstanten sowie die Flüsse von organischem Material auf das Sediment zusammengefaßt, die die gemessenen Konzentrationsprofile an den fünf Stationen unter Annahme eines *steady state* Zustands bei Anwendung des 2-G und des 3-G Ansatzes beschreiben. Deutlich wird beim Vergleich der kinetischen Abbaukonstanten und der Flüsse, daß es nicht ausgereicht hat, lediglich eine dritte, sehr reaktive Fraktion hinzuzufügen. Bei allen Stationen mußte der Fluß der reaktiven organischen Substanz (#1) des 2-G Ansatzes im 3-G Ansatz reduziert werden. Dies ist eine Folge des durch Bioturbation in tiefere Sedimentschichten transportierten und dort oxidierten extrem reaktiven Materials (#0). Weiterhin war es nötig, den Fluß von refraktärem organischem Material (#2) an allen Stationen zu erhöhen, da durch die Verringerung der mittelreaktiven Fraktion weniger Abbau in den tieferen Schichten erfolgte. Die extrem labile Fraktion konnte

den Umsatz in diesen Schichten nicht kompensieren, da es hierhin nicht mehr vordringen kann. Durch die Zunahme des extrem reaktiven Materials hat sich an allen Stationen die Summe der Flüsse deutlich erhöht. Die kinetischen Abbaukonstanten der reaktiven und refraktären organischen Substanz konnten weitestgehend aus dem 2-G Ansatz übernommen werden. Lediglich an der Station WAST war eine größere Korrektur der kinetischen Abbaukonstanten des reaktiven organischen Materials nötig, um die gemessenen Konzentrationsprofile wiederzugeben.

In Abhängigkeit der vorhandenen Meßwerten erlauben diese Ansätze eine gute Wiedergabe der *steady state* Bedingungen an den untersuchten Stationen. Bei der Verwendung der, mit dem *steady state* Ansatz, gewonnenen Werte für die Flüsse der Einzelfraktionen und deren Reaktivitäten können sich bei *non-steady state* Simulationen möglicherweise Probleme ergeben. Für *steady state* Simulationen muß davon ausgegangen werden, daß die Anteile der Einzelfraktionen am Gesamtpool konstant bleiben und daß ebenfalls die Reaktivitäten der Einzelfraktionen konstant sind, da es sich hierbei um gemittelte Werte handelt. Bei *non-steady state* Situationen dagegen kann davon ausgegangen werden, daß bei sehr hohen Flüssen auf das Sediment der Anteil der sehr labilen Fraktion überproportional hoch ist, während bei sehr geringen Flüssen der Anteil dieser Fraktion im Verhältnis sehr viel geringer ist. Hier spielt die Zusammenballung von Partikeln in der Wassersäule und die höhere Vertikalgeschwindigkeit dieser größeren Partikel in der Wassersäule (siehe Kapitel 8.3) eine wichtige Rolle. Tromp et al. (1995) haben eine Korrelation zwischen der Sedimentationsrate ( $w$ ) und der Reaktivität des organischen Materials ( $k$ ) im Sediment publiziert. Eine Beschreibung dieses Zusammenhangs, allerdings basierend auf einer sehr geringen Anzahl von Meßwerten, ist in der empirischen Funktion 8.1 dargestellt.

$$k_1 \approx 2.79w^{0.62} \quad (8.1)$$

Nach Emerson (1985) und Murry und Kuivila (1990) korreliert die Reaktivität des organischen Materials, das das Sediment erreicht, sehr stark mit dem Gesamtfluß von organischem Material ( $F_G$ ) auf das Sediment. Eine mögliche Beschreibung dieser unterschiedlichen Reaktivitäten des organischen Materials ist in Funktion 8.2 dargestellt. Auch bei dieser Formulierung besteht der Basisdatensatz nur aus einer sehr geringen Anzahl von Einzelmessungen.

$$k_1 \approx 2.2 \cdot 10^{-5} \cdot (F_G)^{2.1} \quad (8.2)$$

Da der Fluß von organischem Material auf das Sediment die Steuergröße der *non-steady state* Simulationen in Kapitel 8.3 war, wurde der Aspekt, das sich die Reaktivität des organischen Materials, das das Sediment erreicht, innerhalb eines Jahres ändert, bei dem Vergleich der 2-G und 3-G Ansätze berücksichtigt. Neben den *non-steady state* Simulationen mit einem 2-G und einem 3-G Ansatz mit konstanten Aufteilungsfaktoren des organischen Materials wurde zusätzlich die Funktion 8.2 zur Beschreibung der Reaktivität der reaktiven Fraktion (#1) unter Verwendung des 2-G Ansatzes angewendet.

Problematisch bei der Parametrisierung der Reaktivität nach Formel 8.2 ist, daß sich hier die Gesamtreaktivität der Fraktion #1 in Abhängigkeit des Flusses ändert. Organisches Material, das im Winter, aufgrund eines geringen Flusses zu dieser Jahreszeit mit einer geringeren Reaktivität auf das Sediment gelangt ist und schon in tiefere Schichten des Sediments eingelagert wurde, wird am Ende des Frühjahrs, wenn durch das Absterben der Blüte an der Oberfläche der Fluß auf das Sediment stärker wird, reaktiver. Bei Anwendung der empirischen Funktion 8.2 auf die, für die Simulationen verwendeten Flüsse des organischen Materials an der Station WAST der in Kapitel 8.2 beschrieben wurde, ändert sich die Reaktions"konstante" der Fraktion #1 des organischen Materials innerhalb eines Jahres im Bereich zwischen  $8 \cdot 10^{-2}$  und  $2.4 \text{ a}^{-1}$ . Diese starke Änderung der Reaktivität von organischem Material, das schon längst in das Sediment eingelagert wurde, verfälscht das Ergebnis dieser Simulationen natürlich. Eine bessere Formulierung dieses Sachverhalts müßte derart sein, das beim 3-G Ansatz die Reaktionskonstanten weiterhin konstant auf den durch die *steady*

*state* Simulationen vorgegebenen Werte bleiben, sich aber die Anteile der einzelnen Fraktionen in Abhängigkeit des Gesamtflusses ändern. Im Falle eines starken Flusses von organischem Material auf das Sediment müßte der extrem labile Anteil prozentual höher werden. Damit ist weiterhin gewährleistet, daß die Reaktivität mit der das organische Material das Sediment erreicht hat erhalten bleibt. Leider sind hierzu noch keine Untersuchungen verfügbar. Die Simulationen zeigen allerdings, daß die gemessenen Sauerstoffverbrauchsdaten mit Hilfe der variablen Reaktivität besser zu beschreiben sind, als mit einer konstanten Aufteilung des Gesamtflusses. Die Ergebnisse der *non-steady state* Simulationen unter Anwendung der Funktion 8.2 sind im Folgenden mit V-G (variabler G Ansatz) gekennzeichnet.

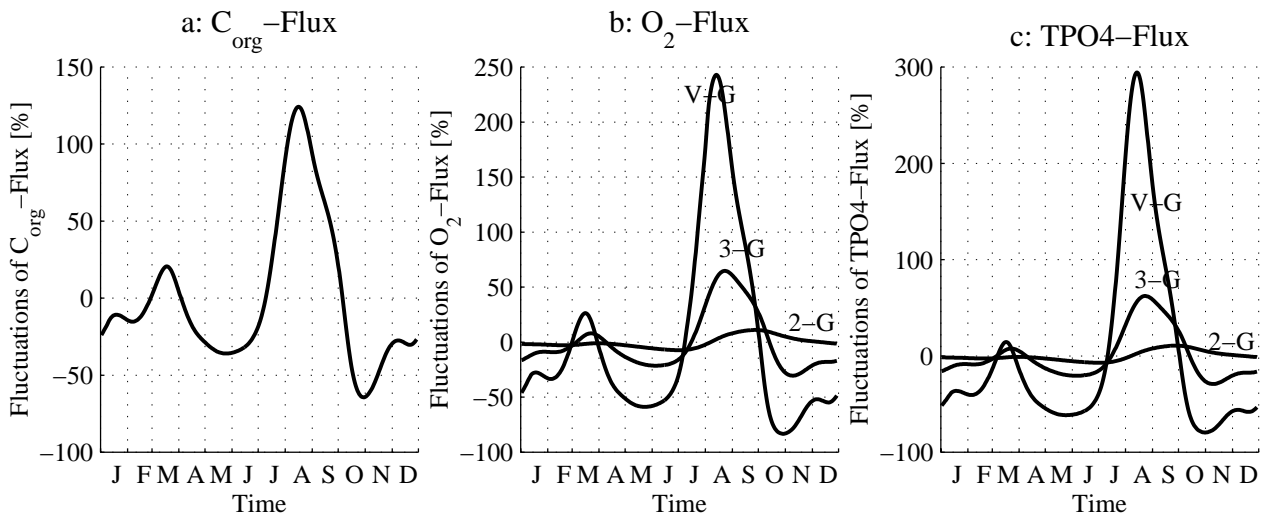


Abbildung 8.5: Abweichungen in Prozent der Flüsse vom mittleren Fluß des Antriebsdatensatzes von Sauerstoff (b) und Phosphat (c) zwischen Sediment und Bodenwasser an der Station WAST unter Verwendung eines 2-G, eines 3-G und eines variablen G (V-G) Ansatzes zur Beschreibung der Reaktivitäten des organischen Materials. Mit V-G sind die Flüsse gekennzeichnet, die sich aus der Simulation mit veränderlichen Reaktivitäten nach Formel 8.2 (Emerson, 1985, Murry und Kuivila, 1990) ergeben.

In Abbildung 8.5 sind die Abweichungen in Prozent vom mittleren Fluß des Antriebsdatensatzes, Sauerstoff, Nitrat und Phosphat, als Ergebnis der *non-steady state* Simulationen der Station WAST dargestellt. Beim den Simulationen unter Verwendung des 2-G Ansatzes zeigt sich, daß der Fluß zwischen Sediment und Bodenwasser bei den dargestellten Spezies  $O_2$  und  $PO_4$  über das Jahr betrachtet kaum vom mittleren Fluß abweicht. Bei allen Spezies liegen die maximalen Abweichungen vom mittleren Fluß deutlich unter 10 Prozent. Dies liegt an den Zeitskalen, die durch die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Fraktionen vorgegeben werden, die länger als ein Jahr sind. Bei den Simulationen mit der zusätzlichen sehr reaktiven Fraktion dagegen sind Flußänderungen von über 50 Prozent zu beobachten. Hier spiegelt sich das Verhältnis der Aufteilung in die drei Fraktionen aus Tabelle 8.3 (70.9:60.7:8.0) wider. Die sehr reaktive Fraktion, die über 50 Prozent des organischen Materials ausmacht, ist für den maximalen Fluß Mitte August verantwortlich, der quasi ohne größeren zeitlichen Versatz der Antriebsfunktion folgt. Beim Ausklingen des Signals Mitte Oktober ist ein geringer zeitlicher Versatz zum Antriebssignal von ca. 2 Wochen, hervorgerufen durch Transportprozesse, zu beobachten. Bei der Simulation mit dem 2-G Ansatz dagegen ist ein deutlich stärkerer zeitlicher Versatz der Antwort des Sediments auf die sich ändernden Flüsse zu erkennen. Beim Fluß von Sauerstoff in das Sediment wird der maximale Verbrauch ca. 45 Tage nach dem maximalen Eintrag von organischem Material erreicht. Da das organische Material langsamer abgebaut wird, findet ein erhöhter Transport dieser Fraktion durch die Bioturbation in die Tiefe statt. Diese Fraktion wird daher erst in größeren Sedimenttiefen oxidiert. Als Folge spielen die Transporte von organischem Material und vor allem die diffusiven Transporte von Sauerstoff in das Sediment eine wichtige Rolle und sorgen für diesen zeitlichen Versatz.

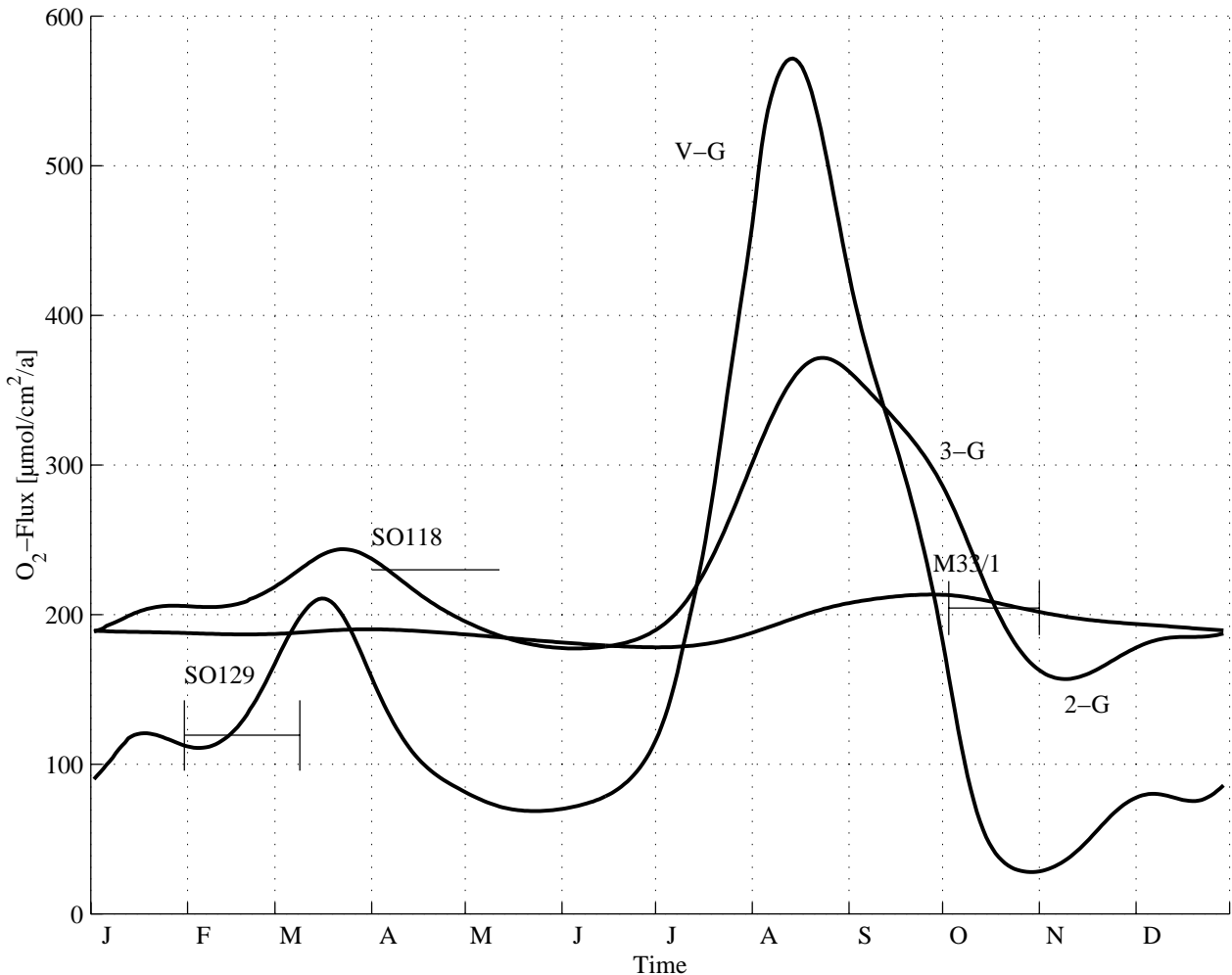


Abbildung 8.6: Absolute saisonale modellierte Flüsse von Sauerstoff in  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  unter Anwendung eines 2-G und eines 3-G Ansatzes mit konstanten Werten für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, sowie der 2-G Ansatz mit im Abhängigkeit vom Fluß von organischem Material auf das Sediment variabler Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der labilen Fraktion. Zusätzlich die mit den benthischen Kammern gemessenen Sauerstoffflüsse der drei Fahrten M33/1, SO118 und SO129 dargestellt.

Bei der Simulation mit der variablen Reaktionsgeschwindigkeits"konstanten" (V-G) unter Verwendung der empirischen Funktion 8.2 nach Emerson (1985) und Murry und Kuivila (1990) für die reaktive Fraktion des organischen Materials beim 2-G Ansatz zeigt sich ein vollständig anderes Bild als bei den beiden anderen Ansätzen. Hier sind Abweichungen vom Mittelwert bis zu 240 Prozent bei Sauerstoff und ca. 300 Prozent bei Phosphat zu beobachten. Im Vergleich zu dem 2-G Ansatz läßt sich dies auf den schnelleren Umsatz der reaktiven Fraktion des organischen Materials in Zeiten, wenn der Fluß sehr hoch ist, zurückführen. Im August, wenn der maximale Fluß das Sediment erreicht hat, die Reaktionsgeschwindigkeits"konstante" einen Wert von 2.4, verglichen mit 1.0 der 2-G Simulation. Diese Änderung kann jedoch nicht für die extreme Änderung der Flüsse verantwortlich sein, denn im Vergleich zur 3-G Simulation ist dieser Wert noch relativ gering. Hier zeigt das schon angesprochene Problem, daß sich bei dieser Beschreibung auch die Reaktivität des schon eingelagerten Materials ändert. Dieses im Winter und Frühjahr eingelagerte Material wird erst zu Zeiten des maximalen Flusses umgesetzt und führt damit zu verfälschten Ergebnissen.

In Abbildung 8.6, sind die mit den drei Ansätzen simulierten absoluten Sauerstoffflüsse und die auf den drei Fahrten gemessenen Sauerstoffflüsse in das Sediment in  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  dargestellt. Leider sind zu Zeiten, in denen das Modell den maximalen Sauerstoffverbrauch prognostiziert, keine Meßwerte vorhanden, die über die Güte der verwendeten Methode Aufschluß geben könnte. Die Differenzen zwischen den unterschiedlichen Simulationen im August sind so prägnant, daß zu die-



ser Zeit eine Meßkampagne zur Modellvalidierung und zur Bestimmung maximaler Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser hilfreich wären. Diese Abbildung verdeutlicht, daß die Verwendung einer konstanten Aufteilung der Fraktionen des organischen Materials bei *non steady state* Simulationen nur eine grobe Parametrisierung sein kann mit der die saisonalen Sauerstoffverbrauchsraten des Sediments nur relativ grob beschrieben werden können. Zur Bestimmung einer Funktion, die in Abhängigkeit vom Gesamtfluß die Anteile der Einzelfraktionen berechnet, liegen nicht genügend Daten vor. Erschwerend kommt hinzu, daß für die Zeiträume in denen die Messungen mit den bentischen Kammern an der Station WAST stattfanden, keine Sedimentdatenfallen vorhanden sind, da die entsprechende Falle auf der Ausfahrt SO118 nicht geborgen werden konnte.

