

Ocean a klimat:

wczoraj, dziś i jutro

Wykład 8:

Gazy o znaczeniu klimatycznym
(cykl węgla, CO_2 , metan, DMS)

Jacek Piskozub

Studium Doktoranckie IOPAN, semestr zimowy 2016/17 r.

<http://www.iopan.gda.pl/~piskozub/klimat/>

Jacek Piskozub “Klimat a ocean: wczoraj, dziś i jutro”, kurs wykładów dla doktorantów 10.2016 - 01.2017

- ✓ Maszyna klimatyczna Ziemia (*zmiennność w skali geologicznej*)
- ✓ Epoka lodowa w której żyjemy (*zmiennność w skali astronomicznej*)
- ✓ Gwałtowne zmiany klimatu (*deglacjacja, zmiennność “suborbitalna”*)
- ✓ Holocen: klimat, ocean a cywilizacja, (*stała słoneczna i wulkanizm*)
- ✓ Północny Atlantyk – kuźnia klimatu (*cyrkulacja termohalinowa*)
- ✓ Zmiennność klimatu w skali dekadalnej (AMO, NAO, PDO)
- ✓ Tropiki a zmiennność klimatu (*ENSO, huragany, monsuny*)
- ✓ Aerozol: wielka niewiadoma klimatyczna
- ✓ **Gazy o znaczeniu klimatycznym (cykl węgla, CO₂, metan, DMS)**
- ✓ Globalne ocieplenie a ocean (*zmiennność antropogeniczna*)
- ✓ Zmiany klimatyczne w rejonach polarnych

Radiative Balance:

$$S (1 - \alpha) = 4 f \sigma T^4$$

S = received Solar radiation (UV)

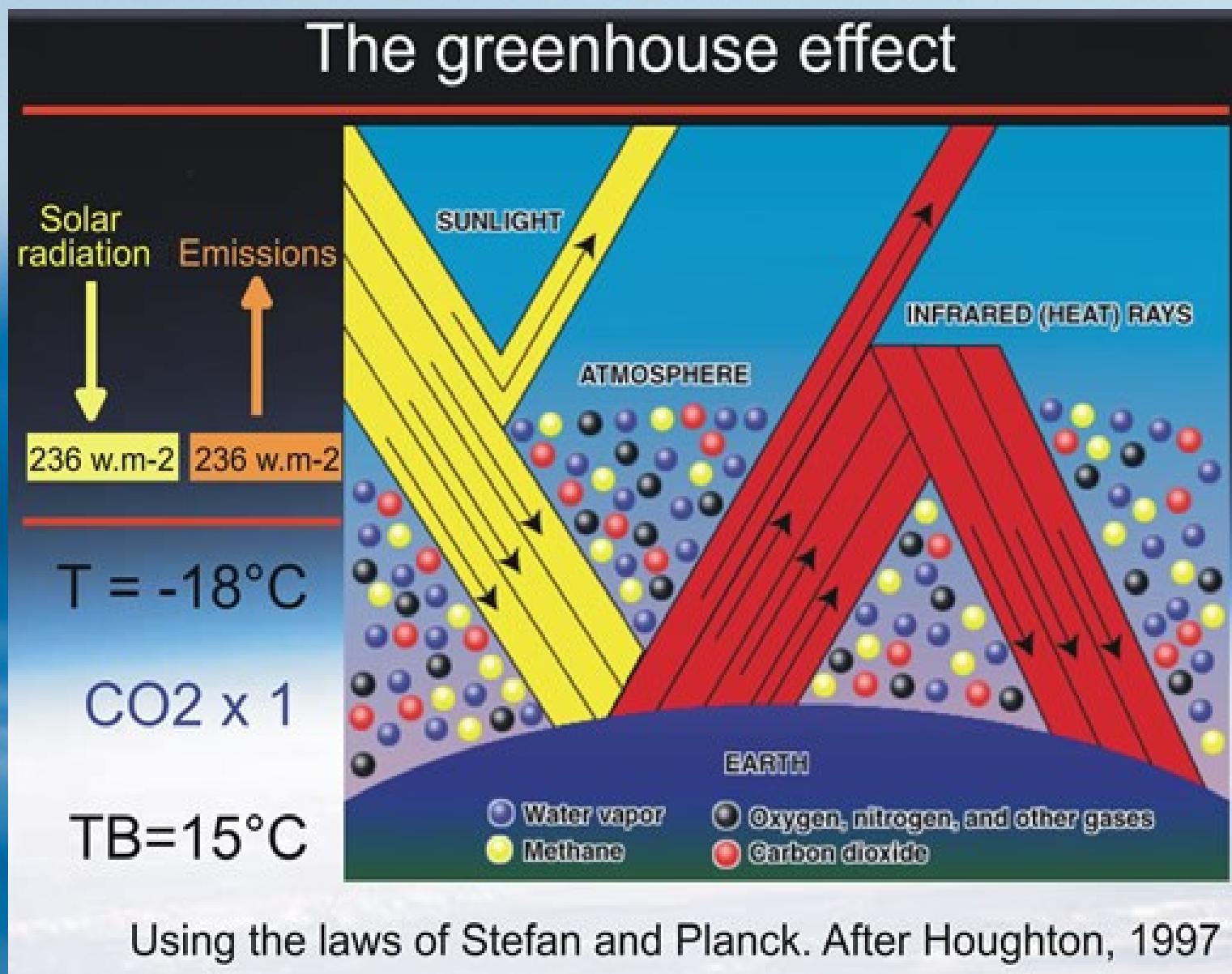
α = planetary albedo (the fraction of S that is reflected)

f = 'greenhouse' IR transmission factor

**σ = Stefan-Boltzman constant
(5.67×10^{-8} watts / (m²K⁴))**

T = radiating temperature

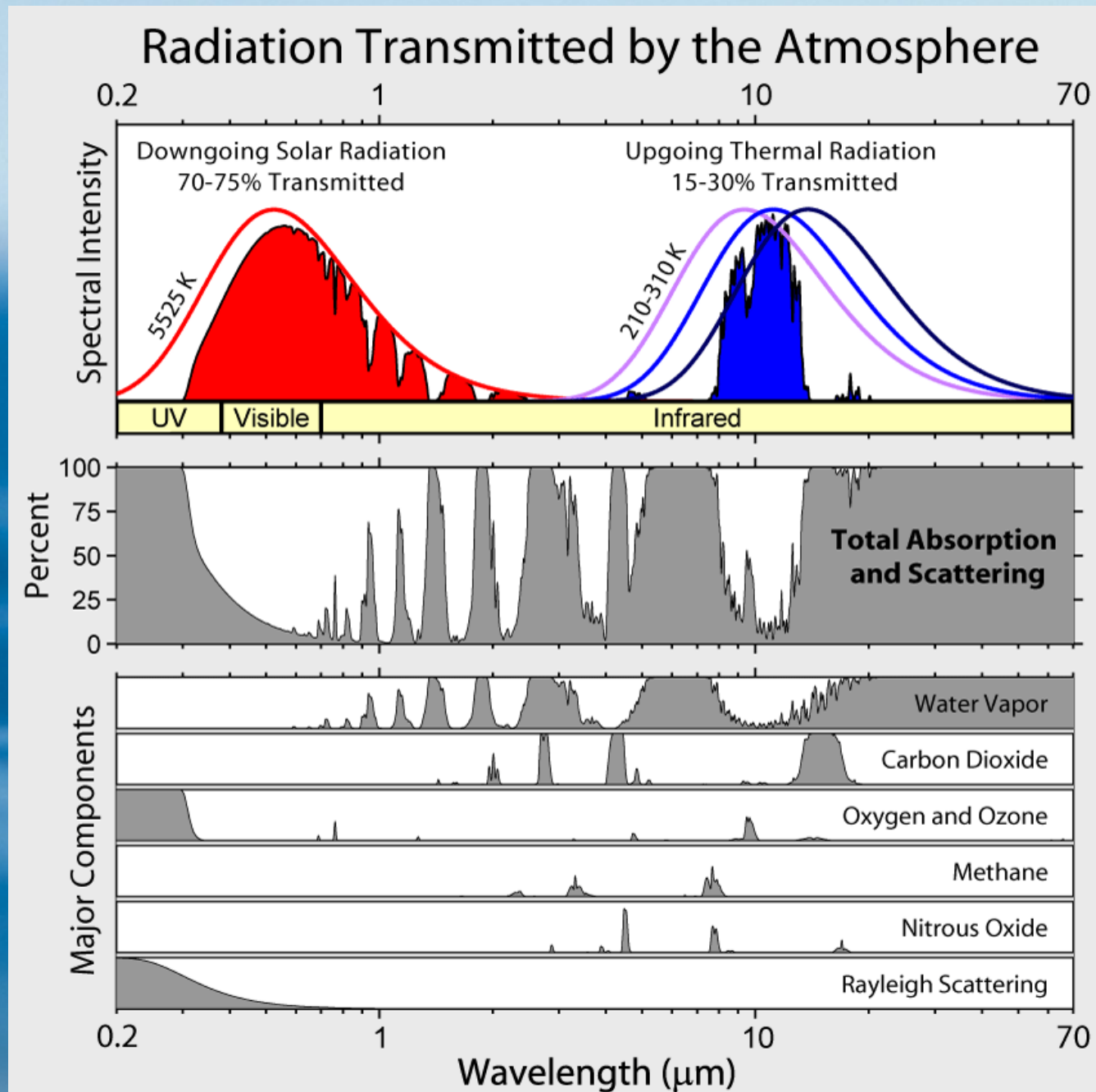
Jak działają gazy cieplarniane?



Proste użycie podstawowych praw fizyki i geometrii pozwala wyliczyć, że Ziemia byłaby 33 stopnie zimniejsza gdyby nie „gazy cieplarniane” H_2O , CO_2 , CH_4 .

