

CO₂ and O₂ Dynamics
and Ocean-Atmosphere Fluxes
in the Eastern Tropical North Atlantic

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von **Björn Fiedler**

Kiel, Dezember 2012

Referent/in: Prof. Dr. Arne Körtzinger

Korreferent/in: Dr. Hermann W. Bange

Tag der mündlichen Prüfung: 22.01.2013

Zum Druck genehmigt: 22.01.2013

gez. Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang J. Duschl

- Dekan -

Abstract

Detailed knowledge about the CO₂ exchange between ocean and atmosphere plays a key role in understanding the past and present state of the global carbon cycle and predicting its future. Despite a growing data base, the present global uptake rate of the world ocean for anthropogenic CO₂ still has an uncertainty of 50 % (+2.0 ±1.0 Pg C yr⁻¹) which to a major extent is due to limited temporal and spatial coverage of CO₂ measurements within large parts of the oceans. This calls for an improvement.

So far vertical profiles of CO₂ and O₂ can only be assessed through laborious discrete sampling. Therefore, a major aim of this thesis was to develop simultaneous sensor based measurements of CO₂ and O₂ from an autonomous profiling device. For this purpose, a small-sized and submersible pCO₂ sensor was assessed for accuracy of measurements in underway mode during two independent cruises. Sensor accuracy for underway measurements was found to be <4 µatm. Subsequently, a typical profiling Argo float was equipped with this pCO₂ sensor and an optode O₂ sensor for high resolution measurements in the surface ocean layer. Consecutive deployments of the prototype profiling float were carried out at the Cape Verde Ocean Observatory (CVOO) in the eastern tropical North Atlantic. The profiling float performed upcasts every 31 h while measuring pCO₂, O₂, salinity, temperature and hydrostatic pressure in the upper 200 m of the water column. Accuracies for float-borne measurements of pCO₂ were found to be 10 – 15 µatm for water column and 5 µatm for surface measurements. Elaborate in-air measurements for in situ offset correction of O₂ measurements yielded an accuracy of 2 µmol kg⁻¹.

Time series observations for CO₂ and O₂ were established at CVOO over the course of this thesis. By combination of float-borne and ship-based ocean time series data with atmospheric measurements at the Cape Verde Atmospheric Observatory (CVAO) a first assessment of seasonal cycles for O₂ and CO₂ air-sea gas exchange (ASE) was conducted. Continuous O₂ supersaturation of the surface layer drives a permanent outgassing over the year (5.0 ±2.5 mol m⁻² yr⁻¹) with only minor seasonal variation, while CO₂ air-sea fluxes show a pronounced uptake of atmospheric CO₂ during winter/spring which turns into a moderate outgassing during early summer. On an annual scale in- and outgassing was found to be nearly balanced with a residual net CO₂ influx of -0.08 ±0.32 mol m⁻² yr⁻¹. The summer decrease in dissolved inorganic carbon (DIC) of ~35 µmol kg⁻¹ was found to be mainly driven by net community production (NCP; ~79 %) and to a lesser extent by ASE (~21 %). Overall NCP derived from mass budget calculations was found to be 3.4 mmol C m⁻² d⁻¹.

Furthermore, this thesis reports on the occurrence of hypoxic to anoxic waters in the normally well-oxygenated open North Atlantic Ocean observed by an autonomous profiling float as well as by

mooring based observations at CVOO. In general, oxygen depletion within the water column due to bacterial oxidation of organic matter is a common feature in ocean water masses. Severe hypoxic ($<20 \mu\text{mol O}_2 \text{ kg}^{-1}$) as well as anoxic ($<1 \mu\text{mol O}_2 \text{ kg}^{-1}$) waters as a consequence of limited lateral exchange and/or ventilation combined with enhanced production of organic matter can be observed in many coastal areas of the world ocean. However, within the framework of this thesis exceptionally low O_2 concentrations just below the mixed layer were found in the open North Atlantic Ocean ($0 - 20 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Such low concentrations have never been reported before for this region. The O_2 depleted water masses were isolated and transported by mesoscale eddies which originated in the coastal Mauritanian upwelling and propagated westwards. Obtained data suggest that the eddies' subsurface layers were subject to intensified respiration (up to $0.15 \mu\text{mol O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$) due to elevated payloads of organic matter resulting in strong hypoxic and anoxic conditions. A carbon export flux of $0.24 \pm 0.07 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ out of the euphotic zone was determined for one of these eddies.

Zusammenfassung

Um den globalen Kohlenstoffkreislauf von seiner Vergangenheit bis hin zu zukünftigen Veränderungen besser verstehen und beschreiben zu können, bedarf es eines präzisen Verständnisses des Gasaustausches von CO₂ zwischen dem Ozean und der Atmosphäre. Obgleich die Datengrundlage hierfür stetig zunimmt, beinhaltet die Abschätzung der ozeanischen Senke von anthropogenem CO₂ immer noch eine Unsicherheit von 50 % (+2.0 ±1.0 Pg C a⁻¹). Diese ist zu großem Teil auf eine unzureichende raumzeitliche Abdeckung von CO₂ Messungen in den Ozeanen zurückzuführen und es bedarf daher einer deutlichen Verbesserung dieser Situation.