## 9 Regionale Differenzierung der benthischen Prozesse in der Nordsee

Wie in den letzten Kapiteln gezeigt wurde, ist das numerische Modell C. CANDI in der Lage, die Prozesse im Sediment zu beschreiben und die Umsatzraten und die sich daraus ergebenden Flüsse gut zu quantifizieren. Bei den bisherigen Simulationen beschränkten sich die Ergebnisse auf punktuelle Stationen, an denen die geochemische Situation, die sehr gut durch Messungen erfaßt ist, mit dem Modell wiedergegeben wurde. Auf Basis dieser Simulationen können Aussagen über Flüsse und Umsatzraten an diesen Einzelstationen gemacht werden. Will man allerdings Aussagen über ganze Seegebiete machen, ergeben sich oft Probleme, da die Datenlage im allgemeinen auf spezielle räumliche Punkte und auf wenige Zeitpunkte beschränkt ist. Um dennoch Aussagen über großräumige Prozesse zu machen, stehen einem mehrere Möglichkeiten zur Verfügung: Generell kann von den vorhandenen Punktmessungen unter Berücksichtigung der Wassertiefe räumlich und zeitlich interpoliert werden oder es können numerische Modelle mit den gemessenen Daten angetrieben werden. Für die Interpolation lassen sich z.B. kommerzielle Produkte wie GIS-Systeme verwenden, die auch in der Lage sind, über die durch die Messungen vorgegebenen Ränder zu extrapolieren. Darüber hinaus können weitere wichtige Faktoren, wie z.B. Oberflächenprimärproduktionsraten in die Berechnungen integriert werden, um basierend auf den gemessenen Daten und den getroffenen Annahmen zu neuen Aussagen zu kommen (Bonham-Carter, 1996). Problematisch ist diese Vorgehensweise allerdings, wenn nur an wenigen Punkten oder in schlechter zeitlicher Auflösung Meßwerte vorliegen oder wenn die Meßwerte an den wenigen Stationen eine hohe räumliche und zeitliche Variationen aufweisen.

Numerische Modelle beschreiben im Allgemeinen nur einen Teilbereich des untersuchten Gebietes oder Problems. Fehlende Randwerte werden oft durch mehr oder weniger gute Parametrisierungen ersetzt. In der Meteorologie und der Ozeanographie hat sich gezeigt, daß Kopplungen von numerischen Atmosphärenmodellen mit globalen Ozeanmodellen zu Klimamodellen bessere Simulationsergebnisse liefern als das Betreiben der einzelnen Modelle (Russell et al., 1995). Vorteilhaft dabei ist, daß sich bei direkt gekoppelten Modellen jedes Zwischenergebnis direkt auf das andere Modell auswirkt und die Modelle dabei einem gewissen Puffermechanismus unterworfen werden (z.B. wird die Lufttemperatur an der Meeresoberfläche durch die hohe Wärmekapazität des Wassers gepuffert), ohne daß dafür spezielle Randbedingungen in den entsprechenden Modellen formuliert werden müssen. Zusätzlich kann auf diese Weise die Anzahl der Randbedingungen, die in einem numerischen Schema oft Probleme verursachen, durch die Kopplung reduziert werden, da diese Randwerte jetzt ein direktes Ergebnis des anderen Modells sind. Natürlich sind auch bei gekoppelten Modellen die Ergebnisse nur so gut, wie es die Randwerte und die Formulierungen der Prozeßterme erlauben.

Um zu Aussagen über großräumige Prozesse im Sediment und beckenweite Flußberechnungen des Austausches zwischen Sediment und Bodenwasser zu kommen, bietet es sich an, ein pelagisches Modell mit einem Benthosmodell zu koppeln. Ein pelagisches Modell ist in der Lage, die Primärproduktion eines Seegebietes zu berechnen. Ein direktes Ergebnis einer solchen Simulation ist u.a. die Menge organischen Materials, das den Meeresboden erreicht. Dieses Ergebnis kann genutzt werden, um die Prozesse im Sediment dieses Seegebietes zu beschreiben. Die berechnete Menge organischen Materials kann als Randwert im benthischen Modell genutzt werden, um dort die diagenetischen Prozesse zu simulieren. Die im Sediment remineralisierten Nährstoffe gelangen über aus dem Sediment in das Bodenwasser gerichtete Flüsse zurück in die Wassersäule und dienen dem Ökosystemmodell als unterer Randwert für diesen Parameter. Bei der Simulation von relativ flachen Meeresgebieten, beeinflußt der Rückfluß von gelösten Nährstoffen die Ergebnisse des pelagisches Modells, bei Tiefseegebieten dagegen ist die Rückkopplung der benthischen Flüsse auf die pelagischen Prozesse auf kurzen Zeitskalen relativ gering.

Soetaert et al. (2000) haben in ihrem Übersichtsartikel verschiedene Kopplungsansätze bzw. Parametrisierungen für den Boden in pelagischen Modellen, untersucht und dabei 5 Komplexitätslevel für die Kopplungen definiert:

- Level 0: Der Boden wird beim pelagischen Modell ignoriert z.B. bei Skogen et al. (1995).
- Level 1: Die Konzentrationen oder Flüsse prognostischer Größen am Boden des pelagischen Modells werden anhand von Meßwerten vorgeschrieben z.B. bei Mills et al. (1997).
- Level 2: Das am Boden ankommende partikuläre organische Material wird sofort in gelöste remineralisierte Nährstoffe umgewandelt z.B. bei Soetaert und Herman (1995).
- Level 3: Die Prozesse im Sediment werden über Bewegungsgleichungen beschrieben, dabei wird das Sediment als vertikal integriert betrachtet z.B. bei Six und Maier-Reimer (1996) oder Moll (1998).
- Level 4: Die Prozesse im Sediment sind vollständig mit den Prozessen in der Wassersäule gekoppelt. Die Beschreibung der Prozesse im Sediment erfolgt über Bewegungsgleichungen mit geringer vertikaler Auflösung und einer hohen Anzahl von Parametern z.B. bei Blackford (1997) oder mit einer hohen vertikalen Auflösung und einer häufig limitierten Anzahl der Reaktionen und Spezies z.B. bei Soetaert et al. (2001) oder Soetaert et al. (2000).

Folgt man dieser Aufteilung, so kann die in dieser Arbeit angestrebte Kopplung in Level 4 eingeordnet werden. Dabei liegt sowohl die vertikale Aufteilung des Sediments als auch die Anzahl der transportierten und reaktiven Substanzen deutlich über der von Soetaert et al. (2000) implementierten Version. Die Anzahl der reaktiven Substanzen und der parametrisierten Prozesse von Blackford (1997) mit dem ERSEM-Modell erreicht diese Arbeit zwar nicht, beim ERSEM Modell wird das Sediment jedoch mit nur drei Schichten (oxisch, suboxisch und anoxisch) aufgelöst. Die vertikale Auflösung von C. CANDI ist deutlich besser, so daß in der gekoppelten Modellvariante auch Konzentrationsprofile und zeitliche Verläufe einzelner Spezieskonzentrationen an einzelnen Stationen untersucht werden können.

## 9.1 Modellaufbau

Das dreidimensionale pelagische Ökosystemmodell ECOHAM (Moll, 1998) ist eine gute Basis, um die Modellkopplung durchzuführen und mit Hilfe der gekoppelten Modelle einerseits die Beschreibung der Dynamik in der Wassersäule im Gegensatz zur Originalversion zu verbessern und andererseits die Prozesse im Sediment zu beschreiben und zu quantifizieren. Der Vergleich des ECOHAM Modells mit dem in Norwegen entwickelten Ökosystemmodell NORWECOM (Skogen et al., 1995) hat sehr gute Übereinstimmungen bei der Quantifizierung der Primärproduktion in der Nordsee ergeben (Skogen und Moll 2000). Für das simulierte Meeresgebiet sind aufgrund der langjährigen Untersuchungen verschiedener Institute genügend Daten zur Belegung der Randwerte und der Validierung der Simulationsergebnisse verfügbar.

Um die jährliche Primärproduktion in der Nordsee zu quantifizieren, wurde ein von Radach und Moll (1993) entwickeltes eindimensionales Wassersäulenmodell mit einem dreidimensionalen Transportmodell von Pohlmann (1996) gekoppelt. Die prognostischen Größen des Ökosystemmodells sind Phytoplankton, benthischer Detritus und Phosphat. Die Beschränkung auf Phosphat als einzigen Nährstoff wird von Moll (1998) vor allem mit der Phosphatlimitierung in großen Bereichen der Nordsee begründet. Als Randwerte gehen die Strömungsverhältnisse, die Solarstrahlung, die Flußeinträge von Phosphat, die Trübung des Wassers und die herbivore Zooplanktonbiomasse in das Ökosystemmodell ein. In dem Modell wird die Primärproduktion des Phytoplanktons durch das Lichtangebot, die Menge des verfügbaren Nährstoffes Phosphat und die Menge an Zooplankton begrenzt. Eine vollständige Beschreibung der Prozesse und der Parametrisierungen des Ökosystemmodells ist in Moll (1995) zu finden.

Während die Beschreibung des Phosphatkreislaufes in dem Modell ECOHAM in der Wassersäule qualitativ sehr gut erfolgt, ist die Remineralisierung im Sediment relativ schlecht parametrisiert. Hier wird eine lineare Beziehung zwischen der Remineralisierungsrate (REM) und dem Detritusbestand (D) angenommen.

$$REM = r_D \cdot D \quad (9.1)$$

Durch die Kopplung der beiden Modelle ECOHAM und C. CANDI soll der Transfer zwischen Sediment und Wassersäule besser parametrisiert werden, und es sollen bessere Abschätzungen über die Remineralisierungsprozesse und die Rückführung von Nährstoffen in die Wassersäule gemacht werden. Ziel dieser Kopplung ist es, durch eine bessere Beschreibung der Prozesse im Sediment zu einer besseren Quantifizierung der Phosphat- und der Phytoplanktonkonzentrationen in der Wassersäule zu kommen. Hauptziel ist jedoch die großräumige Beschreibung der Prozesse im Sediment und die Quantifizierung der Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser.

## 9.2 Parametrisierung

Zur Simulation von Prozessen in der Nordsee wurde von Backhaus (1985) ein sphärisches Gitter eingeführt, bei dem die Gitterabstände in longitudinaler Richtung 20' und in meridionaler Richtung 12' betragen. An den Gittermittelpunkten liegen die maximal 19 vertikalen Rechenpunkte des Transportmodells (Pohlmann, 1996). In Abbildung 9.1 ist dieses Modellgitter, wie es für die im weiteren beschriebenen Simulationen verwendet wird, dargestellt. Die Punkte markieren die Modellpunkte, an denen die Differentialgleichungen der Modelle berechnet werden. Das Ökosystemmodell beschreibt nur die innere Nordsee zwischen 4°30'W und 9°20'W bzw. 61°25'N und 49°15'N, da hier die zur Verfügung stehenden gemessenen Chlorophyll-a Werte und Phosphatwerte eine Definition von Randwerten aus dem umliegenden Gebiet erlauben. Damit ergeben sich 1.158 der insgesamt 1.440 Oberflächenpunkte als Simulationsgebiet des Ökosystemmodells. Resultierend aus der Auflösung der Topographie (Abbildung 9.1) werden an insgesamt 17.997 feuchten Punkten die Zustandsgleichungen des Ökosystemmodells in jedem Zeitschritt berechnet. Wie anhand der Tiefenlinien in Abbildung 9.1 zu erkennen ist, steigt der Meeresboden von Norden nach Süden relativ gleichmäßig an. Ausnahmen hiervon bilden die Doggerbank (54°30'N, -2°00'W), die sich mit Tiefen um ca. 15 m deutlich hervorhebt, sowie die Norwegische Rinne, die mit einer Tiefe von ca. 710 m den tiefsten Punkt der Nordsee markiert. Die mittlere Tiefe der Nordsee beträgt ca. 80 m. Während der letzten Eiszeit vor ca. 15.000 Jahren lag das Gebiet der Nordsee oberhalb des Meerwasserspiegels. Viele der jetzigen Bodenformen entstammen noch dieser glazialen Eisbedeckung.

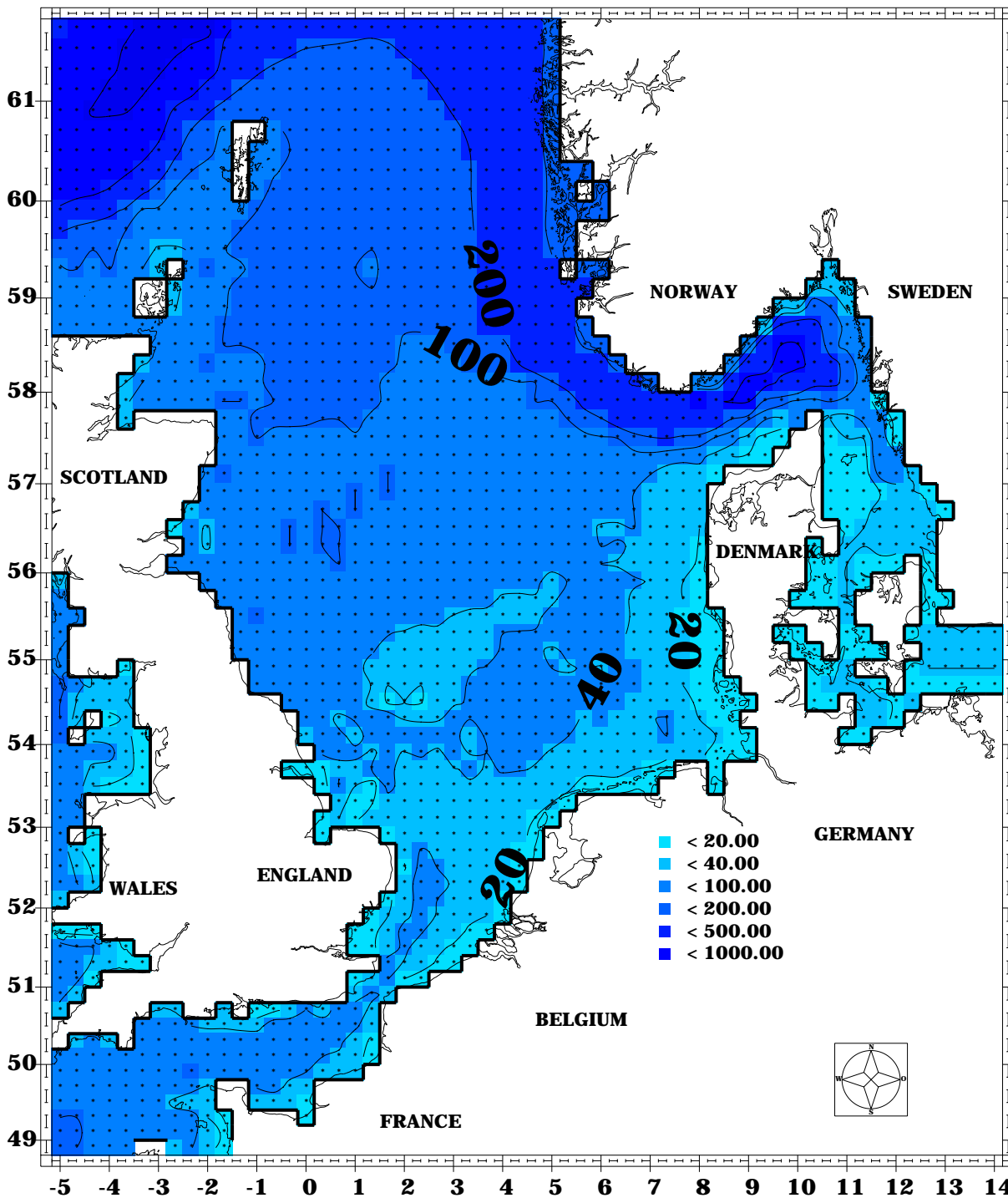


Abbildung 9.1: Topographie der Nordsee und die Rechenpunkte des Strömungsmodells von Pohlmann, (1996). Das Ökosystemmodell rechnet ebenfalls auf diesen Punkten, allerdings wird nur der innere Bereich der Nordsee zwischen  $-4^{\circ}30'W$  und  $9^{\circ}20'W$  bzw.  $61^{\circ}25'N$  und  $49^{\circ}15'N$  berücksichtigt.

Das benthische Modell 'liegt' unterhalb der Wassersäulen des Ökosystemmodells und unterteilt die obersten 12 Sedimentzentimeter in 55 Schichten. Damit ergeben sich für die Simulation des Sediments 63.690 Rechenpunkte. An der Oberfläche wurde eine feinere Auflösung gewählt, da sich dort die stärksten Reaktionen im Sediment ereignen und die größten Konzentrationsgradienten verursachen. Mit größerer Sedimenttiefe wird die Auflösung gröber. Eine an die Prozesse angepasste vertikale Auflösung wurde auch beim Wassersäulenmodell gewählt, um Rechenzeit zu sparen. In Tabelle 9.1 ist die vertikale Auflösung des Wassersäulenmodells und des Sedimentmodells für die gekoppelten Nordseesimulationen dargestellt.

Wasser	Wassertiefe [m]	Zellendicke [m]	kumulierte Schichtanzahl
	0-50	5	10
	50-60	10	11
	60-75	15	12
	75-100	25	13
	100-250	50	16
	250-350	100	17
	350-600	250	18
	600-1000	400	19
Sediment	Sedimenttiefe [cm]	Zellendicke [mm]	Zellendicke [mm]
	0-1.0	1.0	10
	1.0-2.5	1.5	20
	2.5-5.3	2.0	34
	5.3-7.3	2.5	42
	7.3-9.7	3.0	40
	9.7-12.2	5.0	55

Tabelle 9.1: Vertikale Auflösung der Wassersäule und des Sediments, mit den geringsten Schichtdicken im oberen Bereich, im dem generell die Reaktionen und damit auch die stärksten Gradienten auftreten.