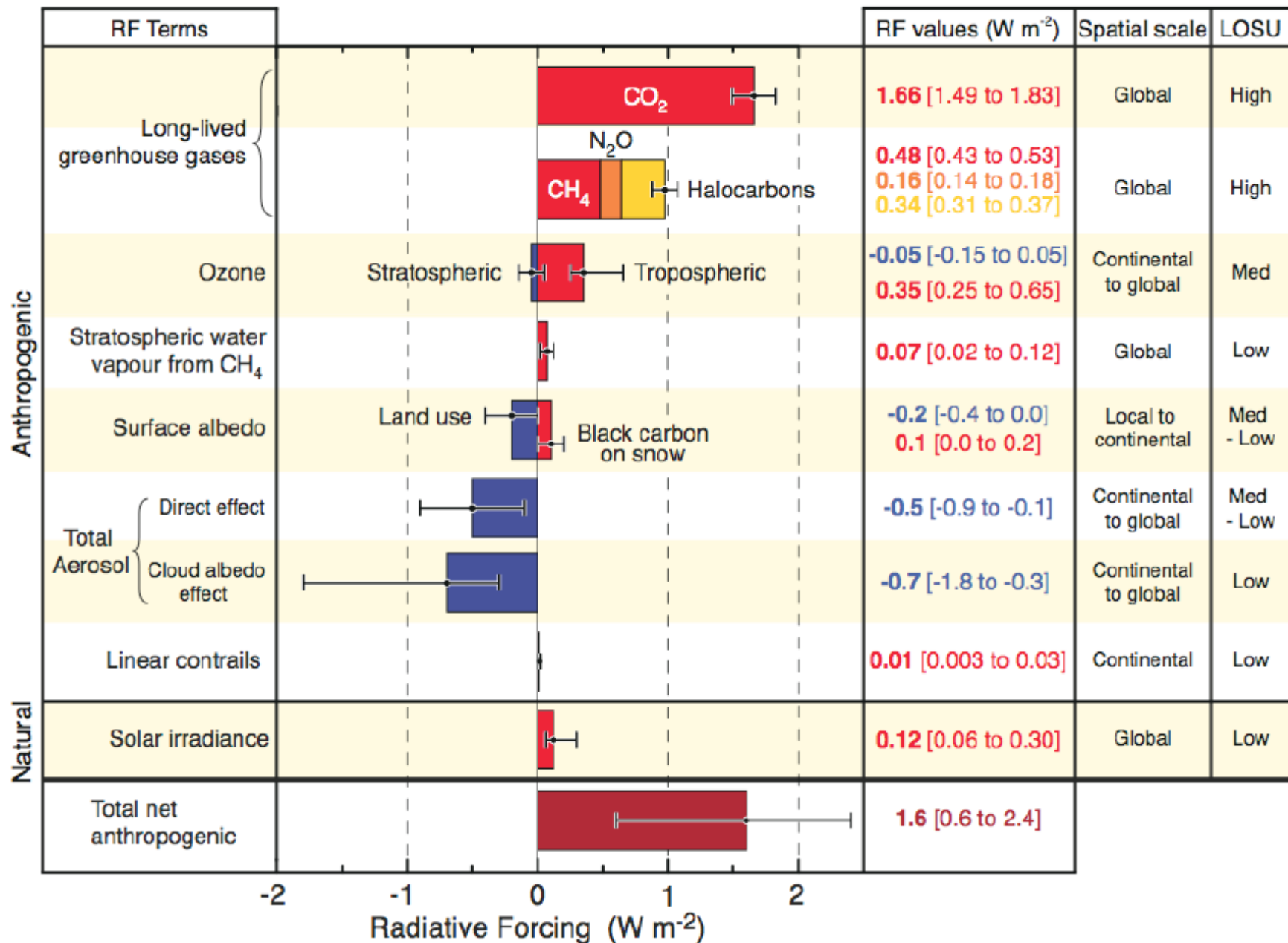
Efekt cieplarniany: co absorbuje w podczerwieni?

Gazy cieplarniane absorbują promieniowanie podczerwone, utrudniając jego ucieczkę w przestrzeń kosmiczną. Ze względu na różne długości fali ich pasm absorpcyjnych są one w stanie łącznie absorbować w prawie całym zakresie podczerwonym. Zakres widzialny jest jednym z nielicznych pasm promieniowania elektromagnetycznego dla którego atmosfera ziemska jest przezroczysta.

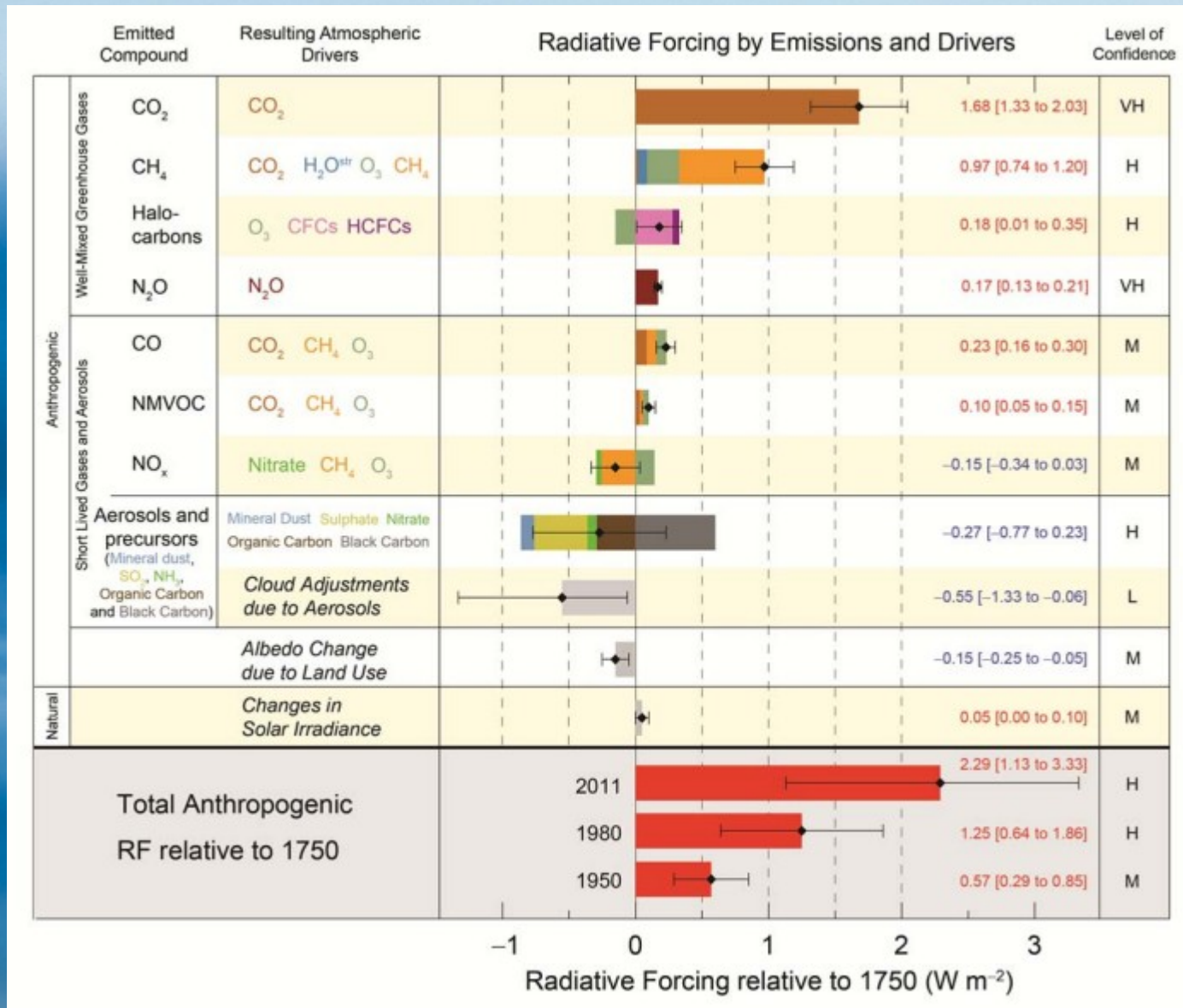


Raport IPCC: stan wiedzy na rok 2007

Radiative Forcing Components



Wymuszenia radiacyjne w porównaniu do czasów przedprzemysłowych



Co oznaczają: wymuszenie radiacyjne, sprzężenia zwrotne i czułość klimatu?

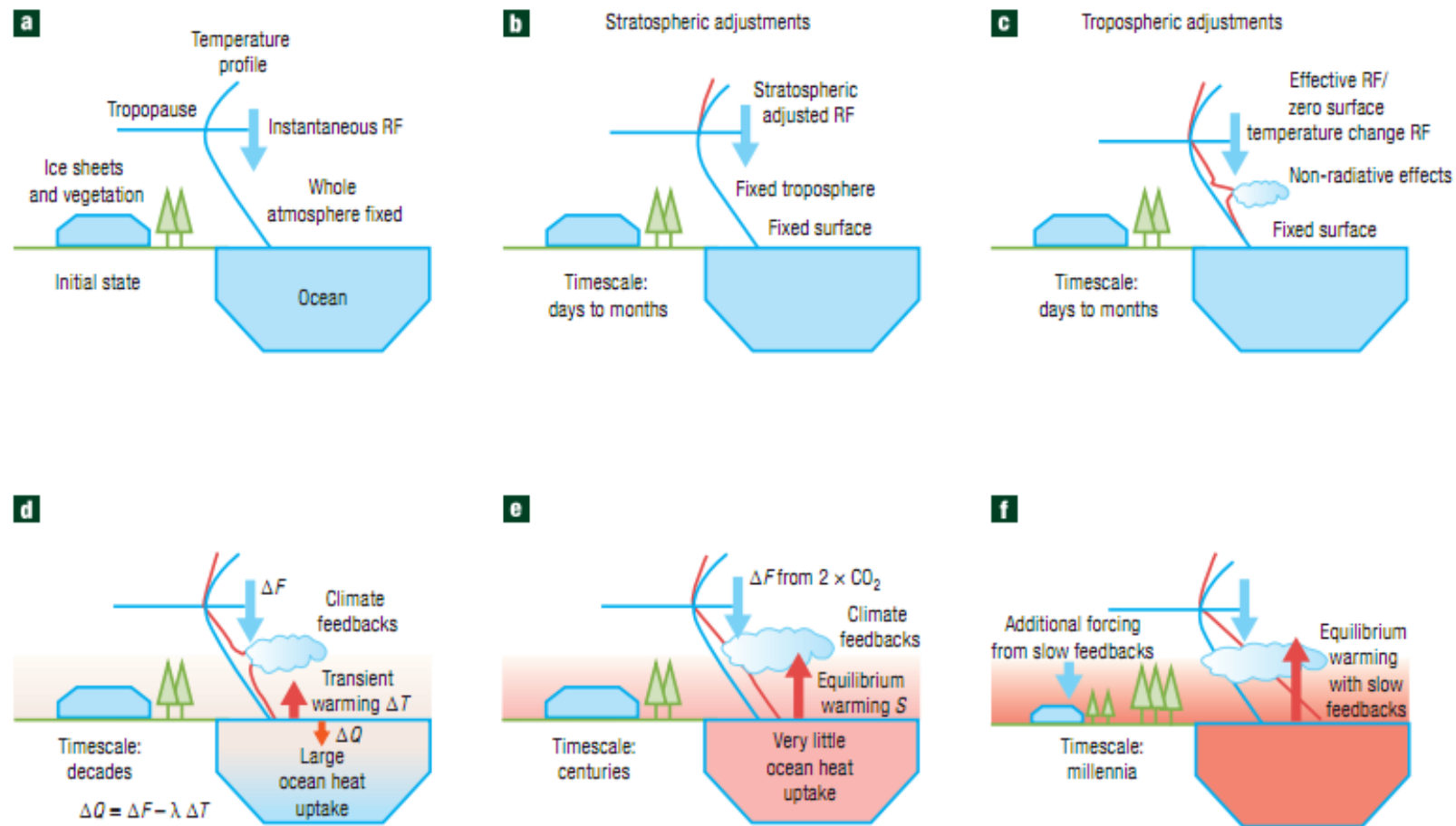


Figure 1 The concept of radiative forcing, feedbacks and climate sensitivity. **a**, A change in a radiatively active agent causes an instantaneous radiative forcing (RF). **b**, The standard definition of RF includes the relatively fast stratospheric adjustments, with the troposphere kept fixed. **c**, Non-radiative effects in the troposphere (for example of CO_2 heating rates on clouds and aerosol semi-direct and indirect effects) occurring on similar timescales can be considered as fast feedbacks or as a forcing. **d–f**, During the transient climate change phase (**d**), the forcing is balanced by ocean heat uptake and increased long-wave radiation emitted from a warmer surface, with feedbacks determining the temperature response until equilibrium is reached with a constant forcing (**e**, **f**). The equilibrium depends on whether additional slow feedbacks (for example ice sheets or vegetation) with their own intrinsic timescale are kept fixed (**e**) or are allowed to change (**f**).