Bisher konnten Vertikalprofile für CO₂ und O₂ nur durch verhältnismäßig aufwendige diskrete Probennahmen aufgelöst werden. Daher war eines der Ziele der vorliegenden Arbeit die Entwicklung und Erprobung von sensorbasierten CO₂ und O₂ Messungen auf einem autonom profilierenden Tiefendrifter. Zu diesem Zweck wurde ein neuartiger Unterwasser CO₂ Sensor während zwei Forschungsexpeditionen hinsichtlich seiner Genauigkeit untersucht. Messungen dieses Sensors im Durchflussbetrieb ergaben eine Genauigkeit von <4 µatm. Ein konventioneller Argo Tiefendrifter wurde mit einem solchen CO₂ Sensor und zusätzlich einem O₂ Sensor ausgestattet, um hochaufgelöste Messungen im Oberflächenozean autonom durchführen zu können. Der Prototyp Tiefendrifter wurde insgesamt viermal im tropischen Nordostatlantik in unmittelbarer Nähe zum kapverdischen Ozeanobservatorium (CVOO) eingesetzt und lieferte alle 31 h hochaufgelöste Vertikalprofile für CO₂ Partialdruck ($p\text{CO}_2$), O₂, Salzgehalt, Temperatur und hydrostatischen Druck in den oberen 200 m der Wassersäule. Gemessener $p\text{CO}_2$ während dieser Vertikalprofile erreichte eine Genauigkeit von 10 – 15 µatm, wohingegen die $p\text{CO}_2$ Messungen unmittelbar an der Oberfläche eine Genauigkeit von 5 µatm aufwiesen. Eine neu entwickelte Methode zur in situ Drift-Korrektur des O₂ Sensors ergab eine Genauigkeit von 2 µmol kg⁻¹.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden Zeitserienbeobachtungen für CO₂ und O₂ bei CVOO erfolgreich etabliert. Diese schiffsbasierten Messungen wurden zusammen mit den Tiefendrif-tergestützten Beobachtungen, sowie mit atmosphärischen CO₂ und O₂ Messungen am kapverdischen Atmosphärenobservatorium (CVAO) verwendet, um die jahreszeitliche Variabilität des Ozean-Atmosphäre Flusses für CO₂ und O₂ zu bestimmen. Für O₂ wurde ein kontinuierliches Ausgasen aus dem Ozean in die Atmosphäre mit nur geringer saisonaler Variabilität beobachtet (5.0 ±2.5 mol m⁻² a⁻¹), wohingegen für atmosphärisches CO₂ der Ozean eine ausgeprägte Senke im Winter/Frühling darstellt, welche sich dann in eine Quelle während der Sommermonate entwickelt. Über den Zeitraum eines gesamten Jahres befinden sich diese beiden Prozesse annähernd im Gleichgewicht (-0.08 ±0.32 mol m⁻² a⁻¹). Die beobachtete Erniedrigung im gelösten anorganischen

Kohlenstoff (DIC) von $35 \mu\text{mol kg}^{-1}$ wurde hauptsächlich aufgrund von Netto-Kohlenstoffaufnahme durch die Planktongemeinschaft (NCP; $\sim 79\%$) und zu einem geringeren Anteil vom Gasaustausch ($\sim 21\%$) verursacht. Für diesen Zeitraum wurde mit Hilfe eines Massenbudgets eine NCP Rate von $3.4 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ bestimmt.

Weiterhin wird in dieser Dissertation über die ungewöhnliche Beobachtung von hypoxischen als auch anoxischen Wassermassen im offenen tropischen Nordatlantik berichtet. Die Detektion solcher Wassermassen erfolgte durch autonome Sauerstoffmessungen sowohl auf der CVOO Verankerung als auch durch einen profilierenden Tiefendrifter. Allgemein können hypoxische ($< 20 \mu\text{mol O}_2 \text{ kg}^{-1}$) als auch anoxische ($< 1 \mu\text{mol O}_2 \text{ kg}^{-1}$) Wassermassen als Konsequenz aus limitierender Wassermassenventilation und erhöhter Respiration von organischen Material entstehen, welches im Atlantik eigentlich nur für küstennahe Ozeanregionen bekannt ist. Jedoch gelang es im Rahmen dieser Arbeit solche Wassermassen mit außerordentlich niedrigen Sauerstoffgehalten direkt unterhalb der Deckschicht ($0 - 20 \mu\text{mol kg}^{-1}$) und dazu im offenen tropischen Nordatlantik zu identifizieren. Solche drastischen O_2 Anomalien sind gänzlich unbekannt in dieser Region. Die Analyse der Daten zeigt, dass diese Wassermassen aus mesoskaligen Wirbelstrukturen mit Ursprung im Mauretanischen Küstenauftrieb resultieren. In diesen Wirbeln findet eine erhöhte Sauerstoffzehrung von bis zu $0.15 \mu\text{mol O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ statt, welche begünstigt durch eine hohe Fracht an organischem Material bis zur völligen Aufzehrung von O_2 führen kann. Für einen dieser Wirbel konnte eine Exportrate von Kohlenstoff von insgesamt $0.24 \pm 0.07 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ in die darunterliegenden Wasserschichten ermittelt werden.