Das Ökosystemmodell arbeitet mit einem Zeitschritt von 20 Minuten. Aufgrund der großen Anzahl von Gleichungen im Sedimentmodell (1.210.110 Differentialgleichungen und 764.280 thermodynamische Gleichungen) mußte der Zeitschritt dort auf einen Tag reduziert werden, um die Rechenzeit zu verkürzen. Der Fluß von Detritus aus der Wassersäule auf den Boden, der als Randwert das Sedimentmodell steuert, wird für jeden Tag aufsummiert. Trotz weitgehender Optimierung des FORTRAN Codes und der Beschränkung der Sedimentsimulation auf einen Zeitschritt von einem Tag werden für die gekoppelte Simulation eines Jahres auf einem Intel PIII Prozessor mit 450 MHz immer noch 6,5 Tage benötigt. Hiervon benötigt das Sedimentmodell ca. 6 Tage.

### 9.3 Modellkopplung

Der in der Wassersäule vorhandene Detritus, der sich in dem Modell ECOHAM aus totem Phyto- und Zooplankton zusammensetzt wird zu 20 Prozent direkt in der Wassersäule remineralisiert. Der restliche Anteil gelangt zum Boden und wird dort remineralisiert. Die Gesamtmenge des Detritus wird für die benthische Simulation in die drei unterschiedlich reaktiven Fraktionen des organischen Materials aufgeteilt: 40 Prozent extrem labil, 55 Prozent labil und 5 Prozent refraktär. Das bei der Remineralisierung im Sediment frei gesetzte Phosphat wird über einen Fluß aus dem Sediment, wieder der Wassersäule zugeführt. Die Phosphatkonzentration im Bodenwasser, die durch beide Modelle beeinflusst wird, bildet den oberen Randwert dieses Parameters im Sedimentmodell und den unteren Randwert im pelagischen Modell. Neben dem Fluß von organischem Material auf das Sediment und der Bodenwasserphosphatkonzentration können dem Sedimentmodell weitere wichtige Randwerte aus der Wassersäule zur Verfügung gestellt werden.

Die Nitrat- und Ammoniumkonzentration im Bodenwasser wird über eine Formulierung als Randwert vorgegeben, die, basierend auf der stoichiometrischen Zusammensetzung (A:B:C) des organischen Materials und dem Salzgehalt (S), als Indikator für den Anteil an Flußwasser an der spezifischen Position, berechnet wird. Da Nitrat und Ammonium im Ökosystemmodell nicht prognostisch verwendet werden, kann nicht auf die aktuellen Werte aus diesem Modell zugegriffen werden. Generell ist die Konzentration von  $\text{NO}_3$  und  $\text{TNH}_4$  im Verhältnis zur  $\text{TPO}_4$  Konzentration in Flüssen und den durch Flußeinträgen beeinflussten Gebieten deutlich höher als im offenen Meer. Formel 9.2

berücksichtigt diese Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse quantitativ, kann aber nur als grobe Näherung betrachtet werden.

$$[NO_3] = [TPO4] \cdot \left( \left( \frac{B}{C} \right) - \left( \left( \left( \frac{[S_{MAX}]}{[S]} \right) - 1 \right) \cdot 10 \right) + 1 \right) \quad (9.2)$$

$$[TNH4] = [TPO4] \cdot \left( \left( \left( \frac{[S_{MAX}]}{[S]} \right) - 1 \right) \cdot 10 \right) + 1$$

Der Salzgehalt und die Temperatur des Bodenwassers sowie der Druck werden von dem Nordsee-modell (Pohlmann, 1996) als Randwert für das Sedimentmodell an jedem Rechenpunkt zu jedem Zeitschritt bereitgestellt. Die Porosität des Nordseesediments wurde mit Hilfe von Daten aus dem 'suspended matter model' von Puls und Sündermann (1990) berechnet werden. Puls (pers. comm.) geht davon aus, daß sich mit Hilfe der prozentualen Anteile der Sedimentfraktion, die kleiner als 20 µm ( $c_{20\mu m}$ ) ist, die Oberflächenporosität ( $\rho_0$ ) mit Hilfe der empirischen Formel 9.3 berechnen läßt. Vergleiche mit Meßwerten von Lohse (1996) haben allerdings gezeigt, daß sich die von ihm gemessenen Porositäten besser mit einem Wert von 0.9 wiedergeben lassen als mit dem Wert von 1.3 von Puls in Formel 9.3 wiedergeben lassen. Dieser Ansatz wurde zur Berechnung der Oberflächenporosität angewendet. Die Porositätswerte in 12 cm Sedimenttiefe ( $\rho_{00}$ ) wurden unter Zuhilfenahme der Meßwerte von Lohse (1996) auf einen Wert festgeschrieben, der 15 Prozent kleiner ist als der Oberflächenwert (Formel 9.3).

$$\rho_{dry} = 0.56 + 1.3 \cdot e^{-(c_{20\mu m} \cdot 0.065)}$$

$$\rho_0 = 1 - \rho_{dry} / \rho_{grain} \quad \text{mit } \rho_{grain} = 2.65 \frac{g}{cm^3} \quad (9.3)$$

$$\rho_{00} = \rho_0 \cdot 0.85$$

Die Werte für die Feststoffadvektionsgeschwindigkeit ( $w$ ) am unteren Modellrand (Formel 9.4) wurden mit Hilfe der empirischen Formel von Middelburg et al. (1997) in Abhängigkeit von der Wassertiefe ( $Z$ ) belegt.

$$w = 3.3 \cdot 10^{(-0.875 - 0.000435 \cdot Z)} \quad (9.4)$$

Der Oberflächenwert des Bioturbationskoeffizienten ( $D_{B0}$ ) (Formel 9.5) wurde mit Hilfe der empirischen Formel von Boudreau (1994) aus der Feststoffadvektionsgeschwindigkeit berechnet.

$$D_{B0} = 15.7 \cdot w^{0.69} \quad (9.5)$$

Eine Überprüfung der Feststoffadvektionsgeschwindigkeiten am unteren Modellrand mit Hilfe gemessener Daten von de Haas (1997) hat gezeigt, daß diese Formel die Meßwerte nicht gut repräsentiert, aber der Vorgabe eines konstanten Wertes für die gesamte Nordsee vorzuziehen ist. Gleiches gilt für die Belegung des Bioturbationskoeffizienten, der nur indirekt von der Wassertiefe abhängt. Middelburg (pers. comm.) favorisiert eine Abhängigkeit vom Fluß von organischem Material auf das Sediment, sieht aber aufgrund fehlender Meßwerte keine Möglichkeit zur Formulierung einer entsprechenden Gleichung. An dieser Stelle sind sicherlich noch Verbesserungen in der Beschreibung der Randwerte möglich.

Die Belegung der physikalischen Sedimenteigenschaften und der geochemischen Anfangs- und Randwerte, die das Ökosystemmodell bzw. die Modelle von Puls und Sündermann (1990) und Pohlmann (1996) nicht liefern, kann aufgrund der großen Anzahl räumlich und zeitlich benötigter Randwerte nicht aus direkten Messungen vorgegeben werden. Bei einigen Parametern (z.B.  $O_2$ ,  $Mn(IV)$ ,  $Fe(III)$  im Bodenwasser bzw. in der obersten Sedimentschicht) mußten daher mittlere

Werte aus der Literatur übernommen werden. Hier war vor allem die Arbeit von Lohse (1996) hilfreich. Diese Anfangs- und Randwerte sind in Tabelle 9.2 zusammengefaßt.

Parameter	Wert
Tiefe, in der der Bioturbationskoeffizient ( $D_B$ ) kleiner wird $X_2$ [cm]	8.0
Tiefe, in der der Bioturbationskoeffizient ( $D_B$ ) null ist [cm]	10.0
Porositätsabschwächungskoeffizient $\beta$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.1
Bioirrigationskoeffizient	0.0
Kinetische Konstante des Abbaus des organischen Materials #0 ( $k_{G\#0}$ ) [ $\text{a}^{-1}$ ]	30.0
Kinetische Konstante des Abbaus des organischen Materials #1 ( $k_{G\#1}$ ) [ $\text{a}^{-1}$ ]	0.2
Kinetische Konstante des Abbaus des organischen Materials #2 ( $k_{G\#2}$ ) [ $\text{a}^{-1}$ ]	$5 \cdot 10^{-4}$
Bodenwasser Konzentration von $\text{O}_2$ [mmol/l]	$275 \cdot 10^{-3}$
Bodenwasser Konzentration von $\text{NO}_3^-$ [mmol/l]	$10 \cdot 10^{-3}$
Bodenwasser Konzentration von $\text{NH}_4^+$ [mmol/l]	0.0
Sediment Konzentration von Mn(IV) [%wt]	0.10
Sediment Konzentration von Fe(III) [%wt]	0.80
Bodenwasser Konzentration von $\text{TCO}_2$ [mmol/l]	2.2
Bodenwasser pH-Wert	$\approx 8.1$
C:N:P	106:16:1

Tabelle 9.2: Parameter, die bei den Simulationen der Nordsee aufgrund fehlender flächendeckender und zeitlich hochauflösender Daten, für das komplette Simulationsgebiet konstant vorgeschrieben wurden. Die Randwerte der Konzentrationen der gelösten Stoffe beziehen sich auf das Bodenwasser und die der partikulären Stoffe auf die oberste Sedimentschicht. Die Mangan(IV)- und Eisen(III)- Konzentrationen sind Mittelwerte, die aus Einzelmessungen von Kersten und Klatt (1988) bestimmt wurden.

Für die Vergleichbarkeit der Simulationen des gekoppelten Modells mit dem originalen ECOHAM Modell (Moll, 1995) wurde das Jahr 1986 simuliert. Dieses Jahr wurde von Moll in seiner Dissertation und weiteren Publikationen ausführlich behandelt und bietet sich daher für den Vergleich der Konzentrationen von Phosphat und Chlorophyll-a in der Wassersäule an. Um die Simulation im Sediment auf die Anfangsbedingung am 1. Januar einzustellen, wurde das Jahr 1986 zyklisch acht mal simuliert, bevor die Ergebnisse verwendet wurden. Nach diesen acht Jahren konnten keine weiteren signifikanten Änderungen mehr festgestellt werden, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Anfangswerte im dynamischen Gleichgewicht mit dem Simulationsergebnis stehen. Diese für benthische Prozesse relativ kurze Zeitspanne ist zum einen durch den hohen Umsatz in der Nordsee begründet und zum anderen dadurch, daß nur die bioturbierete Schicht (10 cm) und nur zwei Zellen nicht bioturbierter Schicht simuliert wurden. Des weiteren wurde basierend auf dem mittleren jährlichen Fluß von organischem Material auf das Sediment in jeder Zelle, mit Hilfe des vorgeschalteten benthischen *steady state* Modells ein mittlerer geochemischer Zustand für die gesamte Nordsee berechnet. Nur so konnte eine relativ kurze Einschwingzeit der Modelle realisiert werden.

In Abbildung 9.2 ist das Wechselwirkungsdiagramm des Phosphatkreislaufes der gekoppelten Modelle ECOHAM (oben) und C. CANDI (unten) dargestellt. Es umfaßt die Parametrisierungen für die Primärproduktion und die Remineralisation in der Wassersäule (Abbildung 9.2 oben) und im Boden (Abbildung 9.2 unten). In diesem Wechselwirkungsdiagramm sind drei mögliche Prozesspfade für Phosphat zu erkennen. Die drei Pfade unterscheiden sich vor allem durch die unterschiedlichen Zeitskalen, auf denen die Remineralisierung erfolgt. Ausgehend vom Phytoplankton (oben links) ergibt sich der erste Pfad mit einer Zeitskala von Minuten bis Stunden über die direkte Freisetzung des Phytoplanktons von gelöstem Phosphat. Dieses Phosphat kann nach Hydrolyse in der Wassersäule direkt wieder vom Phytoplankton aufgenommen werden.



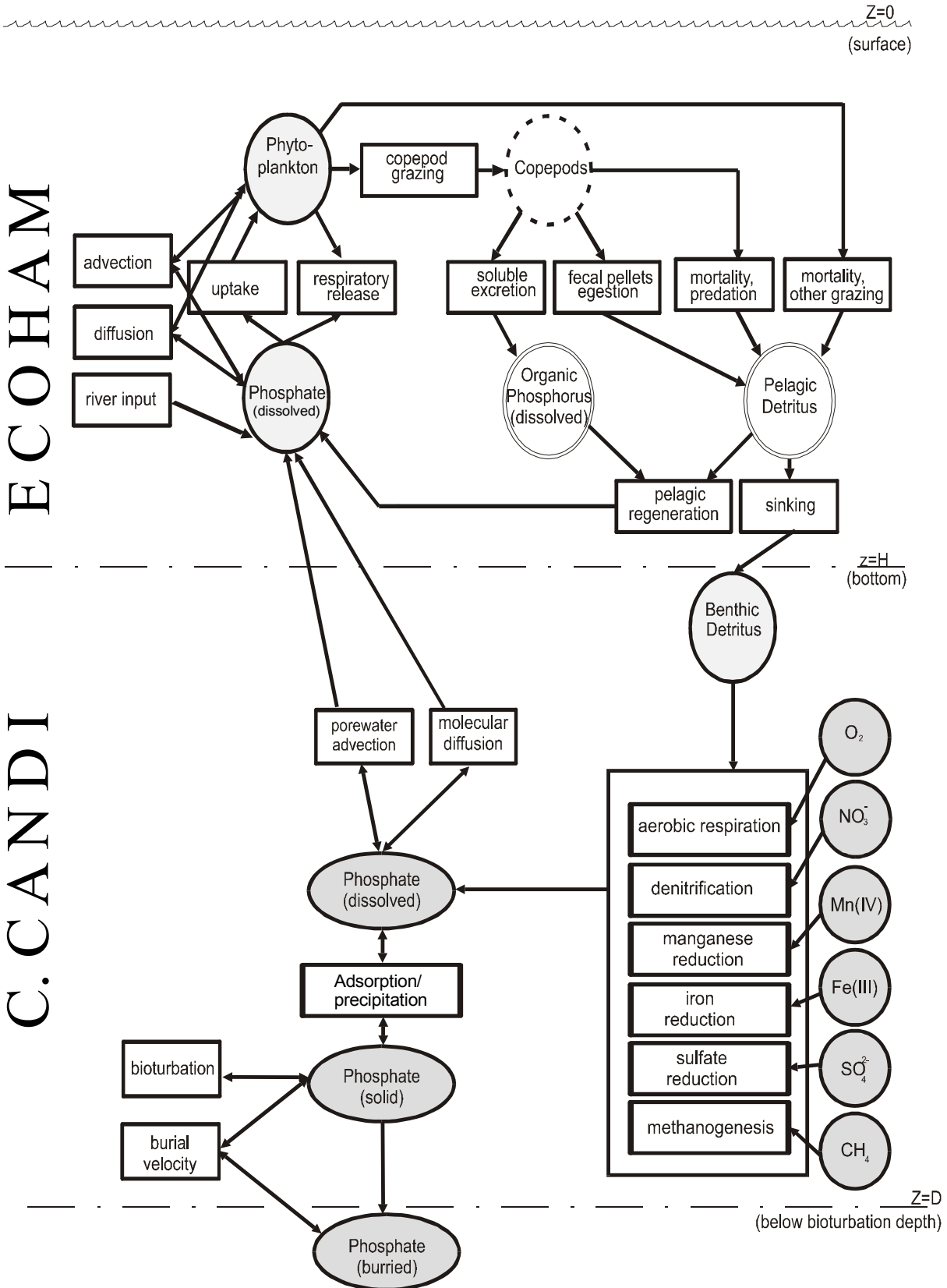


Abbildung 9.2: Wechselwirkungsdiagramm für Phosphor in der Wassersäule (ECO HAM) und im Sediment (C. CANDI) zur Darstellung des Transports und der Stoffumlagerungen in den gekoppelten Modellen. Unterschieden werden Zustandsvariablen (Kreise), diagnostische Variablen (gestrichelte Kreise) und indirekte Variablen (doppelte Kreise) sowie Prozesse (Rechtecke).

Der zweite und dritte Pfad wird durch Absterben von Phytoplankton, durch normale Sterblichkeit und vor allem durch Fraß von Zooplankton (*copepodes*) eingeleitet. Das gefressene Phytoplankton wird in drei Teilbeträge aufgespaltet:

- Ein Teil wird als lösliche Substanz ausgeschieden (*soluble excretion*).
- Ein Teil wird vom Zooplankton als Kotballen ausgeschieden und dem pelagischen Detrituspool zugeführt (*fecal pellets egestion*).
- Ein Teil trägt zum Wachstum des Zooplanktons bei und wird über den Umweg der Zooplanktonmortalität dem pelagischen Detrituspool zugeführt (*mortality predation*).

Beim pelagischen Detrituspool entscheidet sich, ob das organische Material in der Wassersäule (*pelagic regeneration*) oder im Sediment (*benthic detritus*) remineralisiert wird. Über einen Fluß zwischen Sediment und Bodenwasser gelangt das im Porenwasser gelöste Phosphat wieder in die Wassersäule. Die Dauer der pelagischen Remineralisierung liegt bei mehreren Tagen, die der benthischen bei Wochen bis Monate/Jahre. Die Remineralisierung erzeugt in beiden Fällen gelöstes Phosphat in der Wassersäule. Der benthische Detritus wird im Sediment über die Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat, Mangan(IV), Eisen(III), Sulfat oder durch Methanogenese remineralisiert und das frei gesetzte Phosphat in das Porenwasser abgegeben (siehe Abbildung 9.2). Über molekulare Diffusion und Advektion wird der größte Teil wieder an die Sediment-Wasser-Grenzfläche und in die Wassersäule transportiert. Ein kleiner Teil wird unterhalb der bioturbierten Schicht im Sediment begraben.