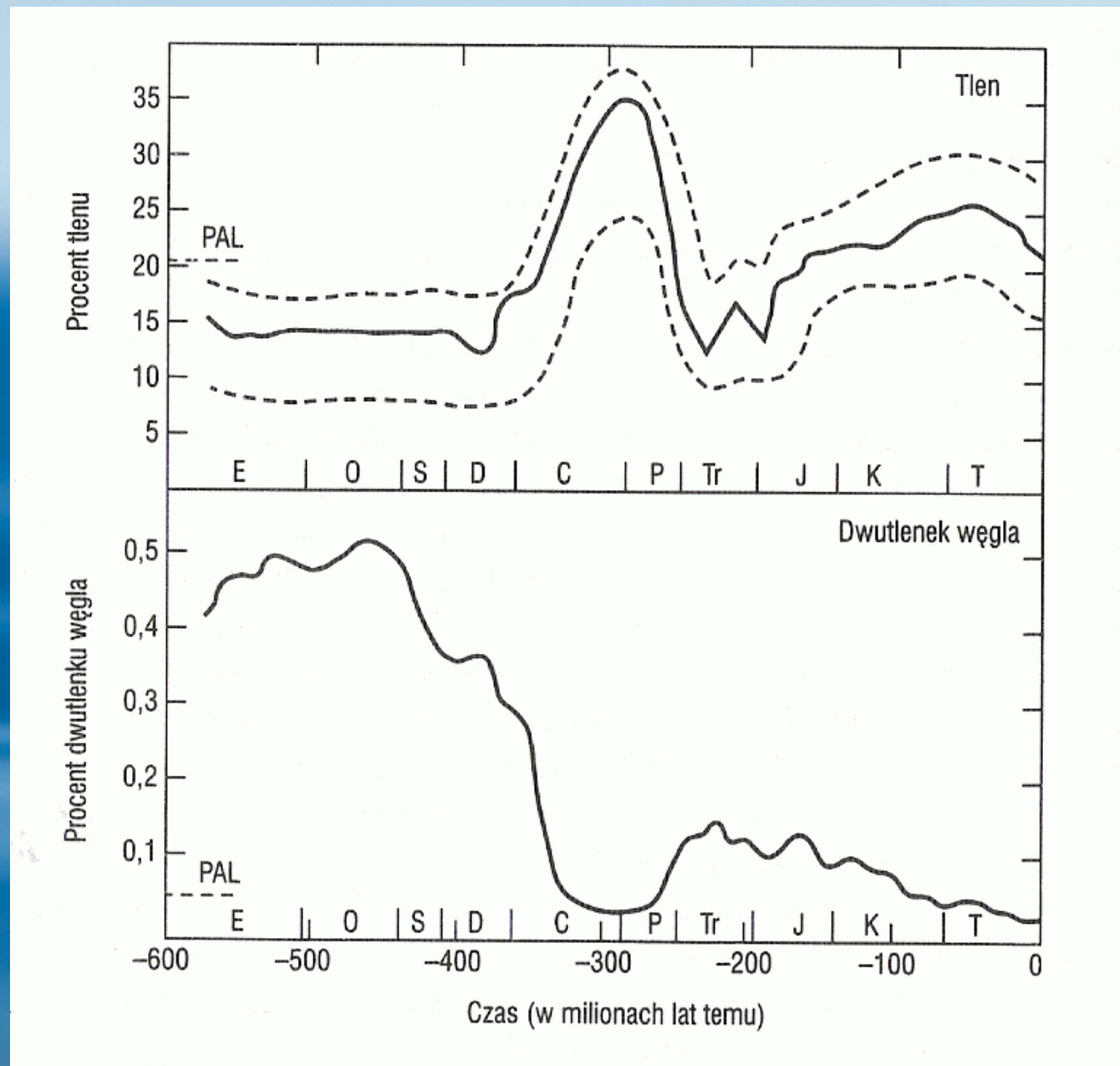
O_2 i CO_2 : szersze spojrzenie

Metoda:

Model z zastosowaniem względnej koncentracji C^{13} w osadach, oraz danych o cyklu węgla (wulkanizm, subdukcja, metabolizm, erozja itd.)

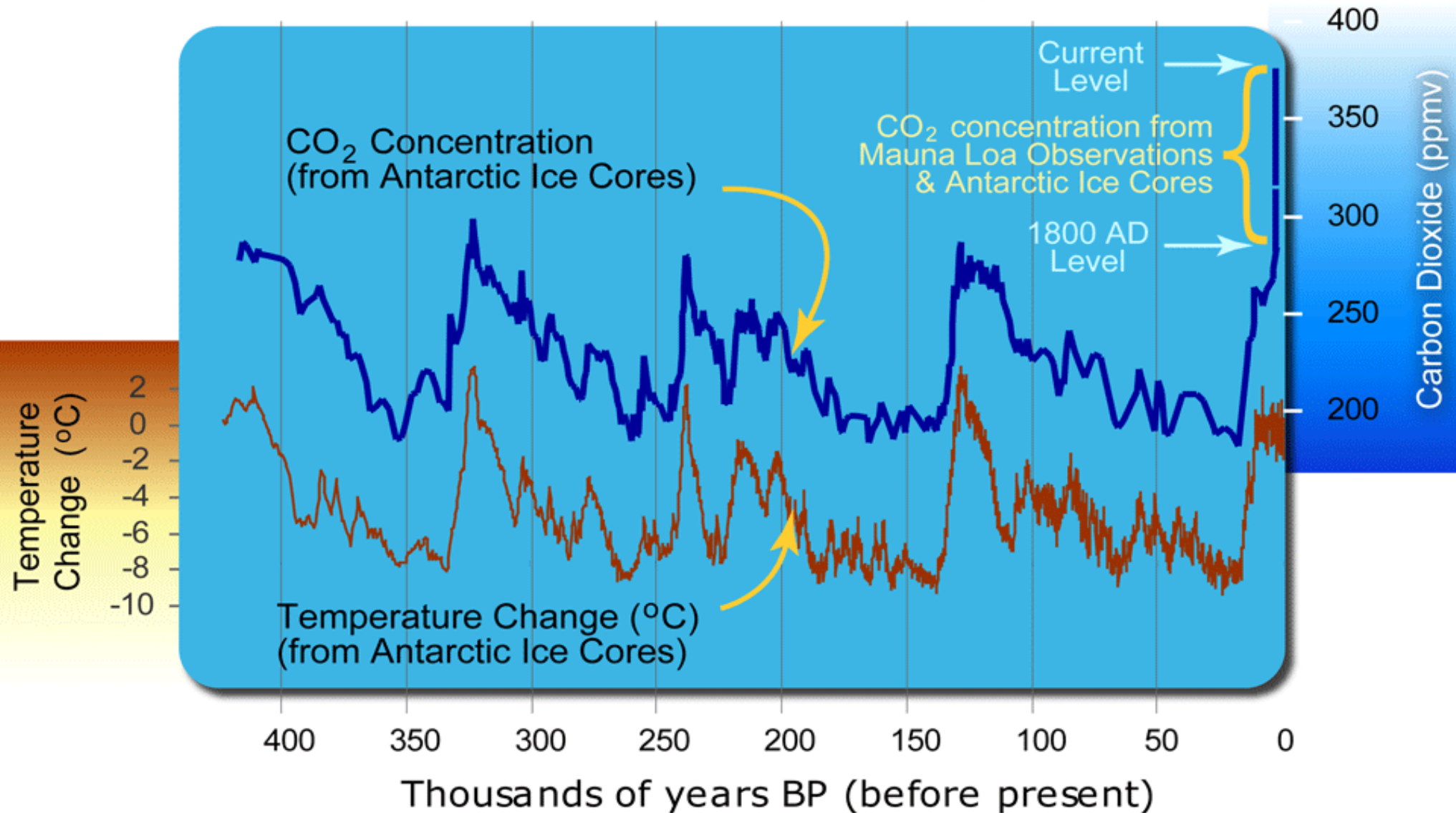
Wnioski:

Koncentracja CO_2 spada stopniowo w skali geologicznej – jednak z dużymi oscylacjami!



Zmiany koncentracji O_2 i CO_2 w fanerozoiku (N. Lane "Tlen" 2005 za Berner & Canfield 1989 oraz Berner 1994)

400 Thousand Years of Atmospheric Carbon Dioxide Concentration and Temperature Change



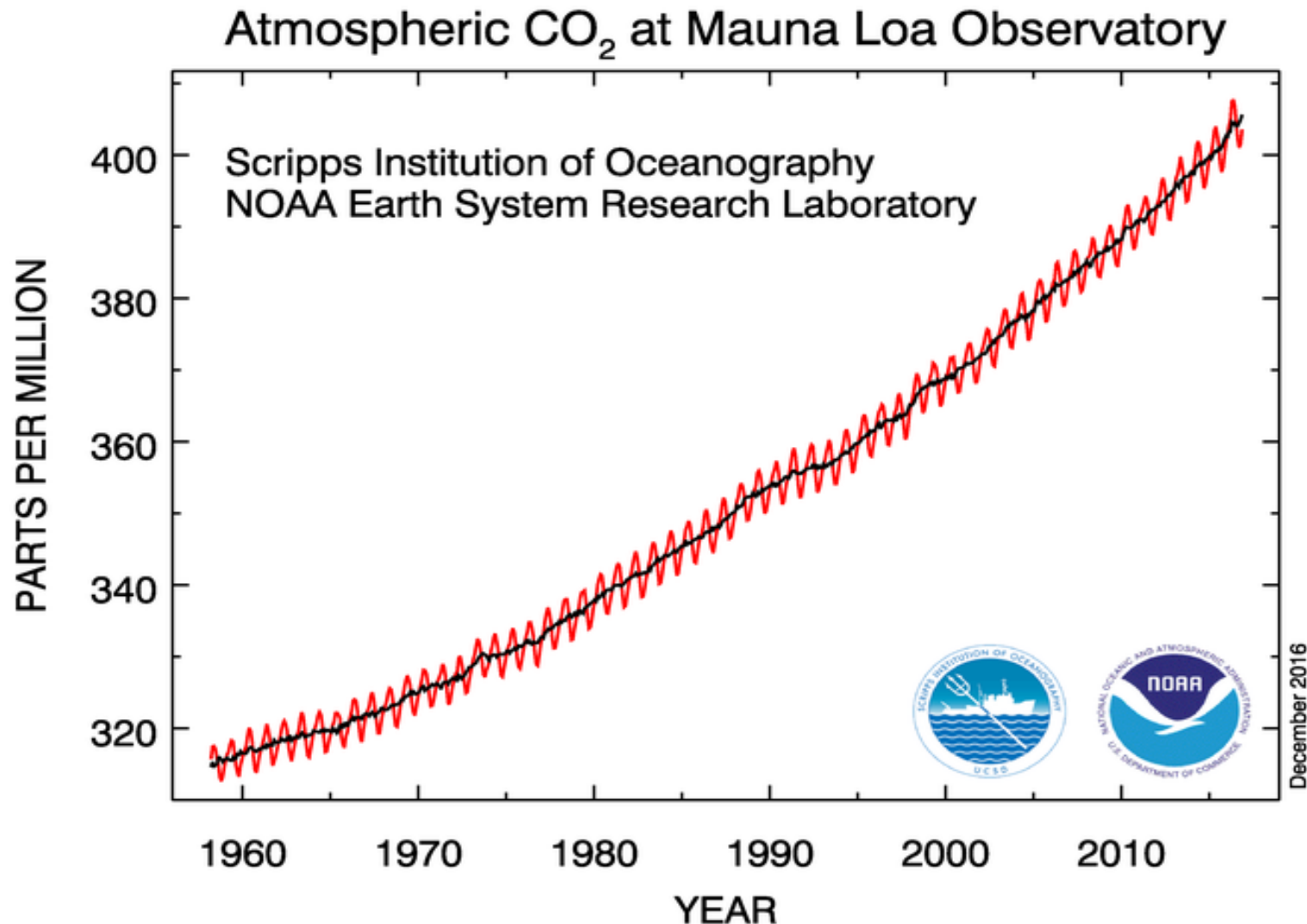
Data Source CO₂: <ftp://cdiac.ornl.gov/pub/trends/co2/vostok.icecore.co2>