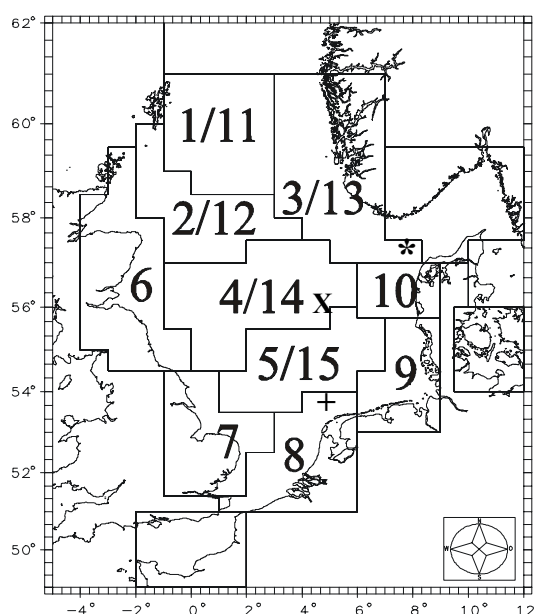
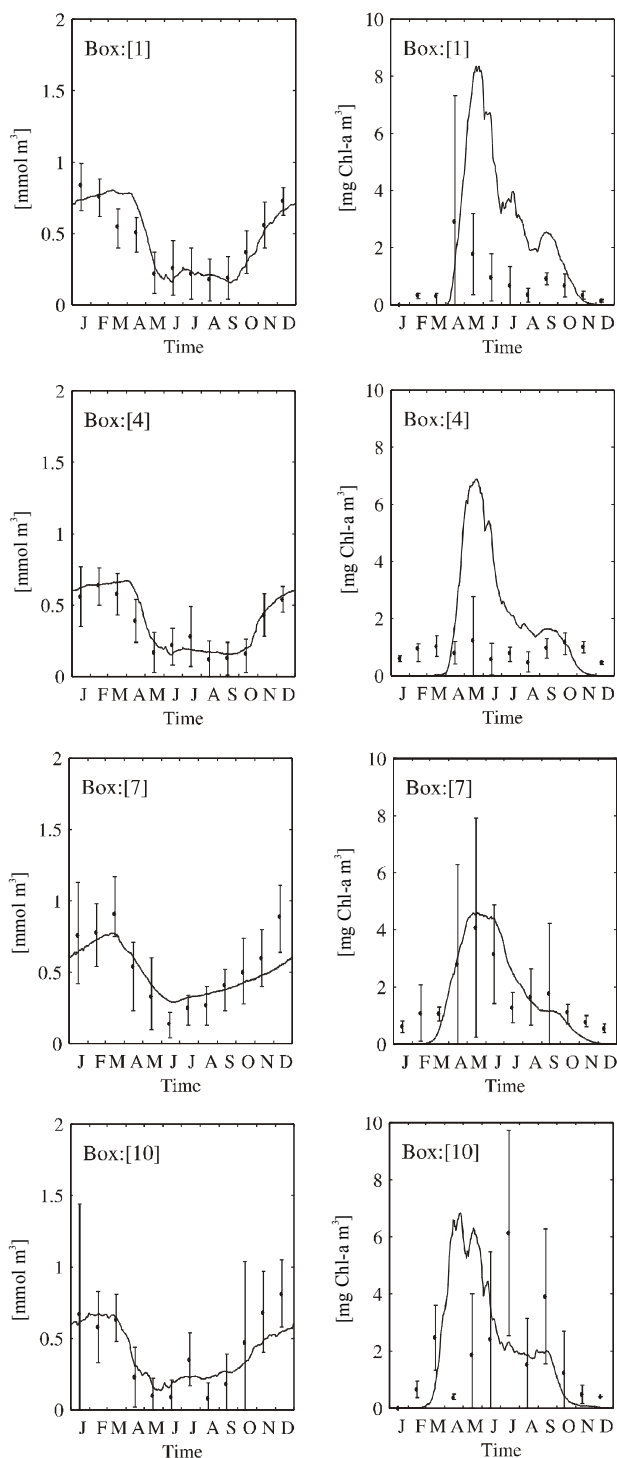
#### 9.4 Ergebnisse der gekoppelten Simulation in der Wassersäule

Die Verifizierung der Ergebnisse des originalen Modells ECOHAM für die Wassersäule, wurde von Moll (1995) anhand von Daten aus der ECOMOD Datenbank (Radach et al., 1995a; Radach et al., 1995b) durchgeführt. Auch die Ergebnisse des gekoppelten Modells wurden anhand von Daten aus der ECOMOD Datenbank validiert. Dazu wurden aus dieser Datenbank 128.457 Meßwerte der Phosphat- und 76.286 Meßwerte der Chlorophyll-a-Konzentrationen in der Wassersäule der Jahre 1960 bis 1994 zu Monatsmitteln in ICES-Boxen zusammengefaßt. Diese 10 Oberflächenboxen (0-30m) und die 5 Tiefenboxen (30m-Boden) der zentralen Nordsee stellen eine von der *ICES study group* im Jahr 1977 vorgenommene möglichst homogene Aufteilung der Nordsee unter Berücksichtigung von hydrographischen, chemischen und fischereibiologischen Gesichtspunkten dar.

In Abbildung 9.3 ist rechts die Aufteilung der Nordsee in diese Boxen dargestellt. Links sind die gemessenen und die mit dem gekoppelten Modell berechneten Konzentrationen von Phosphat und Chlorophyll-a in der Wassersäule der Boxen 1 (nördliche Nordsee), 4 (zentrale Nordsee), 7 (südwestliche Nordsee) und 10 (östliche Nordsee, Oberfläche) im Vergleich dargestellt. Bei den Meßwerten sind jeweils der Monatsmittelwert sowie die 17 % und 83 % Quantilwerte als Fehlerbalken dargestellt. Bei den hier dargestellten simulierten Kurven wurden die mittleren Konzentrationen der jeweiligen Oberflächenboxen über die obersten 30m der Wassersäule berechnet. Weiterhin sind in Abbildung 9.3 die drei Positionen dargestellt, an denen Slomp et al. (1997) Daten erhoben haben und die in Kapitel 9.5 für die Modellvalidierung verwendet wurden. Mit Hilfe der gemessenen Sauerstoff- und Nitratkonzentrationen wird eine Verifizierung der simulierten Prozesse im Sediment durchgeführt.

TPO<sub>4</sub>

Chl-a



+: Frisian Front (53°42'N; 04°32'E)

\*: Skagerrak W. (57°26'N; 07°37'E)

X: Central North Sea (56°00'N; 04°38'E)

Abbildung 9.3: Rechts: ICES-Boxen: Aufteilung der Nordsee in möglichst homogene Gebiete unter Berücksichtigung von hydrographischen, chemischen und fischereibiologischen Gesichtspunkten. Zwei Zahlen in einer Box bedeuten, daß diese in eine Oberflächenbox (0m-30m) und eine Bodenbox (30m-Boden) aufgeteilt wurde. Zusätzlich wurden die Stationen, an denen Sauerstoff- und Nitratmesswerte von Slomp et al. (1997) im Sediment vorliegen (dargestellt in Abbildung 9.4 und 9.5) markiert. Links: Vergleich zwischen modellierten und gemessenen Phosphat- [ $\text{mmol m}^{-3}$ ] und Chlorophyll-a [ $\text{mg Chl-a m}^{-3}$ ] Konzentrationen in der Wassersäule der ICES-Boxen 1, 4, 7 und 10.

Die saisonale Dynamik des Phytoplanktonwachstums wird vor allem durch das Licht- und Wärmeangebot sowie durch den zur Verfügung stehenden Nährstoff beeinflusst. Über ein Jahr betrachtet

ergibt sich generell folgende Dynamik in der Wassersäule, die sich in den Konzentrationskurven von Phosphat und Chlorophyll-a widerspiegelt.

- Winter: Durch die geringe Lichteinstrahlung überwiegt die Remineralisierung gegenüber dem Wachstum von Phytoplankton. Als Folge steigt die Phosphatkonzentration in der Wassersäule durch Remineralisierungsprozesse im Boden und durch vertikalen Austausch. Es sind nur sehr geringe Chlorophyll-a Konzentrationen in der Wassersäule vorhanden.
- Frühjahr: Die stärkere Lichteinstrahlung sorgt für starkes Phytoplanktonwachstum, insbesondere gefördert durch die hohen Phosphatkonzentrationen. Weder Licht- noch Nährstoffmangel begrenzen das Wachstum. Als Folge ergibt sich ein exponentieller Anstieg der Chlorophyll-a Konzentration und ein starker Verbrauch von Phosphat. Desweiteren baut sich eine Sprungschicht in weiten Teilen der Nordsee auf, die einen Wasseraustausch aus tieferen Schichten erschwert.
- Sommer: Der Nährstoff in der oberen Wassersäule wird knapp, da sich die Sprungschicht in weiten Teilen der Nordsee aufgebaut hat und den Austausch mit tieferen Schichten effektiv unterbindet (Pohlmann, 1996). Die Menge an Zooplankton nimmt aufgrund des hohen Nahrungsangebotes zu. Große Mengen von abgestorbenem Phytoplankton sinken aus der oberen Wassersäule unter die Sprungschicht. Das Phytoplanktonwachstum stagniert, so daß die Konzentration von Chlorophyll-a wieder sinkt.
- Herbst: Das in der Wassersäule remineralisierte Phosphat der Phytoplanktonblüte des Frühjahres sowie Herbststürme, die Phosphat aus tieferen Wasserschichten an die Oberfläche bringen, sorgen in einigen Teilen der Nordsee für eine zweite Phytoplanktonblüte. Aufgrund des abnehmenden Lichtangebotes und des starken Freßdrucks ist diese Blüte aber weniger stark ausgeprägt.

Wie in Abbildung 9.3 zu erkennen ist, konnte der saisonale Verlauf der Phosphatkonzentration in der Wassersäule mit dem gekoppelten Modell in allen Bereichen der Nordsee sehr gut wiedergegeben werden. Die simulierten Phosphatkonzentrationen liegen in den meisten Monaten innerhalb der Schwankungsbreite der Messungen, die generelle Tendenz konnte überall wiedergegeben werden. Mit Hilfe des gekoppelten Modells konnte vor allem der zeitliche Verlauf dieser Konzentration in der Wassersäule gegenüber der alten Parametrisierung verbessert werden. Es werden die durch die Prozesse im Sediment bedingten unterschiedlichen Zeitskalen berücksichtigt, die einen direkten Einfluß des Sediments verursachen. Bei den Simulationen von Moll (1995) konnte insbesondere der Anstieg der Phosphatkonzentration bis März, der durch die gemessenen Daten, vor allem in Box 7 bestätigt wird, nicht vom Modell wiedergegeben werden. Die alte Parametrisierung verursacht eine zu schnelle Remineralisierung im Herbst.

Bei der Konzentration von Chlorophyll-a spielen mehrere Prozesse eine Rolle. Hier war die Modellkopplung nicht so effektiv wie beim Phosphat. Zwar konnten in einigen Boxen die gemessenen Chlorophyll-a Werte verbessert reproduziert werden, in anderen Boxen ist das Ergebnis bei diesem Parameter leider schlechter geworden. Auffällig ist im direkten Vergleich der Simulationen, daß der maximale Wert der Chlorophyll-a Konzentration im gekoppelten Modell während der Frühjahresblüte in den Boxen 1 und 4 deutlich gestiegen ist. Dies ist um so erstaunlicher, als gerade bei diesen Boxen der Einfluß des Sediments aufgrund der größeren Wassertiefe nicht so bedeutend sein sollte. Die langsamere Remineralisierung im Sediment hat offenbar zur Folge, daß weniger Phosphat während des Winters die Nordsee Richtung Nordatlantik verläßt und das daher der Frühjahresblüte mehr Phosphat aus dem Sediment zur Verfügung steht. In Box 4 überschätzen beide Modelle die Meßwerte deutlich. Allerdings geht aus der Auswertung der jährlichen Primärproduktionsdaten, die vom Modell ECOHAM berechnet wurden (Skogen und Moll, 2000) hervor, daß es sich bei dem hier simulierten Jahr 1986 um ein Jahr mit einer außergewöhnlich starker Chlorophyll-a Entwicklung gehandelt hat. Im Gegensatz zu den extrem hohen simulierten Werten in Box 4 ist die Konzentration an Chlorophyll-a in der flachen Box 7 beim gekoppelten Ansatz geringer als bei der ursprünglichen Formulierung. Dieses Ergebnis wird auch durch die gemessenen Daten bestätigt. Hier zeigt

sich ein positiver Einfluß der neuen Parametrisierung der Remineralisierung im Sediment. Eine prognostische Beschreibung des Zooplanktons im Ökosystemmodell könnte die Simulation der Chlorophyll-a Konzentration in der Wassersäule verbessern.

### 9.5 Vergleich der benthischen Simulation mit Meßwerten

Die Simulation der benthischen Prozesse in der Nordsee wird im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der gemessenen Sauerstoff- und Nitrateindringtiefen von Slomp et al. (1997) an drei Stationen (Abbildung 9.3) überprüft. In Abbildung 9.4 ist der saisonale Verlauf der Sauerstoff- und in Abbildung 9.5 ist der saisonale Verlauf der Nitratkonzentration im Sediment an den Stationen in der zentralen Nordsee, an der Frisischen Front und im westlichen Skagerrak dargestellt. Zum Vergleich wurden die gemessenen Eindringtiefen an diesen Stationen eingetragen. Die Stationen wurden ausgewählt, weil hier jeweils ein Winterwert (Februar 1992) und ein Sommerwert (August 1991) vorlagen. Bei den Meßwerten handelt es sich um *ex-situ* Werte. Die Sauerstoffprofile wurden mit Hilfe von Mikrosonden aufgezeichnet und die Nitratwerte durch Zentrifugieren des Porenwassers und anschließender Autoanalyserdetektion gewonnen. Bei den Sauerstoffkonzentrationen ist aufgrund der geringen Wassertiefe keine große Verfälschung der *ex-situ* Messungen im Vergleich zu *in situ* Messungen zu erwarten.

Bei den Simulationen erfolgte keine Anpassung der Modellergebnisse an die speziellen Stationen. Die Variation der unbekanntenen Modellgrößen, wie z.B. der Aufteilung des organischen Materials in die drei Fraktionen und deren Reaktivität erfolgten anhand des Vergleichs der simulierten und gemessenen Wassersäulenkonzentrationen von Phosphat und Chlorophyll-a (Abbildung 9.3). Dennoch konnten die gemessenen Eindringtiefen (Punkte in den Abbildungen 9.4 und 9.5) von Sauerstoff und Nitrat an den dargestellten Stationen mit dem gekoppelten Modell sehr gut wiedergegeben werden. Sowohl die zeitlichen Veränderungen der Eindringtiefen zwischen Winter und Sommer, als auch die absoluten Werte wurden an diesen Stationen gut reproduziert.

Die Meßwerte und die simulierten Konzentrationsverteilungen im Sediment spiegeln die saisonalen Aktivitäten in der Wassersäule wider. Mit dem Anstieg der Chlorophyll-a Konzentration in der Wassersäule im April steigt auch der Fluß von organischem Material auf das Sediment. Als Folge verringern sich die Eindringtiefen von Sauerstoff und Nitrat im Sediment an allen Stationen. Innerhalb von einer Woche reduziert sich die Sauerstoffeindringtiefe z.B. in der südlichen Nordsee (Frisian Front) von 2.5 cm auf 1 cm. Gleichzeitig, allerdings langsamer, reduziert sich die Nitrateindringtiefe von 5.5 cm Ende März auf 1.5 cm im Mai. Diese generelle Tendenz ist auch in den gemessenen Daten zu erkennen. An allen Stationen ist die Eindringtiefe im August deutlich geringer als im Februar. Betrachtet man die modellierte 1 mmol/l Linie als untere Nachweisgrenze für gemessenen Sauerstoff, so zeigt sich, daß die simulierte Sauerstoffeindringtiefe maximal 0.8 cm von der gemessenen abweicht und daß die Änderung der Eindringtiefe zwischen Februar und August an allen Stationen exakt reproduziert werden konnte. An der Station in der zentralen Nordsee liegt die Änderung der Sauerstoffeindringtiefe bei 0.8 cm, in der südwestlichen Nordsee bei 1.4 cm und in der östlichen Nordsee bei 0.2 cm. Auch bei der in Abbildung 9.5 dargestellten Nitratkonzentration ist sowohl in den Meßwerten als auch in den Simulationen eine starke Abnahme im Frühjahr zu erkennen.

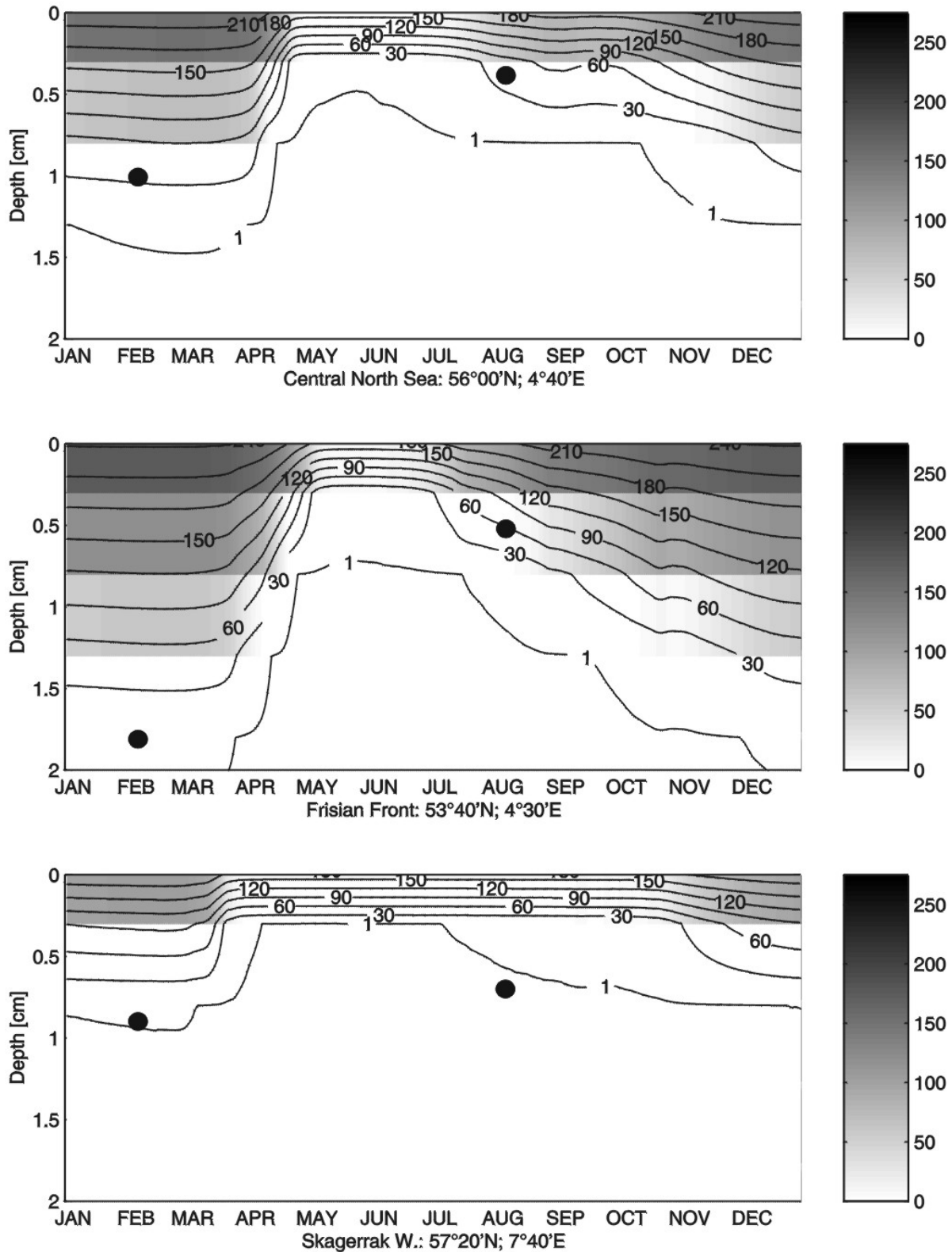


Abbildung 9.4: Saisonale Sauerstoffkonzentrationsverteilung im Sediment in mmol/l an drei Stationen in der zentralen, südlichen und westlichen Nordsee. Die Punkte repräsentieren an diesen Stationen gemessene Sauerstoff Eindringtiefen von Slomp et al. (1997) im August 1991 und Februar 1992. Die geographische Lage der Stationen ist in Abbildung 9.3 dargestellt.