Data Source Temp: <http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/trends/temp/vostok/vostok.1999.temp.dat>

Graphic: Michael Ernst, The Woods Hole Research Center



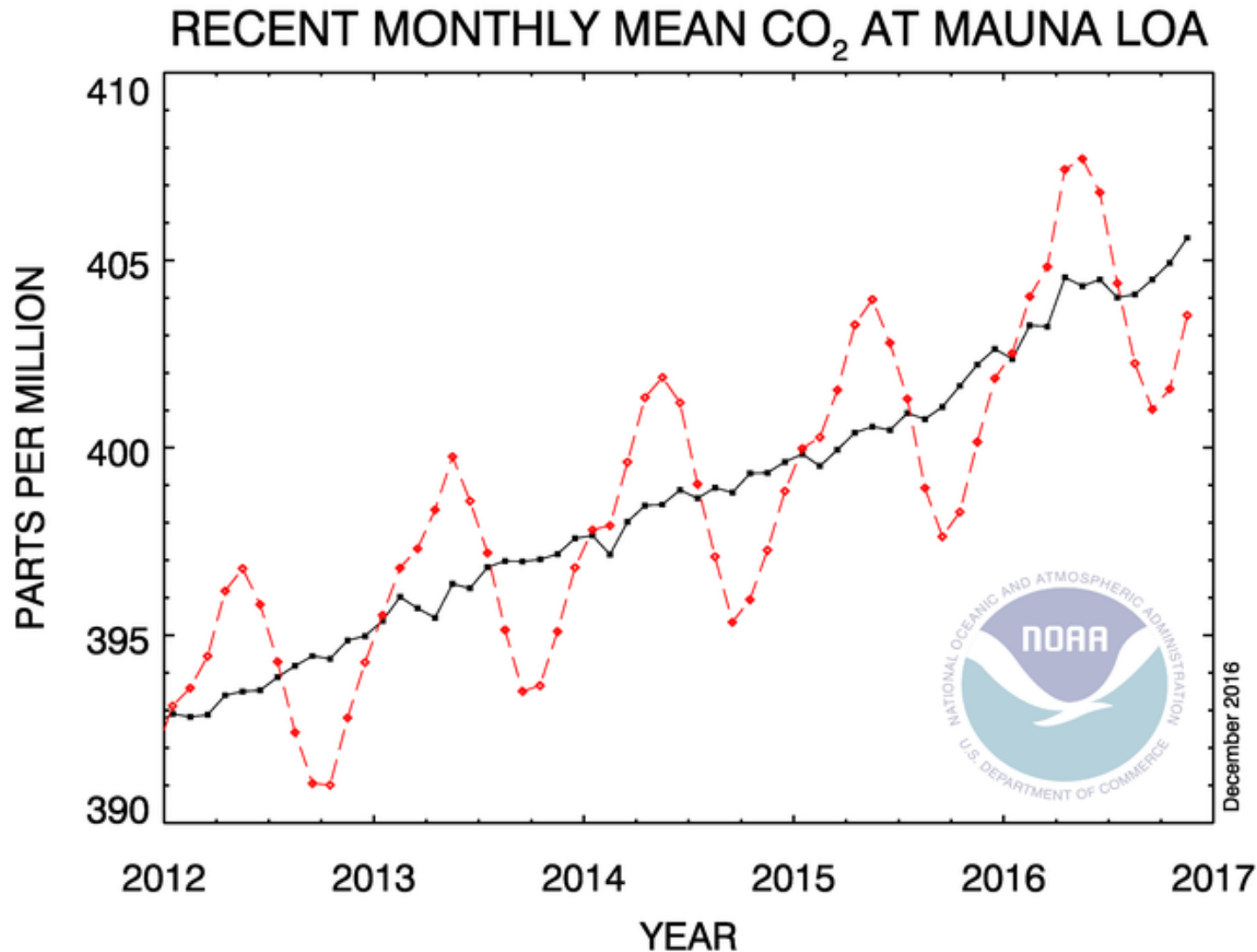
Wzrost CO₂: wynik naszych starań



Koncentracja CO₂ mierzona na Mauna Loa (Hawaje) od 1958 roku
(Keeling & Whorf, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>)

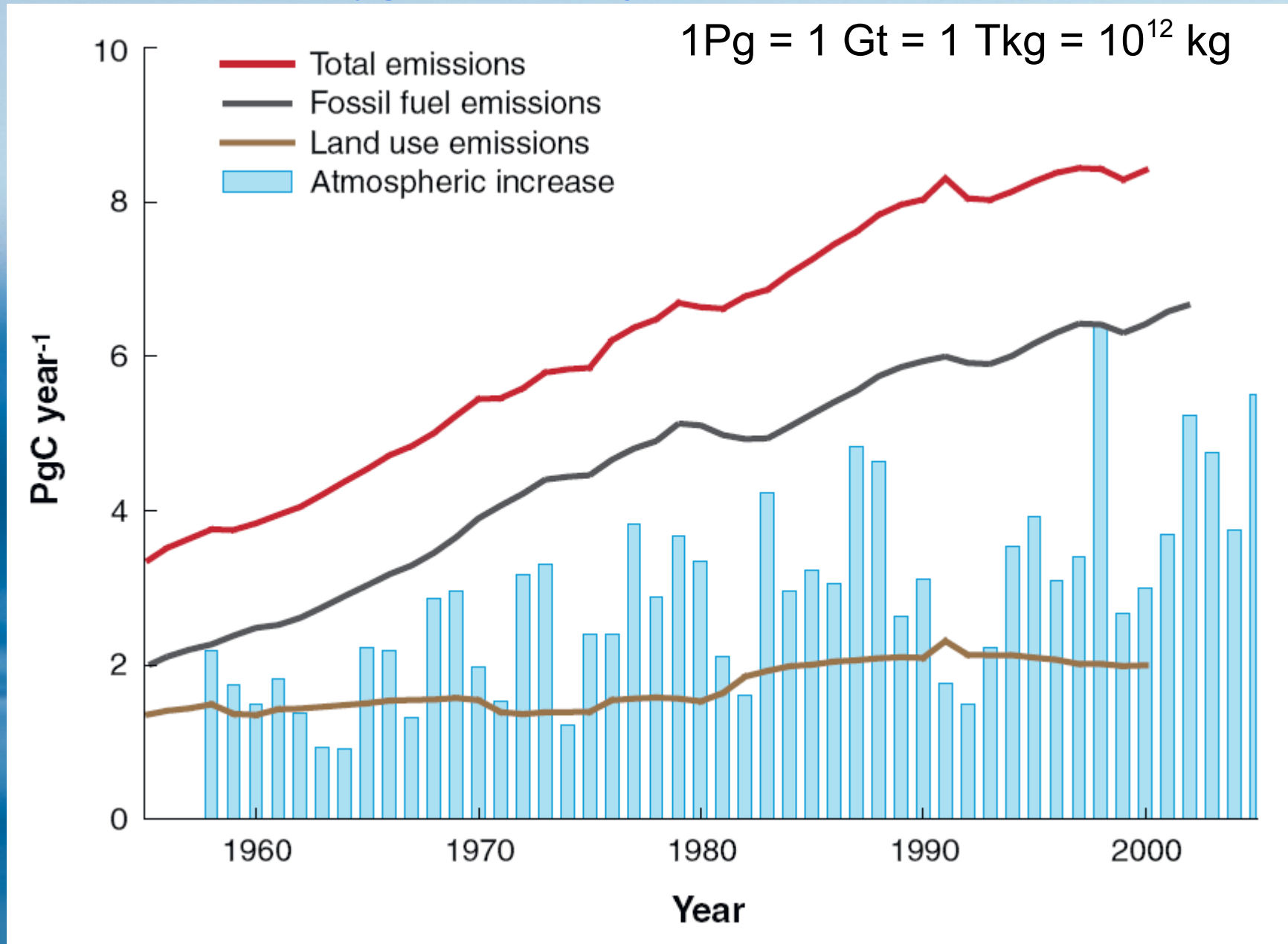
Charles D. Keeling 1928-2005

Ostatnie pięć lat zmian koncentracji CO₂



Trend rosnący koncentracji CO₂ nie ulega zmianie. Od początku pomiarów na Mauna Loa (1958) w każdym roku jest więcej dwutlenku węgla. Ostatnio przybywa ponad 2 ppm na rok.

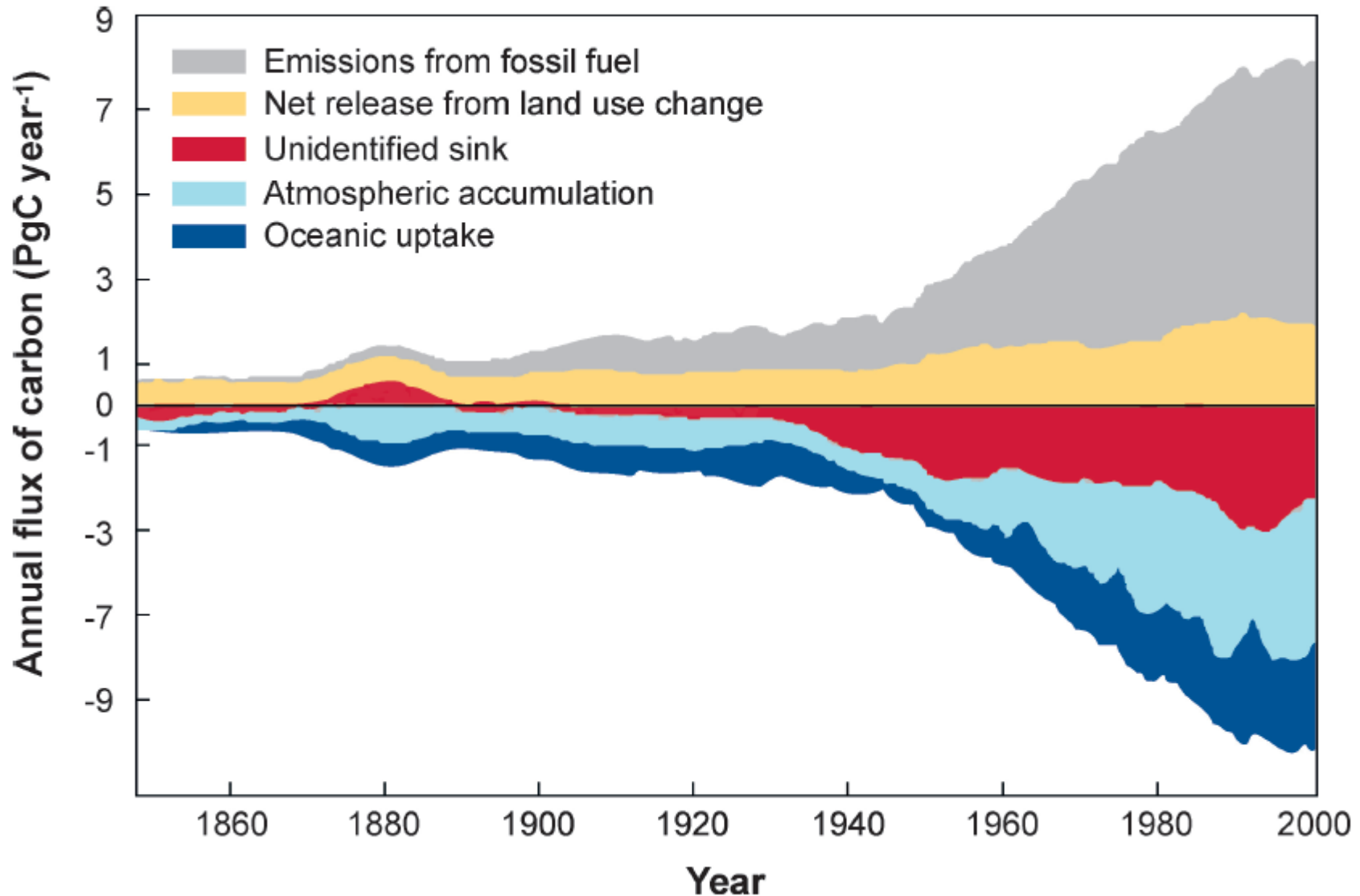
Ile węgla zostaje w atmosferze?



Produkujemy rocznie ok. 6 PgC spalając paliwa kopalne i być może 2 PgC wycinając lasy. Gdzie to się podziewa (nie wszystko w atmosferze).

Houghton 2007 (Annu. Rev. Earth Planet.)

Gdzie się podziewa ten węgiel?

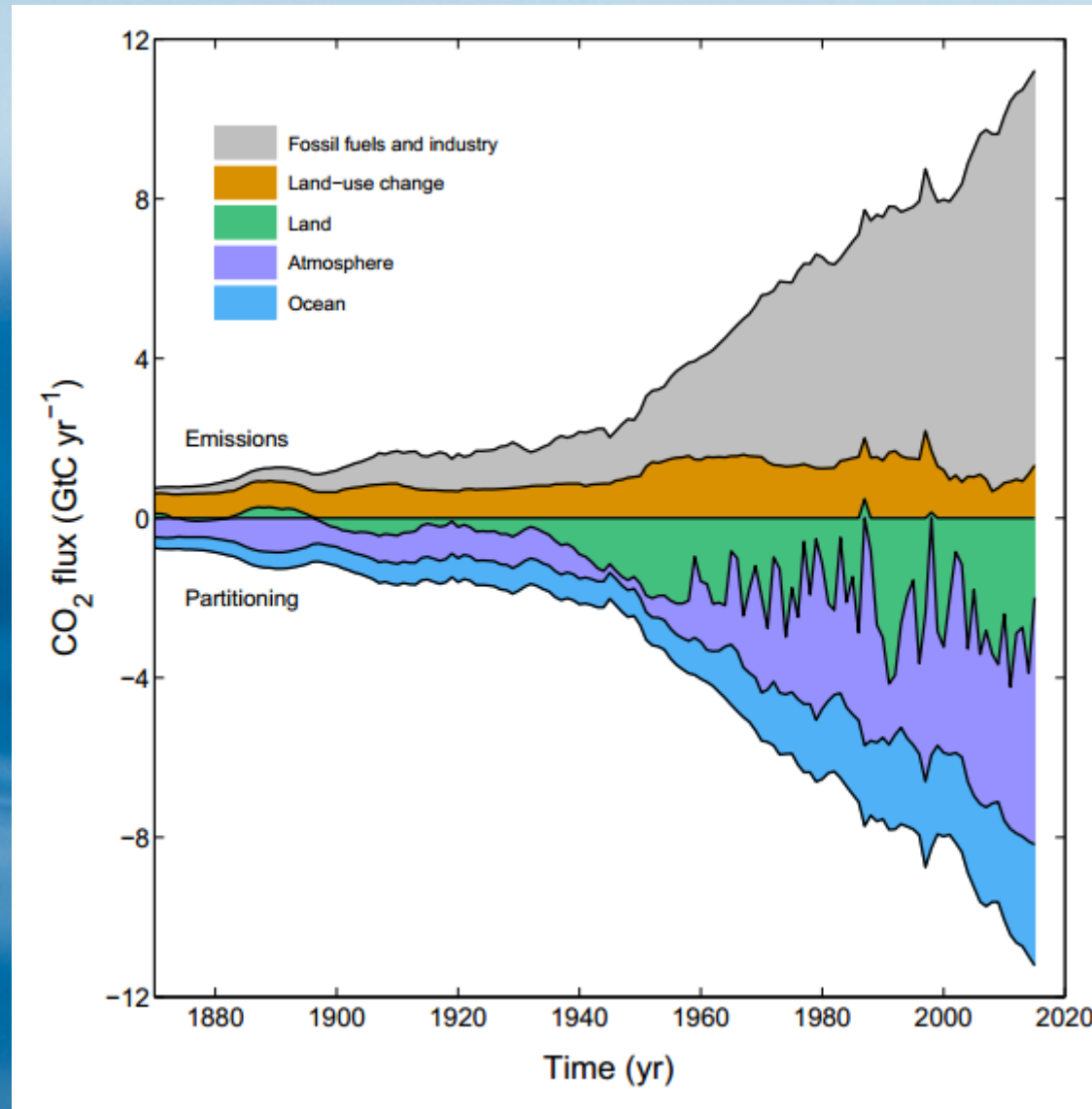


Tylko część wyprodukowanego przez nas CO₂ pozostaje w atmosferze. Reszta przepływa do oceanu lub pochłaniana jest przez rośliny lądowe (tu: “Unidentified sink”).

Houghton 2007 (Annu. Rev. Earth Planet.)

Ile węgla zostaje w atmosferze?

$$1\text{Pg} = 1\text{ Gt} = 1\text{ Tkg} = 10^{12}\text{ kg}$$

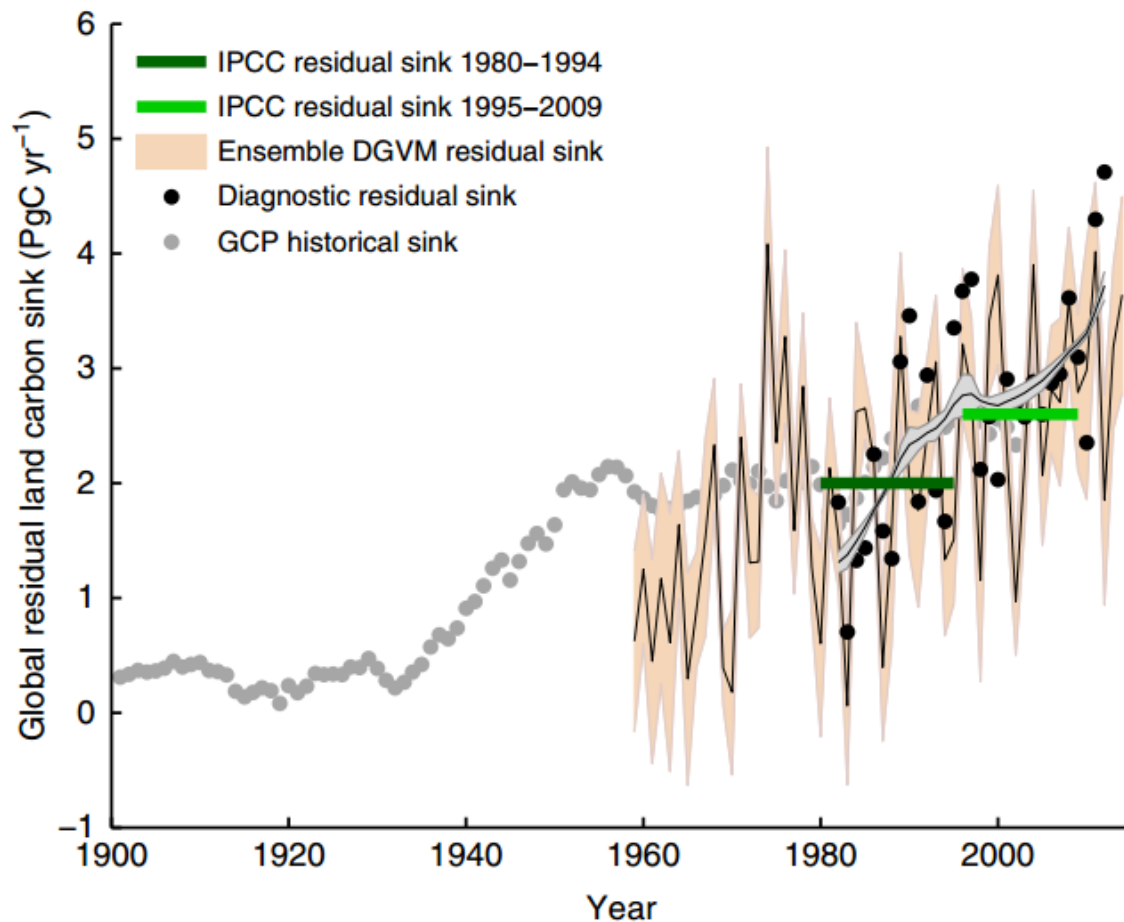


Produkujemy rocznie ok. 8 PgC spalając paliwa kopalne i być może 2 PgC wycinając lasy. Gdzie to się podziewa (nie wszystko w atmosferze).