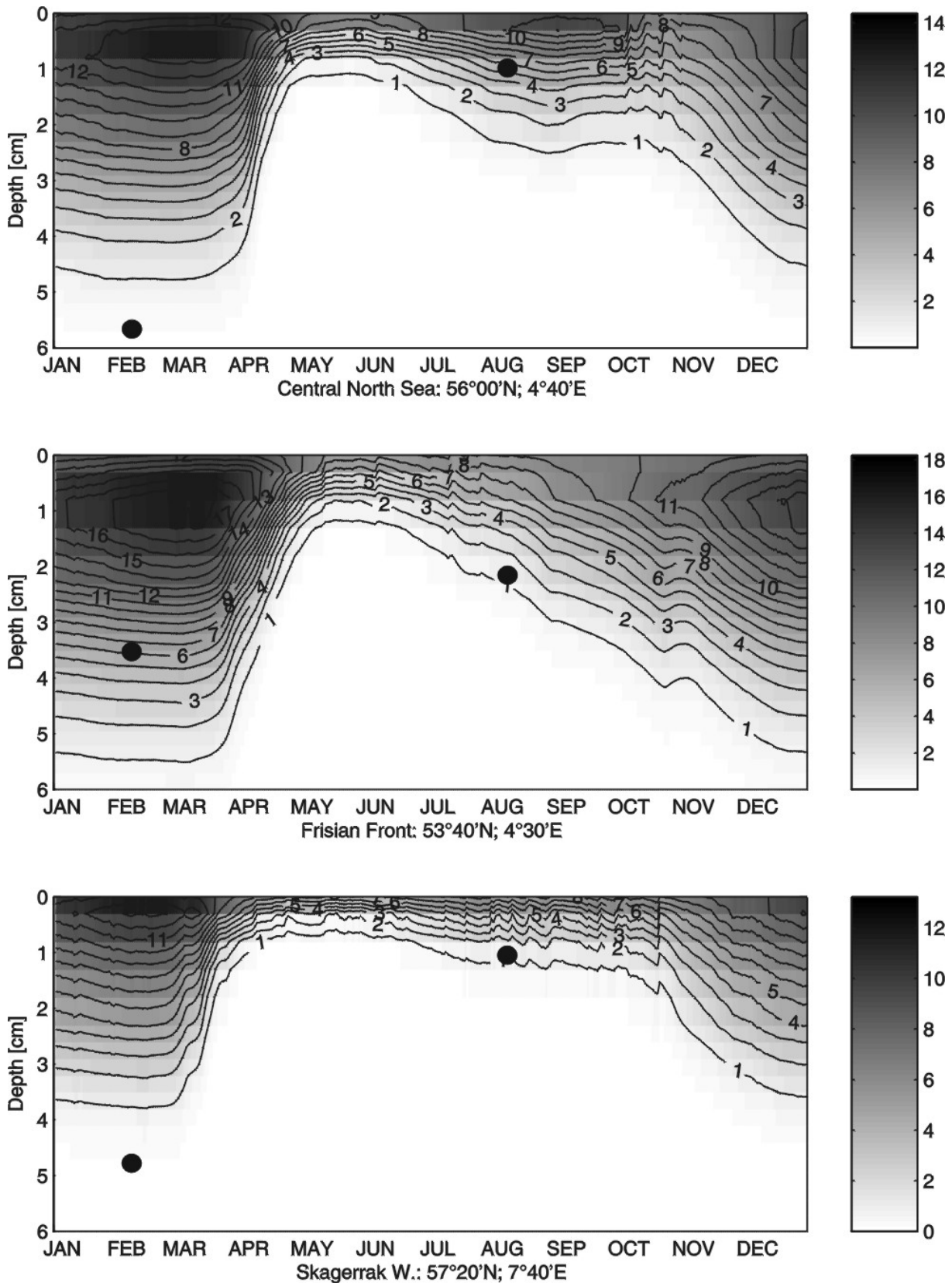


Abbildung 9.5: Saisonale Nitratkonzentrationsverteilung im Sediment in mmol/l an drei Stationen in der zentralen, südlichen und westlichen Nordsee. Die Punkte repräsentieren an diesen Stationen gemessene Nitrateindringtiefen von Slomp et al. (1997) im August 1991 und Februar 1992. Die geographische Lage der Stationen ist in Abbildung 9.3 dargestellt.

Es konnten nicht überall die Meßwerte in der hohen Qualität wie an den gezeigten Stationen wiedergegeben werden. Slomp et al. (1997) haben für den Februar an einer Station, die ca. 40' südlich des dargestellten Konzentrationsverlaufes der Station Skagerrak W. liegt, Sauerstoffeindringtiefen

von ca. 15 cm gemessen. Derartig hohe Werte konnten mit dem Modell an keiner Stelle in der Nordsee simuliert werden. Diese Station stellt allerdings eine Ausnahme bei den Meßwerten dar.

### 9.6 Ergebnisse der dreidimensionalen benthischen Simulation

Der Vergleich des an der Oberfläche (0 m-5 m) vorhandenen Phytoplanktons (Moll, 1995) mit dem am Boden abgelagerten Phytodetritus (Abbildung 9.6) zeigt, daß die Prozesse im Sediment zeitlich von denen an der direkten Oberfläche entkoppelt sind. Die Phytoplanktonblüte an der Oberfläche breitet sich von Süden und Osten in Richtung Nordwest in die zentrale Nordsee aus (Moll, 1995). Die Bereiche, in denen die maximale Remineralisierung im Boden stattfindet, breitet sich dagegen von Westen in die zentrale Nordsee aus. Im März sind maximale Phytoplanktonkonzentrationen an den südöstlichen Küsten der Nordsee zwischen Kanal und Skagerrak zu erkennen. Dagegen wird das abgestorbene Material, das den Boden erreicht im März vorwiegend in einem schmalen Streifen an der Küste Dänemarks und Norwegens remineralisiert. Im April verlagert sich die Zone, in der die Phytoplanktonkonzentration an der Oberfläche hohe Werte hat, an der englischen Küste nach Norden. Auch in der südlichen zentralen Nordsee sind hohe Phytoplanktonkonzentrationen vorhanden. Das Maximum der Remineralisierungsraten im Sediment ist (Abbildung 9.6) im April noch auf den Nordosten konzentriert. Zwar wird das meiste Phytoplankton in den obersten Metern der Wassersäule gebildet und mit den dort vorherrschenden Strömungen transportiert, allerdings wird auch durch großräumige Turbulenz an der Oberfläche gebildetes Phytoplankton vertikal in tiefere Wasserschichten transportiert und mit den dort vorherrschenden Strömungen horizontal transportiert. Der Vergleich der Konzentrationsverteilungen von Phytoplankton an der Oberfläche mit den Remineralisierungsraten zeigt, daß der Zeitunterschied zwischen Bildung an der Oberfläche und der Remineralisierung im Sediment in der südlichen Nordsee ca. einen Monat beträgt. Dieser Zeitunterschied ist für die Entkoppelung der Prozesse verantwortlich, da die großräumige Strömung zwischenzeitlich für eine Umverteilung des Phytoplanktons sorgt. Die Umverteilung hat weiterhin zur Folge, daß das vor der Küste Englands gebildete Phytoplankton vorwiegend vor der Küste Belgiens und Hollands remineralisiert wird. Dieser Effekt würde sich noch verstärken, wenn die Prozessbeschreibung des Detritus im ECOHAM verbessert würde. Die Parametrisierung im Modell sieht vor, daß das abgestorbene Phytoplankton in der Modellzelle, in der es gestorben ist, das Sediment erreicht. Detritus wird im Gegensatz zum Phytoplankton im Wasser nicht transportiert. Das ECOHAM Modell kann an dieser Stelle erweitert werden, um Modellartefakte zu reduzieren.

Als Folge des Transportes von Phosphat und Phytoplankton in der Wassersäule und der starken Phosphateinträge durch die Flüsse Rhein, Weser und Elbe, betragen die vertikal integrierten Abbauraten von organischem Material im Sediment in der südlichen Nordsee schon im März/April zwischen 100 und 900  $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ . Diese in Abbildung 9.6 dargestellten Abbauraten wurden mit Hilfe der Formel 9.6 berechnet, wobei  $k_{i,j}$  für die Geschwindigkeitskonstanten des Abbaus von organischem Material in den drei modellierten Fraktionen  $G_{i,j}$  in jeder Sedimentschicht (j) steht (siehe auch Kapitel 3.4.2).

$$R_G = -\frac{d[G]}{dt} = \sum_{j=1}^{55} \left( \sum_{i=1}^3 k_{i,j} \cdot [G_{i,j}] \right) \quad (9.6)$$



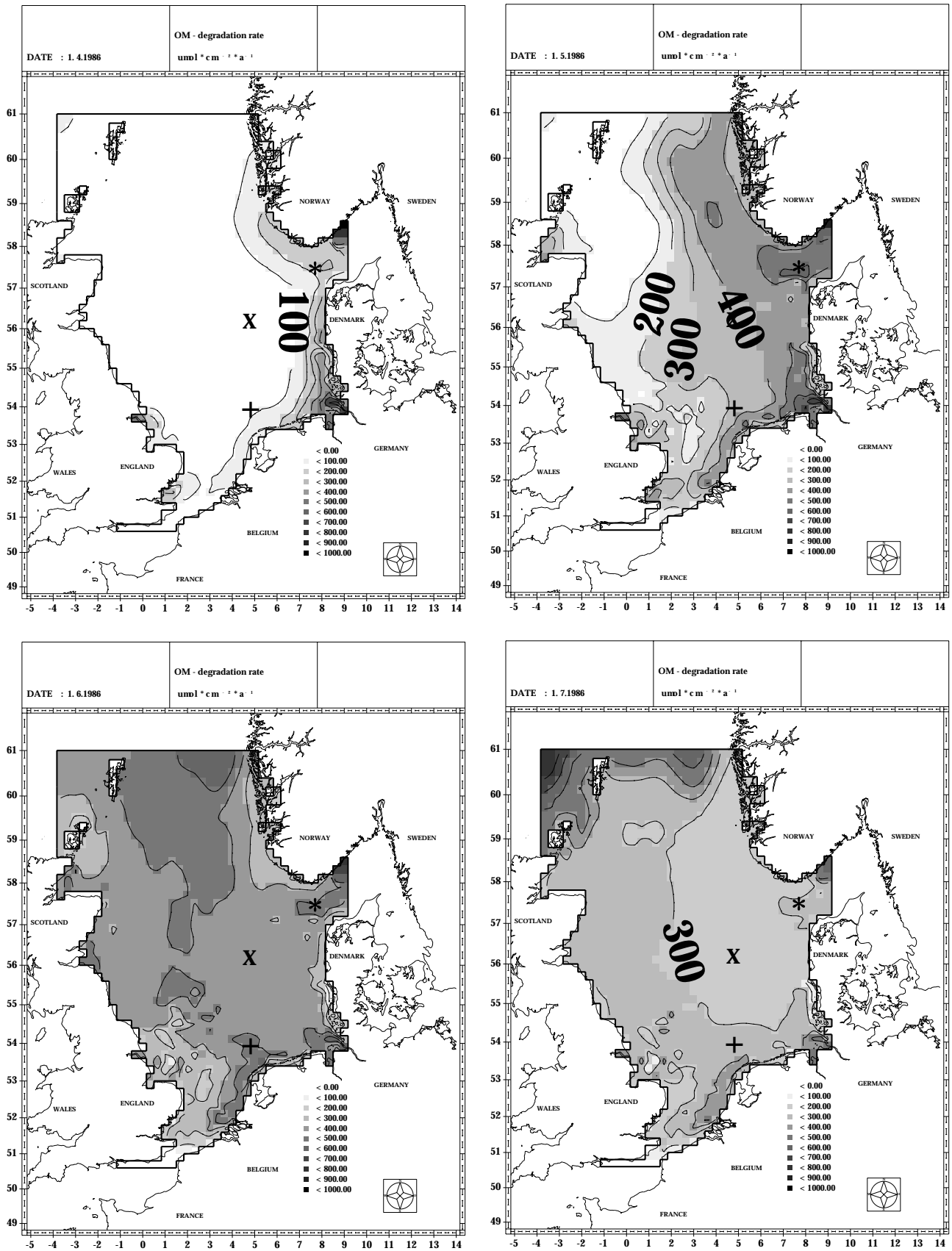


Abbildung 9.6: Horizontale Verteilung der vertikal integrierten Abbauraten des organischen Material ( $R_G$ ) im Oberflächensediment (0-12 cm) in  $\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$  für den 1. April, 1. Mai, 1. Juni und 1. Juli, berechnet mit Formel 9.6.

Die extrem hohen Abbauraten im Sediment sind Folge der starken Phytoplanktonbildung der euphotischen Zone, die auch vor der Küste der Niederlande und Schleswig-Holsteins zu beobachten ist. In der zentralen Nordsee und der Station Frisian Front (Abbildung 9.3) hat im März kaum organisches Material das Sediment erreicht. Die Remineralisierungsraten liegen hier in großen Gebieten unter  $100 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ . Diese horizontale Verteilung des Detritus spiegelt sich auch in dem zeitlichen Verlauf der Sauerstoff- und Nitratkonzentrationen im Sediment an den drei dargestellten Stationen (Abbildungen 9.4 und 9.5) wider. Die starke Abnahme der Eindringtiefen an der nördlichsten Station (Skagerrak W.) tritt im direkten Vergleich der drei Stationen zuerst auf. Bei beiden hier dargestellten Konzentrationsverläufen sind die stärksten Änderungen an dieser Station schon Ende März zu beobachten. In der zentralen und der südlichen Nordsee dagegen sind die Abnahmen nahezu zeitgleich erst Mitte April zu beobachten.

Im April ist der Bereich, in dem organisches Material am Boden deponiert wird, Richtung Osten ausgeweitet. In der zentralen Nordsee sind jetzt auch schon integrierte Remineralisierungsraten von organischem Material von über  $300 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$  zu beobachten. Die abklingende Planktonblüte wird im Sommer Richtung Norden transportiert, in der zentralen Nordsee sind jetzt großflächig Remineralisierungsraten von mehr als  $450 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$  vorhanden, im Norden sogar bis über  $700 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ . Ende Juli hat der größte Teil des organischen Materials der Frühjahrsblüte das Sediment erreicht, die Remineralisierungsraten im Sediment werden geringer.

In Abbildung 9.7 ist die Sauerstoffeindringtiefe im Sediment des simulierten Gebietes für die Monate April bis Juli dargestellt. In der Nordsee sind aufgrund dieser hohen Umsätze keine großen Eindringtiefen zu erwarten. Im Winter betragen die maximalen Eindringtiefen im nördlichen Teil der Nordsee vor Schottland und in der Norwegischen Rinne ca. 1.6 cm. Diese bleiben bis in den April erhalten (Abbildung 9.7), werden aber mit dem Absinken des abgestorbenen organischen Materials aus der Wassersäule schnell auf wenige Millimeter reduziert. Anfang Mai ist vor Schottland noch in ca. 1.2 cm Sedimenttiefe Sauerstoff vorhanden. In der Norwegischen Rinne ist der Sauerstoff zu diesem Zeitpunkt bereits durch die Remineralisierung verbraucht und die Eindringtiefe folglich deutlich gesunken. Im Juli ist im gesamten Sediment des Simulationsgebietes kein Sauerstoff mehr unterhalb von 0.6 cm vorhanden.