LeQuere et al 2016 (Earth System Science Data)

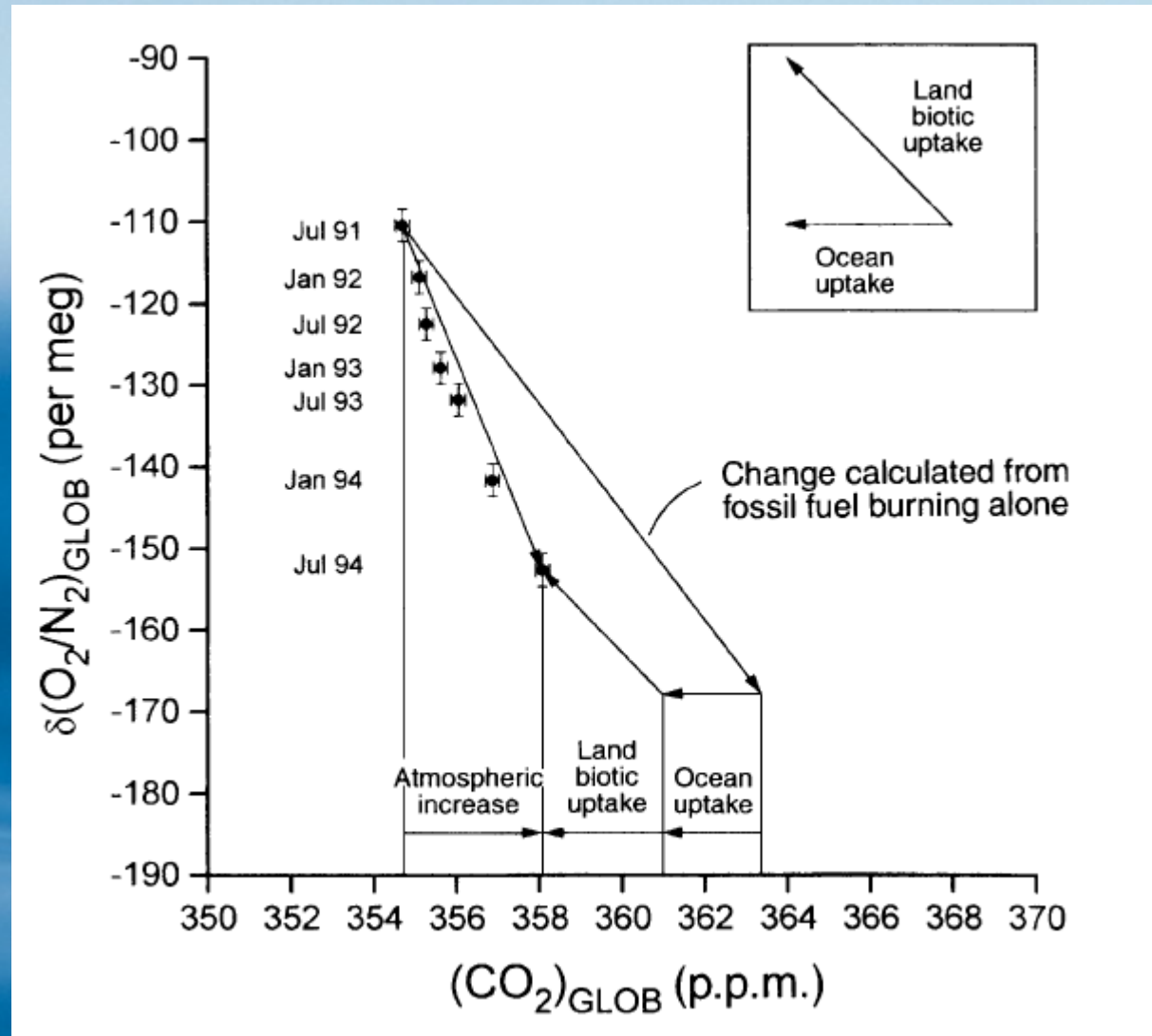
Recent pause in the growth rate of atmospheric CO₂ due to enhanced terrestrial carbon uptake

Trevor F. Keenan^{1,2}, I. Colin Prentice^{2,3}, Josep G. Canadell⁴, Christopher A. Williams⁵, Han Wang^{2,6}, Michael Raupach^{4,†} & G. James Collatz⁷



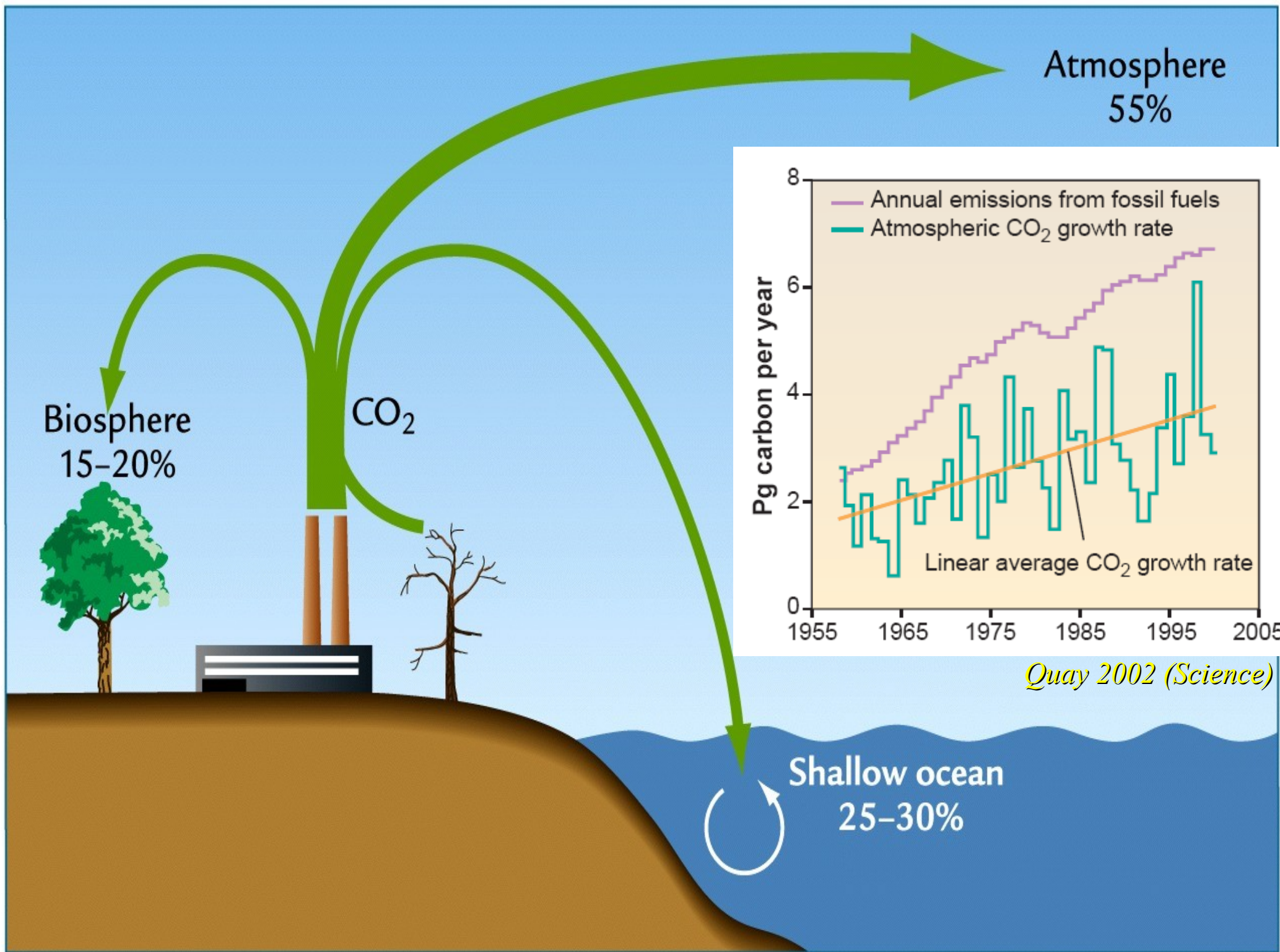
Po lewej szacunki ilości węgla pochłanianej przez biosferę lądową. Ale uwaga: to jest residuum (różnica między emisjami a tym co zostaje w atmosferze i jest pochłaniane przez oceany). Zwiększone pochłanianie może być dziełem oceanu, ale o tym nie wiemy.

Jak odróżnić pochłanianie CO₂ przez ocean i ląd?

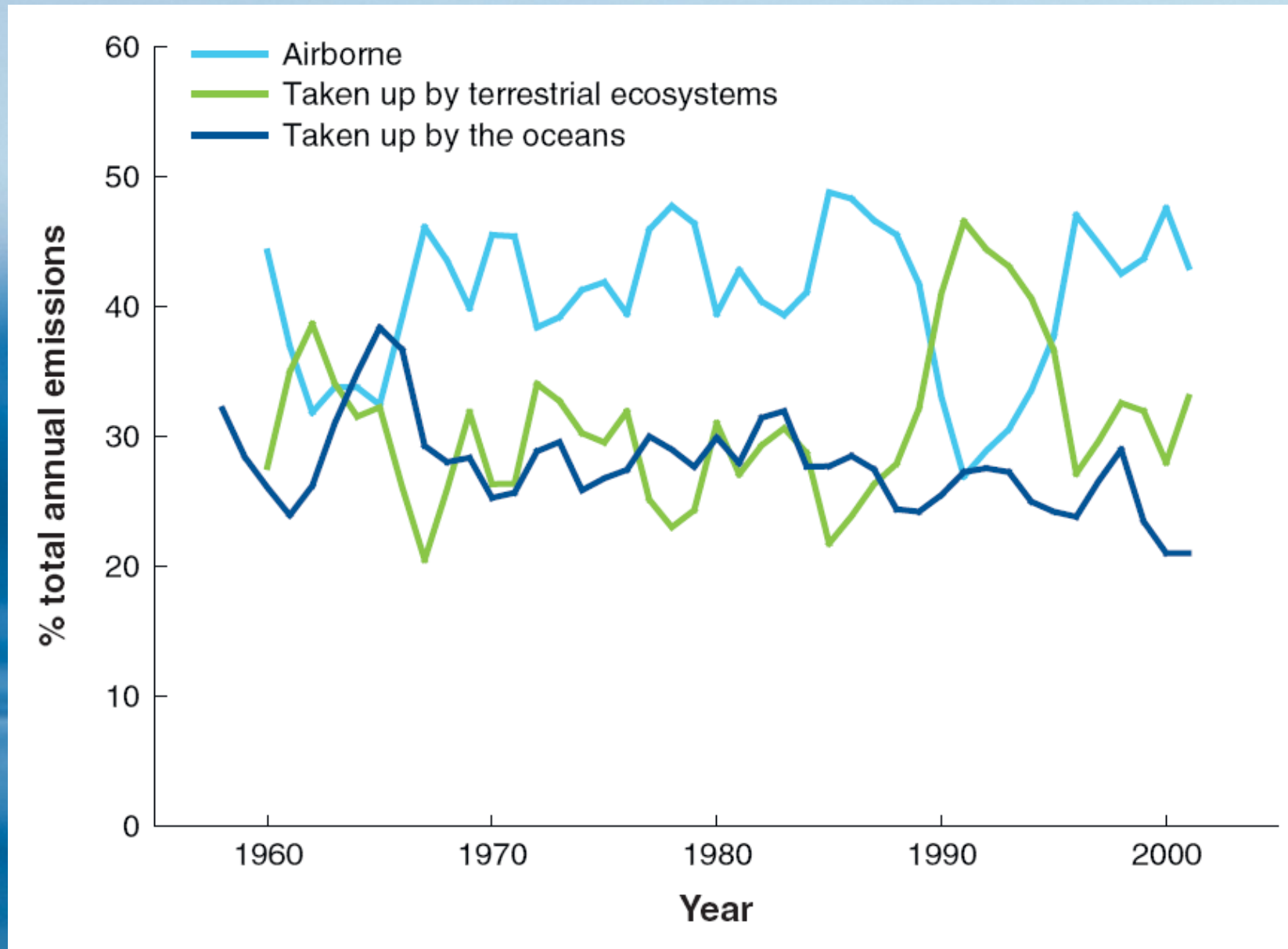


Zmiany atmosferycznego stosunku O_2/N_2 pozwalają rozróżnić co dzieje się z “brakującym” w atmosferze CO_2 . Zakłada się, że biosfera lądowa oddaje 1.1 mola O_2 na mol pochłoniętego CO_2 , natomiast ocean nie oddaje tlenu.

Keeling, Piper & Heimann 1996 (Nature.)



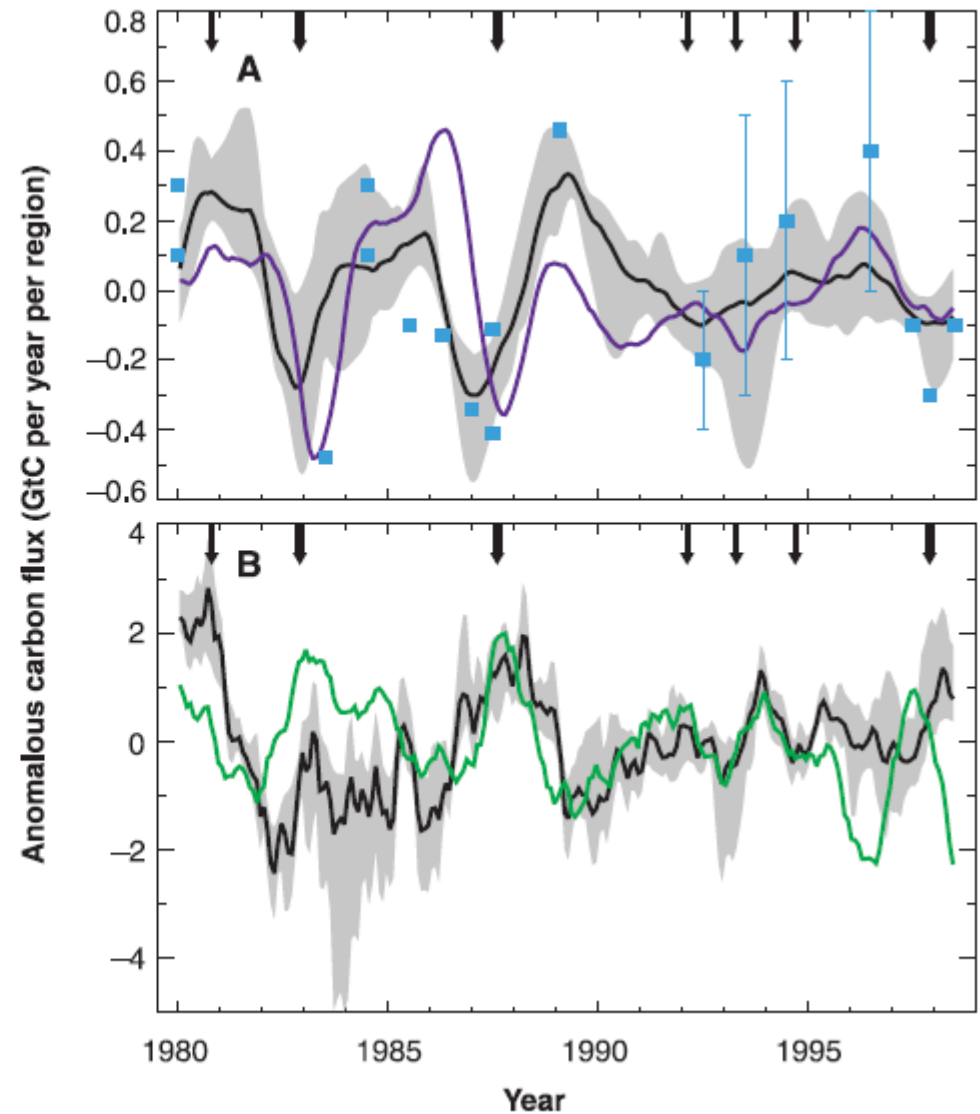
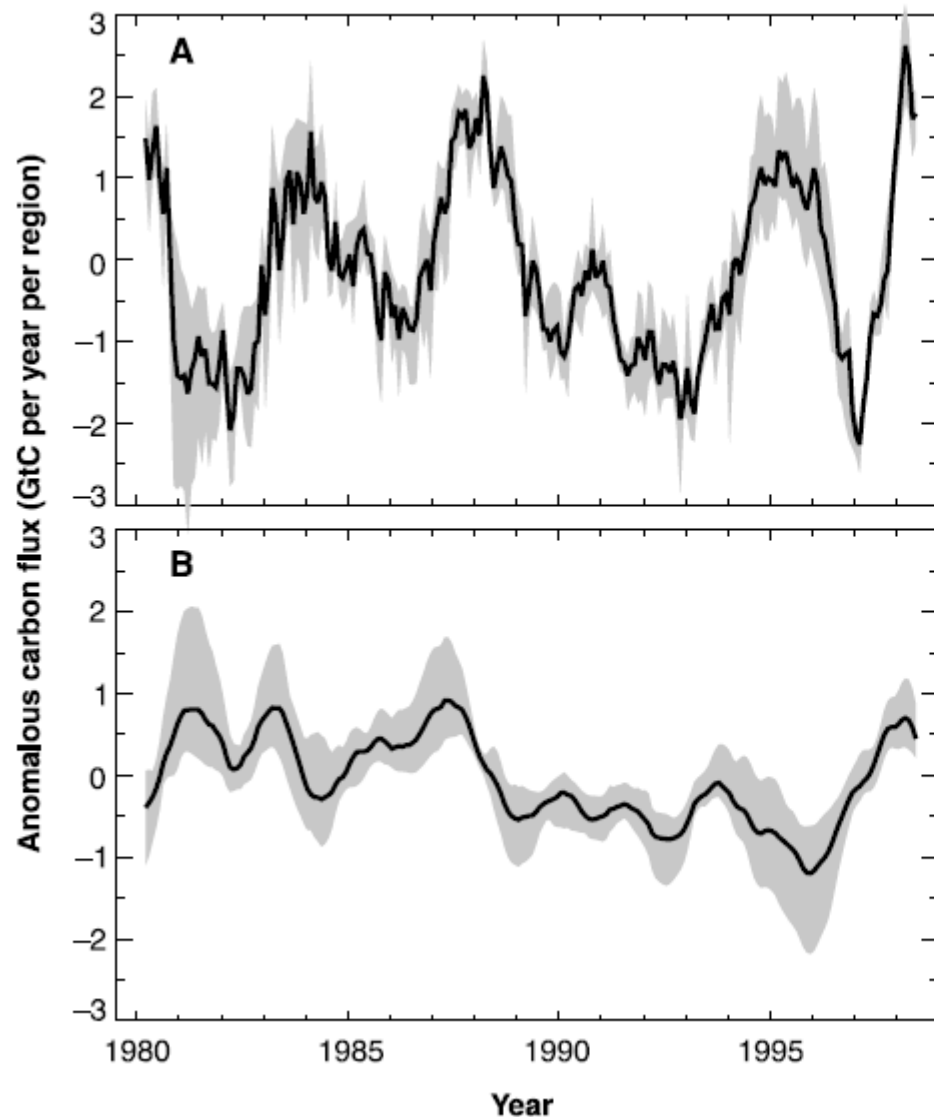
Ile do oceanu a ile pochłania życie na lądzie?



Ocean pochłania ok 30% produkowanego CO₂, ląd podobnie (maksimum ok 1990 może być związana z wybuchem wulkanu Pinatubo). Pozostałe 60% pozostaje w atmosferze.

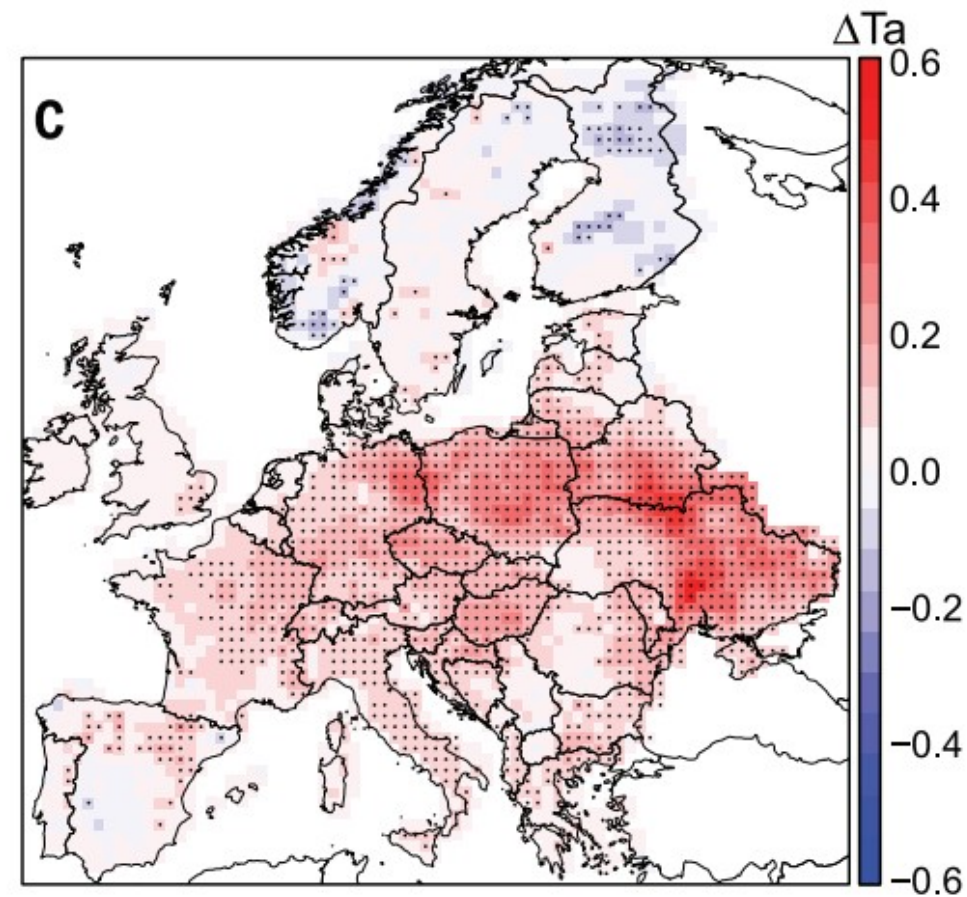
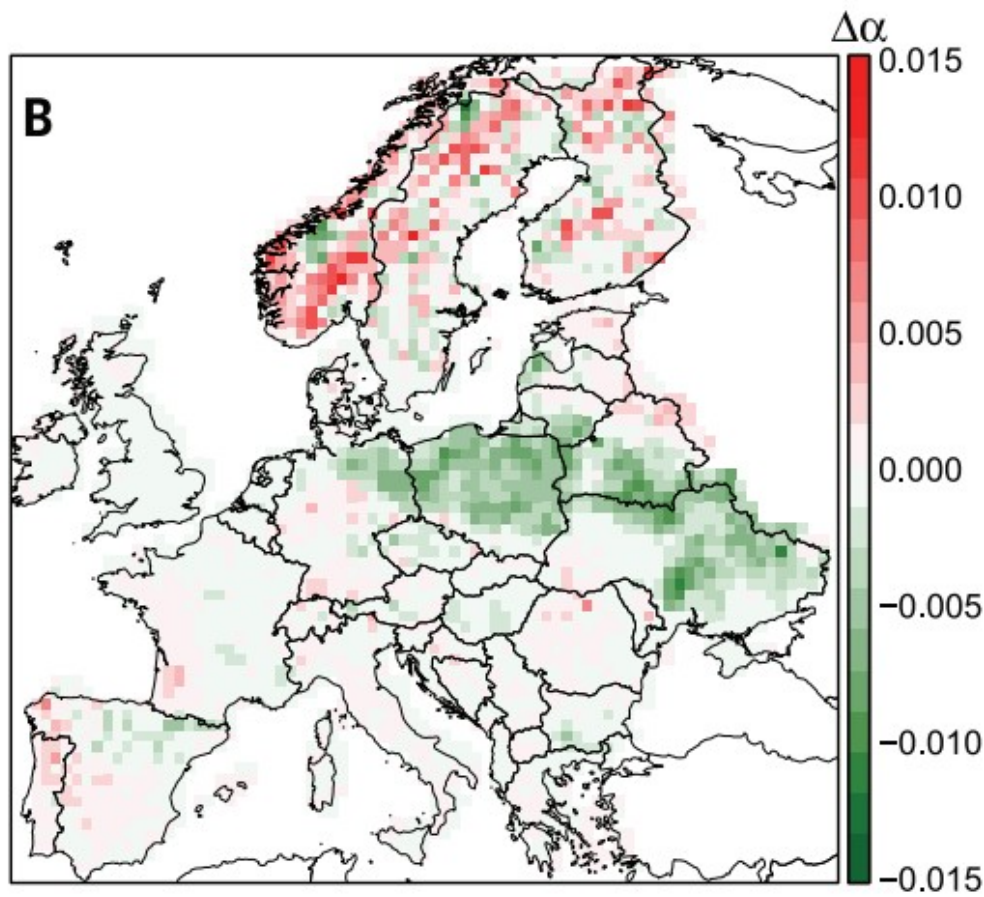
Houghton 2007 (Annu. Rev. Earth Planet.)