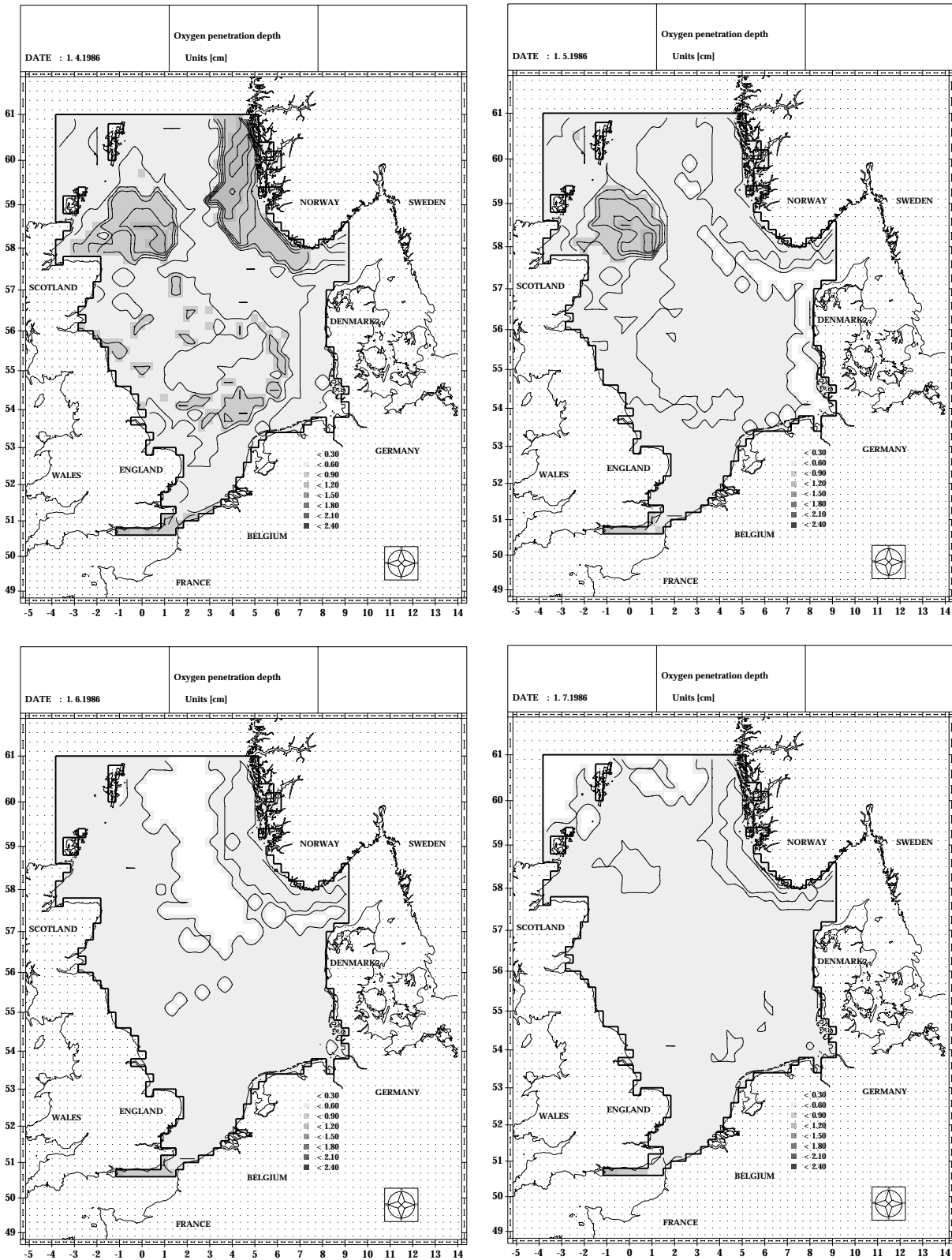


Abbildung 9.7: Horizontale Verteilung der Sauerstoffeindringtiefe in der Nordsee am 1. April, 1. Mai, 1. Juni und 1. Juli in cm.

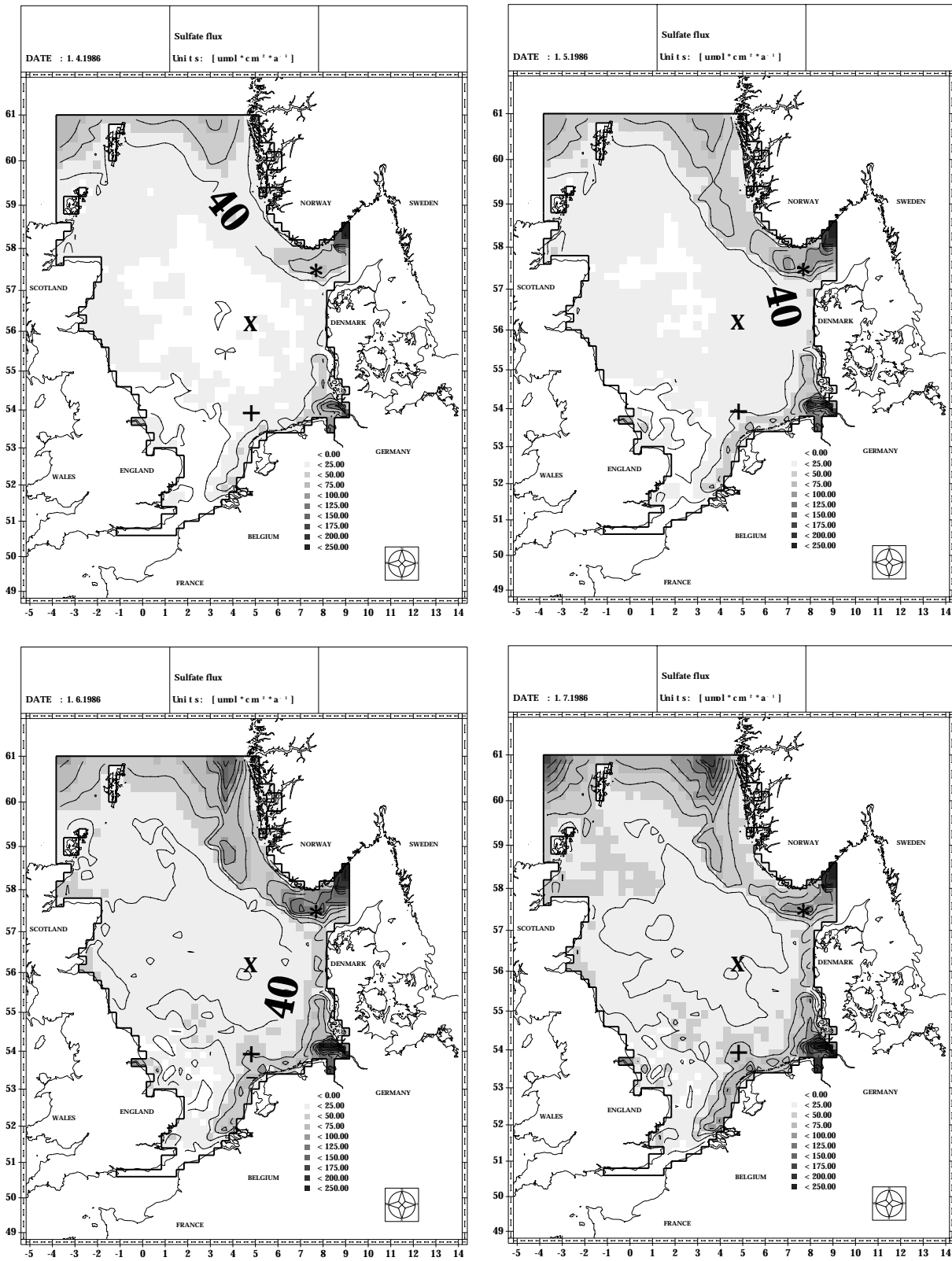


Abbildung 9.8: Horizontale Verteilung des Sulfatflusses aus dem Bodenwasser in das Sediment am 1. April, 1. Mai, 1. Juni und 1. Juli in  $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ . Zusätzlich sind die Positionen dargestellt an denen in den Abbildungen 9.4 und 9.5 der saisonale Verlauf von Sauerstoff und Nitrat dargestellt wurde.

Der hohe Umsatz von organischem Material im Sediment der Nordsee hat zur Folge, daß im Sediment unterhalb weniger Millimeter kein Sauerstoff mehr vorhanden ist, und daß in weiten Teilen des Sediments Sulfatreduktion statt. In Abbildung 9.8 ist der Sulfatfluß aus dem Bodenwasser in das Sediment während des Aufbaus und des Abklingens der Frühjahrsblüte dargestellt. Dieser Fluß wird durch den Verbrauch von Sulfat durch Sulfatreduktion bei der Diagenese des organischen Materials im Sediment hervorgerufen. Wie in Abbildung 9.8 zu erkennen ist, findet die Sulfatreduktion vor allem vor der Holländischen Küste, in der Deutschen Bucht und in der Norwegischen Rinne statt. In der südlichen Nordsee wird dieses Ergebnis auch von Sulfatmessungen von Nedwell et al. (1994) unterstützt, die vor der Holländischen und Dänischen Küste hohe Sulfatreduktionsraten ermittelt haben. In diesen Gebieten wird im Frühjahr (April/Mai) zwischen 30 und 50 Prozent des organischen Materials über die Sulfatreduktion remineralisiert. Vor der Englischen Küste, auf der Doggerbank und vor dem Englischen Kanal sind die Sulfatreduktionsraten deutlich geringer. Der Anteil der Sulfatreduktion an der Gesamtreminalisierung des organischen Materials liegt hier zwischen 10 und 20 Prozent.

In der Norwegischen Rinne breitet sich, wie in Abbildung 9.8 zu erkennen ist, die Zone der Sulfatreduktion von April bis Juni Richtung Norden aus. Schon im Juli verringert sich der Sulfatfluß in das Sediment deutlich. In der zentralen Nordsee dagegen ist die Sauerstoffeindringtiefe zwar sehr gering, zu einer signifikanten Änderung des Sulfatfluß in das Sediment kommt es hier allerdings auch in den Sommermonaten nicht. Die Menge des organischen Materials, das in der zentralen Nordsee das Sediment erreicht, ist dafür zu gering.

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

### 10.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das von Boudreau (1996b) entwickelte numerische Diagenesemodell CANDI grundlegend überarbeitet und erweitert, um die frühdiagenetischen Prozesse im Oberflächensediment des Arabischen Meeres und der Nordsee zu simulieren. Dazu mußten neue Spezies (insbesondere anorganischer Kohlenstoff in seinen Einzelspezies  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und hochreaktives organisches Material) sowie neue Reaktionsgleichungen (z.B. für Kalzium- Eisen- und Mangankarbonatlösung und -fällung) implementiert werden, um die wichtigsten Prozesse im Sediment der untersuchten Stationen mit dem Modell wiedergeben zu können. Mit Hilfe dieses Modells können jetzt die Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser von kinetisch kontrollierten Spezies quantifiziert werden. Der neu entwickelte Lösungsalgorithmus zur Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichtes im Sediment (Luff et al., 2001) läßt darüber hinaus auch die Quantifizierung von Flüssen thermodynamisch kontrollierter Spezies zu. Dies ist möglich, da von der Beschreibung der Transportprozesse über Summenspezies abgewichen wurde und stattdessen die Einzelspezies des anorganischen Kohlenstoffs im Modell separat transportiert werden.

Sensitivitätstests haben gezeigt, daß es zur Beschreibung der geochemischen Situation an einer Station besonders wichtig ist, den Bioturbationskoeffizienten und die Porosität, genau zu bestimmen, da diese Größen starken Einfluß auf die Simulationsergebnisse haben. Dagegen können Parameter wie Sedimentationsrate und Definition der Tortuosität im Zweifelsfalle approximiert werden, ohne daß die Simulationsergebnisse dadurch zu stark beeinflusst werden. Weiterhin muß bei den Simulationen besonderes Augenmerk auf die vertikale Auflösung des simulierten Sediments gelegt werden. Wird die Auflösung zu grob gewählt, kann es leicht zu falschen Modellergebnissen kommen. Die Berechnung der charakteristischen Längenskala von frühdiagenetischen Prozessen nach Van Cappellen und Gaillard (1996) kann nach den hier durchgeführten Experimenten nur als Anhaltspunkt für die vertikale Auflösung des Modellgitters angesehen werden. Die notwendige vertikale Auflösung zur Beschreibung der Prozesse im Sediment des Arabischen Meeres lag bei einer vierfach geringeren Schichtdicke, als die in der Abschätzung nach Van Cappellen und Gaillard (1996) vorgegebene.

Bei den Simulationen der geochemischen Prozesse im Sediment der fünf Stationen im Arabischen Meer hat sich gezeigt, daß der ursprüngliche Ansatz von Boudreau (1996b), die Kinetik des organischen Materials in zwei Fraktionen aufzuteilen, nicht ausreicht, um die von Witte und Pfannkuche (2000) gemessenen *in situ* Sauerstoffflüsse in das Sediment sowie die im Sediment gemessenen Konzentrationen der anderen relevanten biogeochemischen Parameter wiederzugeben (Luff et al., 2000). Es mußte eine dritte, hochreaktive Fraktion organischen Materials eingeführt werden, um die geochemische Situation, insbesondere im Norden und Westen des Arabischen Meeres, zu beschreiben. In diesem Gebiet wird, hervorgerufen durch das Auftriebsgebiet vor der Arabischen Halbinsel viel organisches Material an der Oberfläche gebildet. Gefördert durch aeolischen Staubeintrag aus der Sahara, gelangt dieses organische Material nach relativ kurzer Zeit zum Meeresboden und hat dort eine sehr hohe Reaktivität. Aus den Simulationsergebnissen und den Primärproduktionswerten von Antoine et al. (1996) kann der Anteil der Primärproduktion, der das Sediment erreicht, auf ca. 5-7 Prozent bestimmt werden. Im zentralen, östlichen und südlichen Arabischen Meer sind die Flüsse von organischem Material auf das Sediment deutlich geringer, für Tiefseeverhältnisse aber immer noch hoch. Hier erreichen ca. 1-4 Prozent der Primärproduktion das Sediment. Aufgrund der höheren mittleren Verweildauer in der Wassersäule ist auch die Reaktivität des organischen Materials geringer.

An den untersuchten Tiefseestationen wird das organische Material, das das Sediment erreicht zu 95 bis 98 Prozent über Sauerstoff, zu ca. 1.5 Prozent über Nitrat und zu maximal 1 Prozent über Mangan und Eisen remineralisiert. An der westlichen Station findet in geringem Maße Sulfatreduktion statt, über die ca. 2 Prozent des organischen Materials remineralisiert werden. Bei den Lösungs- und Fällungsprozessen ist die Lösung von Kalziumkarbonat an allen Stationen der dominante Prozeß. Das während der geochemischen Prozesse im Sediment freigesetzte  $\text{CO}_2$  spielt eine wichtige Rolle in der globalen  $\text{CO}_2$ -Bilanz. Die Simulationen der untersuchten Stationen im Arabischen Meer haben gezeigt, daß sich an allen Stationen der  $\text{CO}_2$ -Fluß aus dem Sediment in das Bodenwasser durch die Lösungsprozesse von Kalziumkarbonat verringert, da der pH-Wert im Oberflächensediment zu höheren Werten verschoben wird. Verglichen mit dem Gesamtfluß von  $\text{CO}_2$  aus dem Sediment der jeweiligen Stationen ist die Flußänderung durch Lösungsprozesse allerdings relativ gering.

Mit Hilfe der *non steady state* Simulation der Prozesse im Sediment eines Jahres an der Station WAST konnte gezeigt werden, daß die Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser von Sauerstoff, Nitrat, Phosphat und anderen Spezies sehr stark mit dem Fluß von organischem Material auf das Sediment korrelieren. Der maximale zeitliche Versatz zwischen Auftreffen von frischem organischem Material und der resultierenden Änderung der Flüsse beträgt maximal 2 Wochen. Dies wird durch die hohe Reaktivität und den großen Anteil der extrem reaktiven Fraktion hervorgerufen, die das Sediment an dieser Station erreicht. Die Konzentrationen von Sauerstoff, Nitrat und Phosphat im Sediment ändern sich dagegen bei dieser Simulation relativ wenig, da der größte Anteil der reaktiven Fraktion direkt an der Sediment-Wasser-Grenzfläche umgesetzt wird und nicht tiefer in das Sediment vordringt.

Als Ergebnis der hier durchgeführten Kopplung der numerischen Modelle C. CANDI als benthisches Modul im Ökosystemmodell ECOHAM konnte zum einen die Beschreibung des Phosphatkreislaufes in der Wassersäule der Nordsee deutlich verbessert werden. Zum anderen konnten die Prozesse im Sediment beckenweit simuliert und quantifiziert werden. Im Gegensatz zu den untersuchten Stationen im Arabischen Meer kann in der Nordsee hoch reaktives Material durch die starke Bioturbation schnell in größere Sedimenttiefen transportiert werden, was dort zu starken Reaktionen führt. Das durch das Absterben der Planktonblüte im April sedimentierte organische Material bewirkt in der südlichen Nordsee z.B. eine Verschiebung der Nitrateindringtiefe um 4 cm innerhalb von 14 Tagen. Der Vergleich mit Meßwerten der Sauerstoff- und Nitrateindringtiefe an drei Stationen hat gezeigt, daß mit Hilfe der gewählten Parametrisierungen die wichtigsten Prozesse im Sediment der Nordsee gut wiedergegeben werden können. Im Gegensatz zu den Stationen im Arabischen Meer wird in der Nordsee ein großer Anteil des organischen Materials über Sulfatreduktion und Methanogenese oxidiert. Im Frühjahr, wenn die absterbende Planktonblüte das Sediment erreicht werden an einigen Stationen bis zu 50 Prozent des organischen Materials über die Sulfatreduktion remineralisiert.

## 10.2 Ausblick

Das hier entwickelte Modell wird am GEOMAR im Rahmen des Projektes BIGSET II (1999-2001) zur Bestimmung der benthischen Prozesse im Nordatlantik eingesetzt. Weiterhin ist der Einsatz zur beckenweiten Simulation der benthischen Prozesse im Arabischen Meer, unter Anwendung von Strömungsdaten von z.B. Simmons et al. (1988) oder der Ergebnisse des Ökosystemmodells von McCreary et al. (1996) geplant. Dabei sollen die hier gezeigten Simulationen zur Validierung der gewählten Parameter verwendet werden.

Im Rahmen der BMBF Projekte LOTUS und OMEGA sollen mit Hilfe des Modells geochemische Prozesse bei der Bildung und Zersetzung von Gashydraten im Sediment untersucht werden. Weiterhin sollen im Rahmen dieser Projekte die frühdiagenetischen Prozesse an Fluidaustrittsstellen mit

hohen Methankonzentrationen an der Subduktionszone vor Oregon anhand dieses Modells simuliert werden.

Im Kieler SFB 574 ist in Verbindung mit einem tektonischen Modell die Weiterentwicklung des Modells zur Beschreibung von geochemischen Prozessen an Subduktionszonen unter Berücksichtigung von Gashydratbildung und starken Porenwasserströmungen geplant.

Am Institut für Meereskunde in Hamburg soll mit Hilfe des gekoppelten Modells C. CANDI - ECOHAM eine bessere Beschreibung der biogeochemischen und ökologischen Prozesse in der Nordsee erfolgen. Durch Erweiterung des Wassersäulenmodells um Parameter wie Sauerstoff und Nitrat, die vom Sedimentmodell bereits geliefert werden, sowie durch eine bessere Parametrisierung des Zooplanktons wird sich eine deutlich verbesserte Beschreibung der Ökologie der Nordsee ergeben.

Weiterhin ist am GEOMAR geplant, basierend auf diesem Modell, die Abbaukinetik von organischem Material mit Hilfe einer neuen biologischen Beschreibung zu formulieren, die biologische Parameter wie z.B. Abundanzen von Makrofauna, Bakterienaktivitäten oder Chlorophyll a Konzentrationen zur Beschreibung der geochemischen Prozesse berücksichtigt.



## 11 Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

$\alpha$	Bioirrigationskoeffizient
$\beta$	Porositätsabschwächungskoeffizient
$\varphi$	Porosität des Sedimentes
$\varphi_s$	$1-\varphi$
$\theta$	Tortuosität des Sedimentes
$\sigma$	Hilfsvariable zur Bestimmung der dominanten Feststofftransportprozesse
$\xi$	Reaktionslaufzahl
$\omega$	Sedimentationsgeschwindigkeit am unteren Modellrand
$\Omega$	Sättigungsindex
A,B,C	Stoichiometrische Koeffizienten des organischen Materials (C:N:P)
a	Jahr
C	Konzentration eines Stoffes
$D_B$	Bioturbationskoeffizient
$D_i$	Molekularer Diffusionskoeffizient des Elementes i
$f_i$	Molenbruch der Spezies i
$F_D$	Diffusiver Fluß zwischen Sediment und Bodenwasser
$G_i$	Konzentration von organischem Material der Fraktion i
$K_{AP_4}$	Adsorptionskonstante von $PO_4$
$K_{ANH_4}$	Adsorptionskonstante von $NH_4$
$k_i$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion i
$K_i$	Gleichgewichtskonstante/Dissoziationskonstante der Spezies i
$K_i$	Monod Konstante des Elektronenakzeptors i
$K_{PI}$	Inhibitionskonstante des Elektronenakzeptors i
$K_{SP}$	Löslichkeitsprodukt
l	Liter
$M_i$	Monod-Kinetikterm der Reaktion i
$P_e$	Peclet Zahl
$R_i$	Rate der Reaktion i
TA	Gesamtalkalinität (Modell)
TBOH	Summe der Konzentrationen der Boratspezies
TCO <sub>2</sub>	Summe der Konzentrationen der Karbonatspezies
TH <sub>2</sub> S	Summe der Konzentrationen der Sulfatspezies
TNH <sub>4</sub>	Summe der Konzentrationen der Ammoniumspezies
TPO <sub>4</sub>	Summe der Konzentrationen der Phosphatspezies
t	Zeit
u	Strömungsgeschwindigkeit des Porenwassers
$u_g$	Strömungsgeschwindigkeit des Porenwassers relativ zu umliegenden Partikeln
w	Advektionsgeschwindigkeit der Feststoffe im Sediment
x	Vertikale Richtung im Sediment / Sedimenttiefe
$x_{Mn}$	Molenbruch (Verhältnis von $Ca^{2+}$ zu $Mn^{2+}$ im Karbonat)
$x_{Fe}$	Molenbruch (Verhältnis von $Ca^{2+}$ zu $Fe^{2+}$ im Karbonat)
$x_s$	Tiefe, in der der Wert des Bioturbationskoeffizienten halbiert ist
Index <sub>aq</sub>	im Porenwasser gelöst
Index <sub>ppt</sub>	Fällung

Index <sub>PW</sub>	Porenwasser
Index <sub>s</sub>	Feststoff
Index <sub>Sed</sub>	Sediment
Index <sub>TS</sub>	Trockensubstanz
Index <sub>DIS</sub>	Lösung
Index <sub>OX</sub>	Oxidation
Index <sub>SP</sub>	Löslichkeitsprodukt
Index <sub>A</sub>	Adsorption
Index <sub>0</sub>	Eigenschaft an der Sedimentoberfläche
Index <sub>∞</sub>	Eigenschaft in großer Sedimenttiefe
Index <sub>#0</sub>	Sehr reaktive Fraktion des organischen Materials
Index <sub>#1</sub>	Mittel reaktive Fraktion des organischen Materials / vom Fe(II)
Index <sub>#2</sub>	Refraktäre Fraktion des organischen Materials / vom Fe(II)
[i]	Konzentration der Substanz i
[i] <sub>0</sub>	Oberflächenkonzentration der Substanz i
[i] <sub>s</sub>	Konzentration der Spezies i nach Berechnung der Transport-Reaktionsgleichungen, (nicht im thermodynamischen Gleichgewicht).
[i] <sub>eq</sub>	Gleichgewichtskonzentration der Spezies i nach Gleichgewichtsberechnung

Weitere verwendetete Symbole sind im Kontext erklärt.

## 12 Literatur

- Aller R. C. (1983) The importance of relict burrow structures and burrow irrigation in controlling sedimentary solute distributions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 1929-1934.
- Anderson R. F. and Fleer A. P. (1982) Determination of natural Actinides and Plutonium in marine particulate material. *Analytical Chemistry* **54**, 1142-1147.
- Antoine D., André J. M., and Morel A. (1996) Oceanic primary production 2. Estimation at global scale from satellite (coastal zone color scanner) chlorophyll. *Global Biogeochemical Cycles* **10**(1), 57-69.
- Antoine D. and Morel A. (1996) Oceanic primary production 1. Adaptation of a spectral light-photosynthesis model in view of application to satellite chlorophyll observations. *Global Biogeochemical Cycles* **10**(1), 43-55.
- Archer D. (1991) Modeling the calcite lysocline. *Journal of Geophysical Research* **96**, 17037-17050.
- Archer D. E. (1996a) An atlas of the distribution of calcium carbonate in sediments of the deep sea. *Global Biogeochemical Cycles* **10**(1), 159-174.
- Archer D. E. (1996b) A data-driven model of the global calcite lysocline. *Global Biogeochemical Cycles* **10**(3), 511-526.
- Archer D. E., Emerson S., and Reimers C. (1989) Dissolution of calcite in deep-sea sediments: pH and O<sub>2</sub> microelectrode results. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 2831-2845.
- Archie G. E. (1942) The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Journal of Petroleum Technology* **1**, 55-62.
- Backhaus J. O. (1985) A Three-Dimensional Modell for the Simulation of Shelf Sea Dynamics. *Deutsche Hydrographische Zeitschrift* **H**(38).
- Baretta J. W., Ebenhöf W., and Ruardij P. (1995) The European regional seas ecosystem model, a complex marine ecosystem model. *Netherlands Journal of Sea Research* **33**, 233-246.
- Berner R. A. (1964) An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **28**, 1479-1503.
- Berner R. A. (1980) *Early diagenesis. A theoretical approach*. Princeton University Press.
- Berner R. A. (1989) Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* **75**, 97-122.
- Betts J. and Holland H. D. (1991) The oxygen content of ocean bottom waters, the burial efficiency of organic carbon, and the regulation of atmospheric oxygen. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* **97**, 5-18.
- Billett D. S. M., Lampitt R. S., Rice A. L., and Manatoura R. F. C. (1983) Seasonal deposition of phytoplankton to the deep-sea benthos. *Nature* **302**, 520-522.
- Blackford J. C. (1997) An analysis of benthic biological dynamics in a North Sea ecosystem model. *Journal of Sea Research* **38**, 213-230.
- Boetius A., Ferdelmann T., and Lochte K. (2000) Bacterial activity in sediments of the deep Arabian Sea in relation to vertical flux. *Deep-Sea Research II* **47**, 2835-2876.

- Bonham-Carter G. F. (1996) *Geographic information systems for geoscientists: modelling with GIS*. Pergamon.
- Boudreau B. P. (1986a) Mathematics of tracer mixing in sediments: I. Spatially-dependent, diffusive mixing. *American Journal of Science* **286**, 161-198.
- Boudreau B. P. (1986b) Mathematics of tracer mixing in sediments: II. Nonlocal mixing and biological conveyor-belt phenomena. *American Journal of Science* **268**, 199-238.
- Boudreau B. P. (1987) A steady-state diagenetic model for dissolved carbonate species and pH in the porewaters of oxic and anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1985-1996.
- Boudreau B. P. (1994) Is burial velocity a master parameter for bioturbation? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(4), 1243-1249.
- Boudreau B. P. (1996a) The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(16), 3139-3142.
- Boudreau B. P. (1996b) A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments. *Computers & Geosciences* **22**(5), 479-496.
- Boudreau B. P. (1997) *Diagenetic models and their implementation*. Springer.
- Boudreau B. P. and Canfield D. E. (1988) A provisional diagenetic model for pH in anoxic porewaters: Application to the FOAM Site. *Journal of Marine Research* **46**(2), 429-455.
- Boudreau B. P. and Imboden D. M. (1987) Mathematics of tracer mixing in sediments: III. The theory of nonlocal mixing within sediments. *American Journal of Science* **287**, 693-719.
- Boudreau B. P. and Ruddick B. R. (1991) On a reactive continuum representation of organic matter diagenesis. *American Journal of Science* **291**, 507-538.
- Boudreau B. P. and Taylor R. J. (1989) A theoretical study of diagenetic concentration fields near manganese nodules at the sediment-water interface. *Journal of Geophysical Research* **94**, 2124-2136.
- Brent R. P. (1973) Some efficient algorithms for solving systems of nonlinear equations. *SIAM Journal on Numerical Analysis* **10**(2), 327-344.
- Brown P. N., Byrne G., and Hindmarsh A. (1989) VODE: A variable-coefficient ODE solver. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing* **10**(5), 1038-1051.
- Burdige D. J. (1993) The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth-Science Reviews* **35**, 249-284.
- Burkill P. H., Mantoura R. F. C., and Owens N. J. P. (1992) Biogeochemical cycling in the northwestern Indian Ocean: a brief overview. *Deep-Sea Research II* **40**(3), 643-649.
- Byrne G. D. and Hindmarsh A. C. (1975) A polyalgorithm for numerical solution of ordinary differential equations. *ACM Transactions on Mathematical Software* **1**, 71-96.
- Cai W. J., Reimers C. E., and Shaw T. (1995) Microelectrode studies of organic degradation and calcite dissolution at a California Continental rise site. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(3), 497-511.
- Carman P. C. (1937) Fluid flow through a granular bed. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* **15**, 150-166.
- Christensen E. K. (1982) A model for radionuclides in sediments influenced by mixing and compaction. *Journal of Geophysical Research* **87**(C1), 566-572.

- Clegg S. L. and Whitfield M. (1995) A chemical model of seawater including dissolved ammonia and the stoichiometric dissociation constant of ammonia in estuarine water and seawater from -2 to 40°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(12), 2403-2421.
- de Haas H. (1997) Transport, preservation and accumulation of organic carbon in the North Sea, Universiteit Utrecht.
- DeMaster D. J. and Cochran J. K. (1982) Particle mixing rates in deep-sea sediments determined from excess <sup>210</sup>Pb and <sup>32</sup>Si profiles. *Earth and Planetary Science Letters* **61**, 257- 271.
- Dhakar S. P. and Burdige D. J. (1996) A coupled, non-linear, steady-state model for early diagenetic processes in pelagic sediments. *American Journal of Science* **269**, 296-330.
- Dittert L. (1998) Interaction between seasonal benthic reaction rates, particle flux and trace element distribution in deep-sea sediments. In *FS SONNE cruise report SO118*, Vol. 71 (ed. O. Pfannkuche and C. Utecht), pp. 143-154. GEOMAR.
- Ebenhöh W., Kohlmeier C., and Radford P. J. (1995) The benthic biological submodel in the European regional seas ecosystem model. *Netherlands Journal of Sea Research* **33**, 423-452.
- Emerson S. (1985) Organic carbon preservation in marine sediments. In *The Carbon cycle and atmospheric CO<sub>2</sub>, natural variations archean to present*. American Geophysical Union Monography.
- Emerson S., Jahnke R. A., and Heggie D. (1984) Sediment-water exchange in shallow water estuarine sediments. *Journal of Marine Research* **42**, 709-730.
- Fein J. S. and Stephens P. L. (1987) *Monsoons*. John Wiley and Sons.
- Felmy A. R. and Weare J. H. (1991) Calculation of multicomponent ionic diffusion from zero to high concentration: I. the system Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 113-131.
- Fiadeiro M. E. and Veronis G. (1997) On weighted-mean schemas for the finite-difference approximation on the advection-diffusion equation. *Tellus* **29**, 512-522.
- Fischer J., Schott F., and Stramma L. (1996) Currents and transports of the Great Whirl-Sokora Gyre system during summer monsoon, August 1993. *Journal of Geophysical Research* **101**(C2), 3573-3587.
- Fleer A. P. and Bacon M. P. (1984) Determination of lead-210 and polonium-210 in seawater and marine particulate matter. *Nuclear Instruments and methods in Physics Research* **223**, 243-249.
- Fofonoff P. and Millard R. C. (1983) Algorithms for computation of fundamental properties of seawater. *UNESCO Technical Paper in Marine Science* **44**, 53.
- Fowler S. W. and Knauer G. A. (1986) Role of large particles in the transport of elements and organic components through the oceanic water column. *Progress in Oceanography* **16**, 147-194.
- Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L., Luedtke N. A., Heath G. R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B., and Maynard V. (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1075-1090.
- Gardner W. D. (1995) Sediment trap technology and sampling in surface waters. *JGOFS Symposium*.

- Gehlen M., Rabouille C., Ezat U., and Guidi-Guilvard L. D. (1997) Drastic changes in deep-sea sediment porewater composition induced by episodic input of organic matter. *Limnology and Oceanography* **42**(5), 980-986.
- Glud R. N., Gundersen J. K., and Holby O. (1999) Benthic in situ respiration in the upwelling area off central Chile. *Marine Ecological Progress Series* **186**, 8-18.
- Glud R. N., Gundersen J. K., Jorgensen B. B., Revsbech N. P., and Schulz H. D. (1994) Diffusive and total oxygen uptake of deep-sea sediments in the eastern South Atlantic Ocean: in situ and laboratory measurements. *Deep-Sea Research I* **41**(11/12), 1767-1788.
- Grandel S., Rickert D., Schlüter M., and Wallmann K. (2000) Pore-water distribution and quantification of diffusive benthic fluxes of silicic acid, nitrate and phosphate in surface sediments of the deep Arabian Sea. *Deep-Sea Research II* **47**, 2707-2734.
- Grasshoff K., Ehrhardt M., and Kremling K. (1983) *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie.
- Guinasso N. L. and Schink D. R. (1975) Quantitative estimates of biological mixing rates in abyssal sediments. *Journal of Geophysical Research* **30**(21), 3032-3043.
- Haake B., Ittekkot V., Rixen T., Ramaswamy V., Nair R. R., and Curry W. B. (1993) Seasonality and interannual variability of particle fluxes to the deep Arabian Sea. *Deep-Sea Research* **40**(7), 1323-1344.
- Haeckel M. (1999) Mathematical models of early diagenetic processes: Impacts on the biogeochemical environment of the deep-sea floor, Christian-Albrechts-Universität.
- Hales B. (1995) Calcite Dissolution on the Sea Floor: An In Situ Study, University of Washington.
- Hales B. and Emerson S. (1996) Calcite dissolution in sediments of the Ontong-Java Plateau: In situ measurements of pore water O<sub>2</sub> and pH. *Global Biogeochemical Cycles* **10**(3), 527-541.
- Hales B. and Emerson S. (1997) Evidence in support of first-order dissolution kinetics of calcite in seawater. *Earth and Planetary Science Letters* **148**, 317-327.
- Hales B., Emerson S., and Archer D. (1994) Respiration and dissolution in the sediments of western North Atlantic: estimates from models of *in situ* microelectrode measurements of porewater oxygen and pH. *Deep-Sea Research I* **41**(4), 695-719.
- Hecker B. (1990) Photographic evidence for the rapid flux of particles to the sea floor and their transport down the continental slope. *Deep-Sea Research* **37**, 1773-1782.
- Heinze C. (1997) Das marine Sediment als Klimazeuge und Komponente des Klimasystems - eine Modellstudie, Universität Hamburg.
- Heinze C., Maier-Reimer E., Winguth A. M. E., and Archer D. (1999) A global oceanic model for long-term climate studies. *Global Biogeochemical Cycles* **13**(1), 221-250.
- Ittekkot V. (1993) The abiotically driven biological pump in the ocean and short-term fluctuations in atmospheric CO<sub>2</sub> contents. *Global Biogeochemical Cycles* **10**(1), 71-88.
- Jahnke R. A. (1996) The global ocean flux of particulate organic carbon: Areal distribution and magnitude. *Global Biogeochemical Cycles* **10**(1), 71-88.
- Jahnke R. A., Craven D. B., and Gaillard J.-F. (1994) The influence of organic matter diagenesis on CaCO<sub>3</sub> dissolution at the deep-sea floor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(13), 2799-2809.

- Jahnke R. A., Craven D. B., McCorkle D. C., and Reimers C. E. (1997) CaCO<sub>3</sub> dissolution in California continental margin sediments: The influence of organic matter remineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(17), 3587-3604.
- Keir R. S. (1980) The dissolution kinetics of biogenic calcium carbonates in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 241-252.
- Kersten M. and Klatt V. (1988) Trace metal inventory and geochemistry of the North Sea sediments. *Mitteilungen des Geologischen-Paläontologischen Institutes der Universität Hamburg* **65**, 289-311.
- Klump J. V. and Martens C. S. (1989) The seasonality of nutrient regeneration in an organic-rich coastal sediment: Kinetic modeling of changing pore-water nutrient and sulfate distributions. *Limnology and Oceanography* **34**(3), 559-577.
- Lampitt R. S., Raine R. C. T., Billett D. S. M., and Rice A. L. (1995) Material supply to the European continental slope: A budget based on benthic oxygen demand and organic supply. *Deep-Sea Research* **42**(11/12), 1865-1880.
- Lerman A. (1979) *Geochemical processes: Water and sediment environments*. John Wiley & Sons.
- Lochte K. (1993) Mikrobiologie von Tiefseesedimenten. in: L.A. Meyer-Reil und M. Karstens (Hrsg.), *Gustav Fischer Verlag, Jana, Stuttgart, New York*.
- Lohse L. (1996) Sediment-water exchange of nitrogen compounds and oxygen in the North Sea, Rijksuniversiteit Groningen.
- Lohse L., Helder W., Epping E. H. G., and Balzer W. (1998) Recycling of organic matter along a shelf-slope transect across the N.W. European Continental Margin (Goban Spur). *Progress in Oceanography* **42**, 77-110.
- Low P. F. (1981) Principles of ion diffusion in clays. In *Chemistry in the Soil Environment*, Vol. 40 (ed. S. S. o. America), pp. 31-45. American Society of Agronomy.
- Luff R. (1994) Ausbreitung passiver, konservativer Substanzen in der Nordsee, unter Verwendung eines hydro- und thermodynamischen Langzeitdatensatzes, Universität Hamburg.
- Luff R. (1998a) Bathymetry of the sampling stations, HYDROSWEEP swathmapping. In *FS SONNE cruise report SO118*, Vol. 71 (ed. O. Pfannkuche and C. Utecht), pp. 22-28. GEOMAR.
- Luff R. (1998b) Hydrography at the sampling stations. In *FS SONNE cruise report SO118*, Vol. 71 (ed. O. Pfannkuche and C. Utecht), pp. 29-37. GEOMAR.
- Luff R., Haeckel M., and Wallmann K. (2001) Robust and fast FORTRAN and MATLAB libraries to calculate pH distributions in marine systems. *Computers & Geosciences* **27**, 157-169.
- Luff R., Wallmann K., Grandel S., and Schlüter M. (2000) Numerical modelling of benthic processes in the deep Arabian Sea. *Deep-Sea Research II* **47**, 3039-3072.
- Luther III G. W., Sundby B., Lewis B. L., Brendel P. J., and Silverberg N. (1997) Interaction of manganese with the nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(19), 403-4052.
- Mackenzie F. T., Ver L. M., Sabine C., Lane M., and Lerman A. (1993) C, N, P, S global biogeochemical cycles and modeling of global change. In *Interactions of C, N, P and S. Biogeochemical Cycles and Global Change*, Vol. 14 (ed. R. Wollast, F. T. Mackenzie, and L. Chou). Springer Verlag.

- Martin W. R. and Bender M. L. (1988) The variability of benthic fluxes and sedimentary remineralization rates in response to seasonally variable organic carbon rain rates in the deep sea: A modelling study. *American Journal of Science* **288**, 561-547.
- McCreary J., P., Kohler K. E., Hood R. R., and Olson D. B. (1996) A four-component ecosystem model of biological activity in the Arabian Sea. *Oceanography* **37**, 193-240.
- Middelburg J. J. (1989) A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 1577-1581.
- Middelburg J. J., Soetaert K., and Herman P. M. J. (1997) Empirical relationship for use in global diagenetic models. *Deep-Sea Research I* **44**(2), 327-344.
- Middelburg J. J., Vlug T., and Nat J. W. A. v. d. (1993) Organic matter mineralization in marine systems. *Global and Planetary Changes* **8**, 47-58.
- Miller D. G. (1966) Application of irreversible thermodynamics to electrolyte solutions. I. Determination of ionic transport coefficients  $I_{ij}$  for isothermal vector transport processes in binary electrolyte systems. *Journal of Physical Chemistry* **70**(8), 2639-2659.
- Millero F. J. (1979) The thermodynamics of the carbonic acid system in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 2085-2089.
- Millero F. J. (1983) Influence of pressure on chemical processes in the sea. In *Chemical Oceanography 2nd ed.*, Vol. 8 (ed. J. P. Riley and R. Chester), pp. 1-88. Academic Press.
- Millero F. J. (1995) Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(4), 661-677.
- Mills D. K., Gowen R. J., and Woods E. A. (1997) Observation and simulation of the spring bloom in the north-western Irish Sea. *Journal of Plankton Research* **19**(1), 63-77.
- Moll A. (1995) *Regionale Differenzierung der Primärproduktion in der Nordsee: Untersuchungen mit einem drei-dimensionalen Modell*. Zentrum für Meeres- und Klimaforschung der Universität Hamburg.
- Moll A. (1998) Regional distribution of primary production in the North Sea simulated by a three-dimensional model. *Journal of Marine Systems* **16**, 151-170.
- Moré J. and Cosnard M. Y. (1980) ALGORITHM 554: BRENTM, A Fortran Subroutine for the Numerical Solution of Systems of Nonlinear Equations [C5]. *ACM Transactions on Mathematical Software* **6**(2), 240-251.
- Müller P. J. and Suess E. (1979) Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans - I. Organic carbon preservation. *Deep-Sea Research* **26A**, 1347-1362.
- Mulsow S., Boudreau B. P., and Smith J. N. (1998) Bioturbation and porosity gradients. *Limnology and Oceanography* **43**(1), 1-9.
- Murry J. W. and Kuivila K. M. (1990) Organic matter diagenesis in the northeast Pacific: transition from aerobic red clay to suboxic hemipelagic sediments. *Deep-Sea Research* **37**, 59-80.
- Nair R. R., Ittekkot V., Manganini S. J., Ramaswamy V., Haake B., Degens E. T., Desai B. N., and Honjo S. (1989) Increased particle flux to the deep ocean related to monsoons. *Nature* **338**, 749-751.
- Nedwell D. B., Parkes R. J., Upton A. C., and Assinder D. J. (1994) Seasonal fluxes across the sediment-water interface, and processes within sediments. In *Understanding the North Sea sy-*



- stem* (ed. H. Charnock, K. R. Dyer, J. M. Huthnance, P. S. Liss, J. H. Simson, and P. B. Tett), pp. 141-151. Chapman&Hall.
- Parkhurst D. L., Thorstenson D. C., and Plummer L. N. (1980) PHREEQE - A computer program for geochemical calculations. . *U.S. Geological Survey Water Resources Investigations*, 80-96.
- Pfannkuche O., Sommer S., and Kähler A. (2000) Coupling between phytodetritus deposition and the small-sized benthic biota in the Arabian Sea: analyses of biogenetic sediment compounds. *Deep-Sea Research II* **47**, 2805-2834.
- Pfannkuche O. and Utecht C. (1999) FS Sonne cruise report SO129. GEOMAR.
- Pickard G. L. and Emery W. J. (1990) *Descriptive physical oceanography. An Introduction*. Pergamon Press.
- Pohlmann T. (1996) Predicting the thermocline in a circulation model of the North Sea - Part I: model description, calibration and verification. *Continental Shelf Research* **16**(2), 131-146.
- Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., and Flannery B. P. (1992) *Numerical recipes in FORTRAN 77: The art of scientific computing, 2nd edition*. Cambridge University Press.
- Puls W. and Sündermann J. (1990) Simulation of suspended sediment dispersion in the North Sea. In *Coastal and Estuarine Studies* (ed. R. T. Cheng), pp. 356-372. Springer.
- Quadfasel D., Fischer J., Schott F., and Stramma L. (1997) Deep water through the Owen Fracture Zone in the Arabian Sea. *Geophysical Research Letters* **24**(22), 2805-2808.
- Quadfasel D. and Schott F. (1983) Southward subsurface flow below the Somali Current. *Journal of Geophysical Research* **97**(C3), 3685-3688.
- Rabouille C. and Gaillard J. F. (1992) Towards the EDGE: Early diagenetic global explanation. A model depicting the early diagenesis of organic matter, O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Mn and PO<sub>4</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 2511-2525.
- Radach G. and Moll A. (1993) Estimation of the variability of production by simulating annual cycles of phytoplankton in the central North Sea. *Progress in Oceanography* **31**, 339-419.
- Radach G., Pätsch J., Gekeler J., and Herbig K. (1995a) Annual cycles of nutrients and chlorophyll in the North Sea (Part 1). *Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung; Reihe B; Ozeanography* **20**(1), 172.
- Radach G., Pätsch J., Gekeler J., and Herbig K. (1995b) Annual cycles of nutrients and chlorophyll in the North Sea (Part 2). *Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung; Reihe B; Ozeanography* **20**(2), 173-371.
- Redfield A. C. (1958) The biological control of chemical factors in the environment. *American Journal of Science* **46**, 205-211.
- Reemtsma T., Haake B., Ittekkot V., Nair R. R., and Brockmann U. H. (1990) Downward flux of particulate fatty acids in the central Arabian Sea. *Marine Chemistry* **29**, 183-202.
- Reimers C., Jahnke R. A., and McCorkle D. C. (1992) Carbon fluxes and burial rates over the continental slope and rise of Central California with implications for the global carbon cycle. *Global Biogeochemical Cycles* **6**, 199-224.
- Revsbech N. P. (1989) An oxygen microsensor with a guard cathode. *Limnology and Oceanography* **34**(2), 474-478.

- Rixen T., Haake B., Ittekkot V., Guptha M. V. S., Nair R. R., and Schlüssel P. (1996) Coupling between SW monsoon-related surface and deep ocean processes as discerned from continuous particle flux measured and correlated satellite data. *Journal of Geophysical Research* **101**(C12), 28569-28582.
- Russell G. L., Miller J. R., and Rind D. (1995) A coupled atmosphere-ocean model for transient climate change studies. *Atmosphere-Ocean* **33**(4), 683-730.
- Sarnthein M., Winn K., Duplessy J. C., and Fontugne M. R. (1988) Global variations of surface ocean productivity in low and mid latitudes: Influence on CO<sub>2</sub> reservoirs of the deep ocean and atmosphere during the last 21.000 years. *Paleoceanography* **3**(3), 362-399.
- Sauter E. J. (1996) Eintrag, Akkumulation und Überlieferung von organischem Kohlenstoff in Oberflächensedimenten des Europäischen Nordmeeres, Vol. 71, pp. 82. Berichte aus dem Sonderforschungsbereich 313, Christian-Albrechts-Universität.
- Schnetger B., Brumsack H.-J., Schale H., Hinrichs J., and Dittert L. (2000) Geochemical characteristics of deep-sea sediments from the Arabian Sea: a high-resolution study. *Deep-Sea Research II* **47**, 2735-2768.
- Schott F., Fischer J., Garternicht U., and Quadfasel D. (1997) Summer monsoon response of the northern Somali Current, 1995. *Geophysical Research Letters* **24**(21), 2565-2568.
- Shetye S. R., Gouveia A. D., and Shenoi S. S. (1994) Circulation and water masses of the Arabian Sea. In *Biogeochemistry of the Arabian Sea* (ed. D. Lal), pp. 9-25. Indian Academy of Science.
- Simmons R. C., Luther M. E., O'Brien J. J., and Legler D. M. (1988) Verification of a numerical model of the Arabian Sea. *Journal of Geophysical Research* **93**, 15437-15455.
- Sirocko F. and Sarnthein M. (1989) Wind-borne deposits in the northwestern Indian Ocean: Record of Holocene sediments versus modern satellite data. In *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and past patterns of global atmospheric transport* (ed. M. Leinen and M. Sarnthein), pp. 401-433. Kluwer Academic Publishers.
- Six K. D. and Maier-Reimer E. (1996) Effects of plankton dynamics on seasonal carbon fluxes in an ocean general circulation model. *Global Biogeochemical Cycles* **10**(4), 559-583.
- Skogen M., Svendsen E., Berntsen J., Aksnes D., and Ulvestad K. (1995) Modelling the primary production in the North Sea using a coupled three-dimensional physical-chemical-biological ocean model. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **41**, 545-565.
- Skogen M. D. and Moll A. (2000) Interannual variability of the North Sea primary production: comparison from two model studies. *Continental Shelf Research* **20**, 129-151.
- Slomp C. P., Malschaert J. F. P., Lohse L., and van Raaphorst W. R. (1997) Iron and manganese cycling in different sedimentary environments on the North Sea continental margin. *Continental Shelf Research* **17**(9), 1083-1117.
- Smith C. R., Pope R. H., DeMaster D. J., and Magaard L. (1993) Age-dependent mixing of deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 1473-1488.
- Smith Jr. K. L. and Kaufmann R. S. (1999) Long-term discrepancy between food supply and demand in the Deep Eastern North Pacific. *Science* **284**, 1174-1177.
- Soetaert K. and Herman P. M. J. (1995) Nitrogen dynamics in the Westerschelde estuary (SW Netherlands) estimated by means of the ecosystem model MOSES. *Hydrobiologia* **311**, 225-246.

- Soetaert K., Herman P. M. J., and Middelburg J. J. (1996) A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(6), 1019-1040.
- Soetaert K., Herman P. M. J., Middelburg J. J., Heip C., Smith C. L., Tett P., and Wild-Allen K. (2001) Numerical modelling the shelf break ecosystem: reproducing benthic and pelagic measurements. *Deep-Sea Research II*.
- Soetaert K., Middelburg J. J., Herman P. M. J., and Buis K. (2000) On the coupling of benthic and pelagic biogeochemical models. *Earth-Science Reviews* **51**, 173-201.
- Steeffel C. I. and MacQuarrie K. T. B. (1996) Approaches to modelling reactive transport in porous media. In *Reactive transport in porous media*, Vol. 34 (ed. P. C. Lichtner, C. I. Steefel, and E. H. Oelkers), pp. 83-129. Mineralogical society of America.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1996) *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons.
- Suess E. (1980) Particulate organic carbon flux in the oceans - surface productivity and oxygen utilization. *Nature* **288**, 260-263.
- Tromp T. K., Cappellen P. V., and Key R. M. (1995) A global model for the early diagenesis of organic carbon and organic phosphorus in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(7), 1259-1284.
- Turnewitsch R., Witte U., and Graf G. (2000) Bioturbation in the abyssal Arabian Sea: influence of fauna and food supply. *Deep-Sea Research II* **47**, 2877-2911.
- Ullman W. J. and Aller R. C. (1982) Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnology and Oceanography* **27**, 522-556.
- Van Cappellen P. and Berner R. A. (1988) A mathematical model for the early diagenesis of phosphorus and fluorine in marine sediments: Apatite precipitation. *American Journal of Science* **288**, 289-333.
- Van Cappellen P. and Gaillard J.-F. (1996) Biogeochemical dynamics in aquatic sediments. In *Reactive transport in porous media*, Vol. 34 (ed. P. C. Lichtner, C. I. Steefel, and E. H. Oelkers), pp. 335-376. Mineralogical Society of America.
- Van Cappellen P., Gaillard J. F., and Rabouille C. (1993) Biogeochemical transformations in Sediments: Kinetic models of early diagenesis. In *Interactions of C, N, P and S. Biogeochemical Cycles and Global Change*, Vol. 14 (ed. R. Wollast, F. T. Mackenzie, and L. Chou), pp. 401-445. Springer Verlag.
- Van Cappellen P. and Wang Y. (1995) Metal cycling in surface sediments: modelling the interplay of transport and reaction. In *Metal contaminated aquatic sediments* (ed. H. E. Allen), pp. 21-64. Ann Arbor Press.
- Van Cappellen P. and Wang Y. (1996a) Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *American Journal of Science* **296**, 179-243.
- Van Cappellen P. and Wang Y. (1996b) STEADYSED1 - Documentation and user's manual. *School of Earth and Atmospheric Sciences, Atlanta, Georgia, USA*.
- Weissberg H. (1963) Effective diffusion coefficients in porous media. *Journal of Applied Physics* **34**, 2636-2639.
- Wenzhöfer F. (1999) Biogeochemical processes at the sediment water interface and quantification of metabolically driven calcite dissolution in deep sea sediments, Universität Bremen.

- Westrich T. J. and Berner R. A. (1984) The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested. *Limnology and Oceanography* **29**(2), 236-249.
- Wheatcroft R. A., Jumars P. A., Smith C. R., and Nowell A. R. M. (1990) A mechanistic view of the particulate bioturbation coefficient: Step lengths, rest periods and transport directions. *Journal of Marine Research* **48**, 177-207.
- Wijsman J. W. M., Herman P. M. J., Middelburg J. J., and Soetaert K. (in press) A model for early diagenetic processes in sediments of the continental shelf of the Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*.
- Witte U. and Pfannkuche O. (2000) High rates of benthic carbon remineralization in the abyssal Arabian Sea. *Deep-Sea Research II* **47**, 2785-2804.
- Wolery T. J. (1983) EQ3NR - A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: User's guide and documentation., University of California, Livermore.
- Wyrtki K. (1971) *Oceanographic Atlas of the international Indian Ocean Expedition*. National Science Foundation.
- Wyrtki K. (1973) Physical oceanography of the Indian Ocean. In *The Biology of the Indian Ocean* (ed. B. Zeitzschel), pp. 18-36. Springer.

## Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer Priv.-Doz. Dr. Klaus Wallmann für die Vergabe der Arbeit, die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit und das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Die Kombination aus Zielstrebigkeit zum Erfolg des Projektes und die Offenheit auch für neue Themen war ein sehr fruchtbarer Nährboden für meine Arbeit am GEOMAR.

Für die Begutachtung der Arbeit und die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe möchte ich mich ganz besonders bei Prof. Dr. Erwin Suess bedanken.

Bei Dr. Andreas Moll möchte ich mich für die konstruktiven Diskussionen und Ratschläge sowie für die Daten bedanken, die letztlich die erfolgreiche Modellkopplung von C. CANDI und ECO-HAM erst möglich gemacht haben.

Dr. Bernard Boudreau, Dr. Philippe van Cappelen, Dr. Jack Middelburg und Dr. Burke Hales danke ich für die persönlichen Gespräche und für die hilfreichen Tips per e-mail. Insbesondere Dr. Bernard Boudreau danke ich für die sehr guten Reviews meiner Artikel und die vielen e-mails mit Hilfen und Anregungen.

Für die gute Zusammenarbeit bei der Modellentwicklung, die vielen Tips bei der Bewältigung der vielfältigen chemischen Probleme und die fruchtbaren Diskussionen möchte ich mich bei Dr. Matthias Haeckel bedanken. Bei Karen Hansen möchte ich mich für die vielen Diskussionen und die Durchsicht einiger Kapitel dieser Arbeit bedanken.

Bei meiner Freundin Alke Spreckelsen und meinem kleinen Sohn Hendrik möchte ich mich für die Unterstützung und für die Geduld bedanken. Gerade, wenn die Aufmerksamkeit auf andere Dinge gerichtet wird, kommen neue Ideen, oder es zeigen sich Wege zur Lösung des Problems, an dem man schon den ganzen Tag verzweifelt ist.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern für die große Unterstützung bedanken, insbesondere bei meiner Mutter, die die Fertigstellung dieser Arbeit noch gerne erlebt hätte.