Ile do oceanu a ile pochłania życie na lądzie?



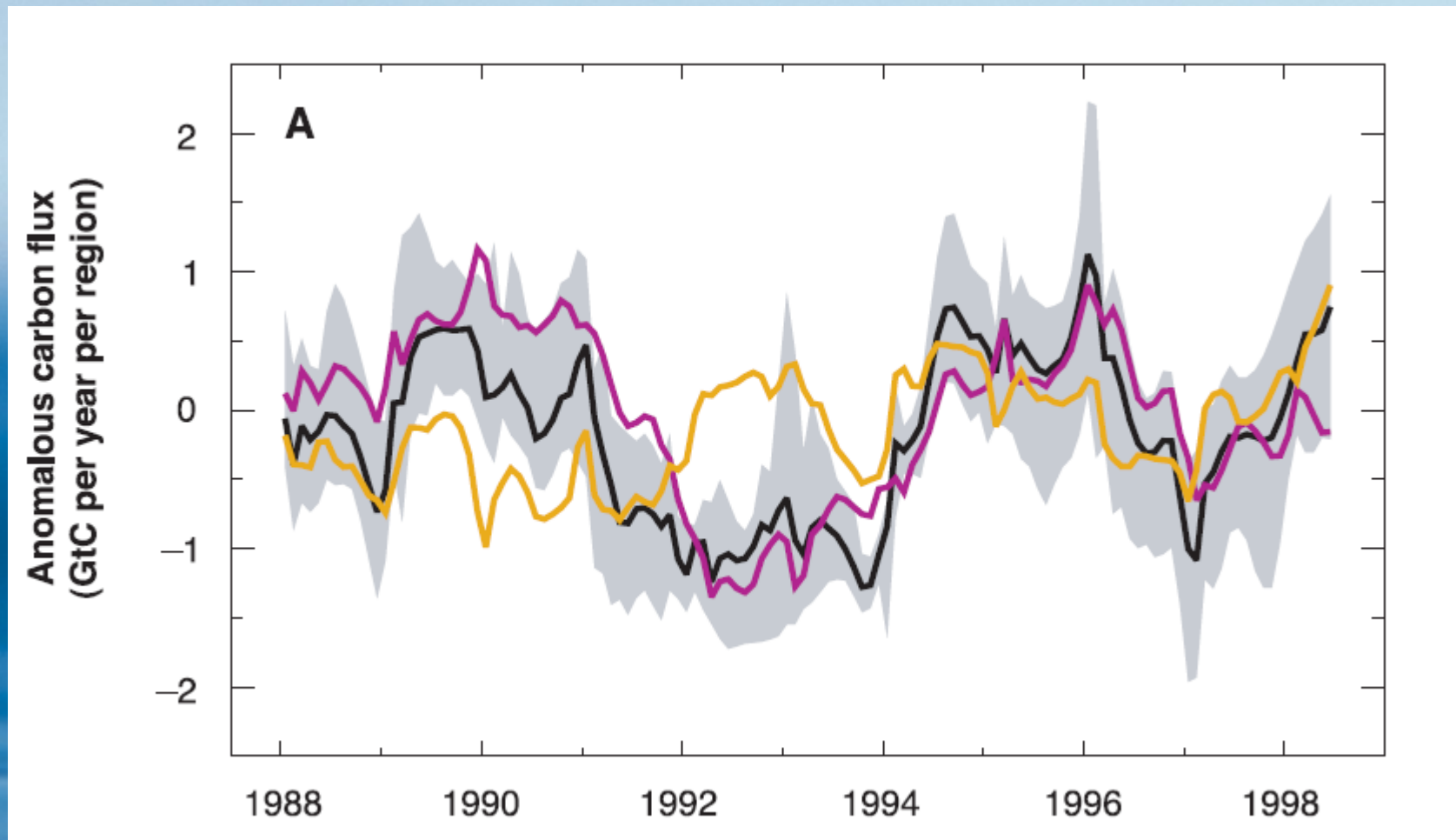
Po lewej: zmienność strumienia CO_2 na lądzie (A) jest większa niż dla oceanu (B). Po prawej: bilans tropikalnego Pacyfiku (A) i tropików lądowych (B). Strzałkami zaznaczone zdarzenia El Niño (grubymi silne).
Bousquet et al. 2000 (Science)

Ile do oceanu a ile pochłania życie na lądzie?



Po lewej: zmiany albedo, a po prawej temperatury spowodowane „uprawianiem” lasów Europy od 1750 roku. Zmiana lasów z liściastych na iglaste oraz częste ich wycinanie spowodowały zmiany, które przyczyniły się do ocieplenia Europy Środkowej oraz sumarycznego zmniejszenia biomasy lądowej o 3,1 Gt C.

Gdzie na lądzie?

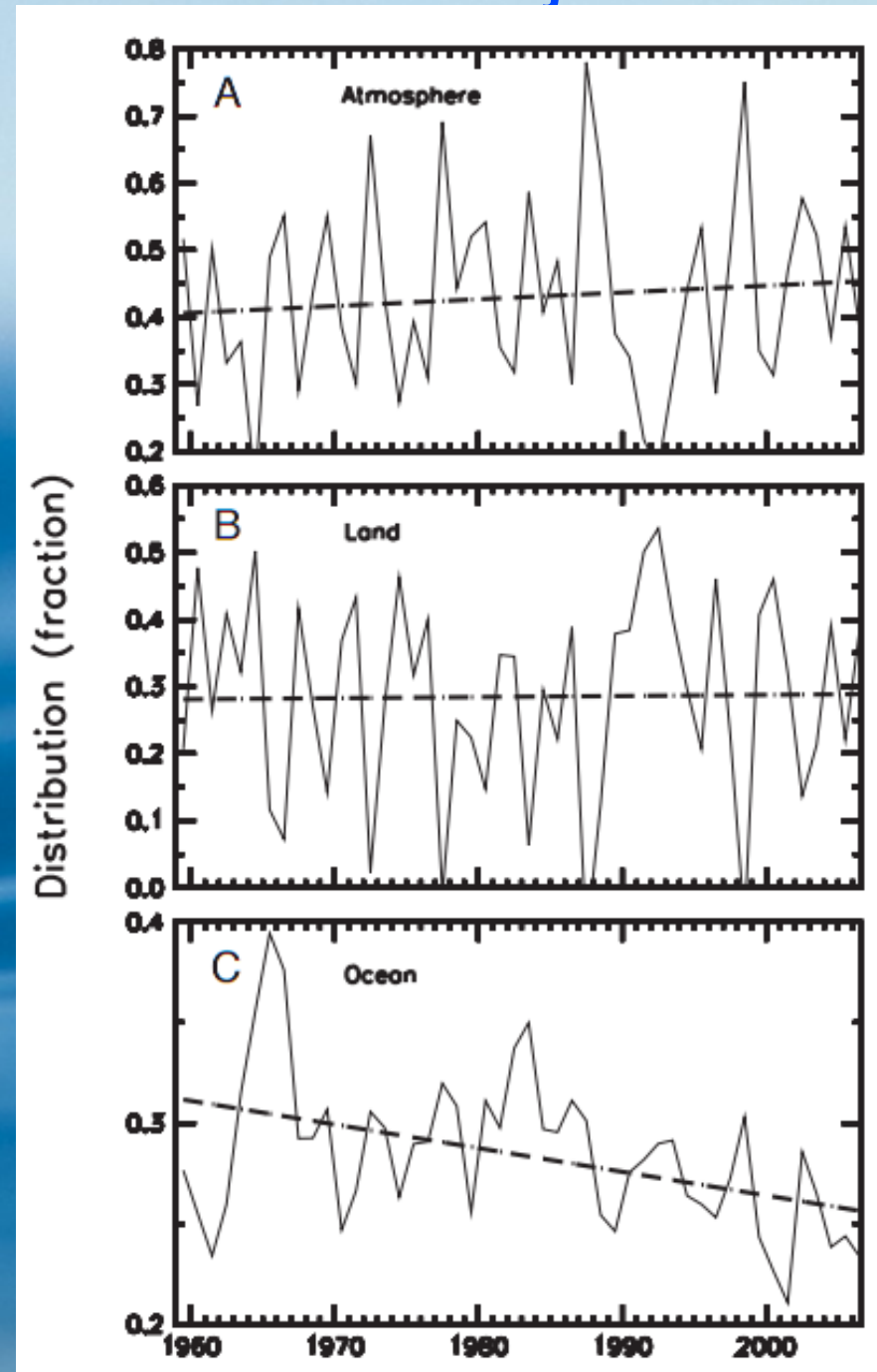


Anomalie strumienia CO_2 na podstawie gradientów poziomych koncentracji dla półkuli północnej, Ameryki Pn. oraz Eurazji (kierunek w pionie zgodny z kierunkiem strumienia).

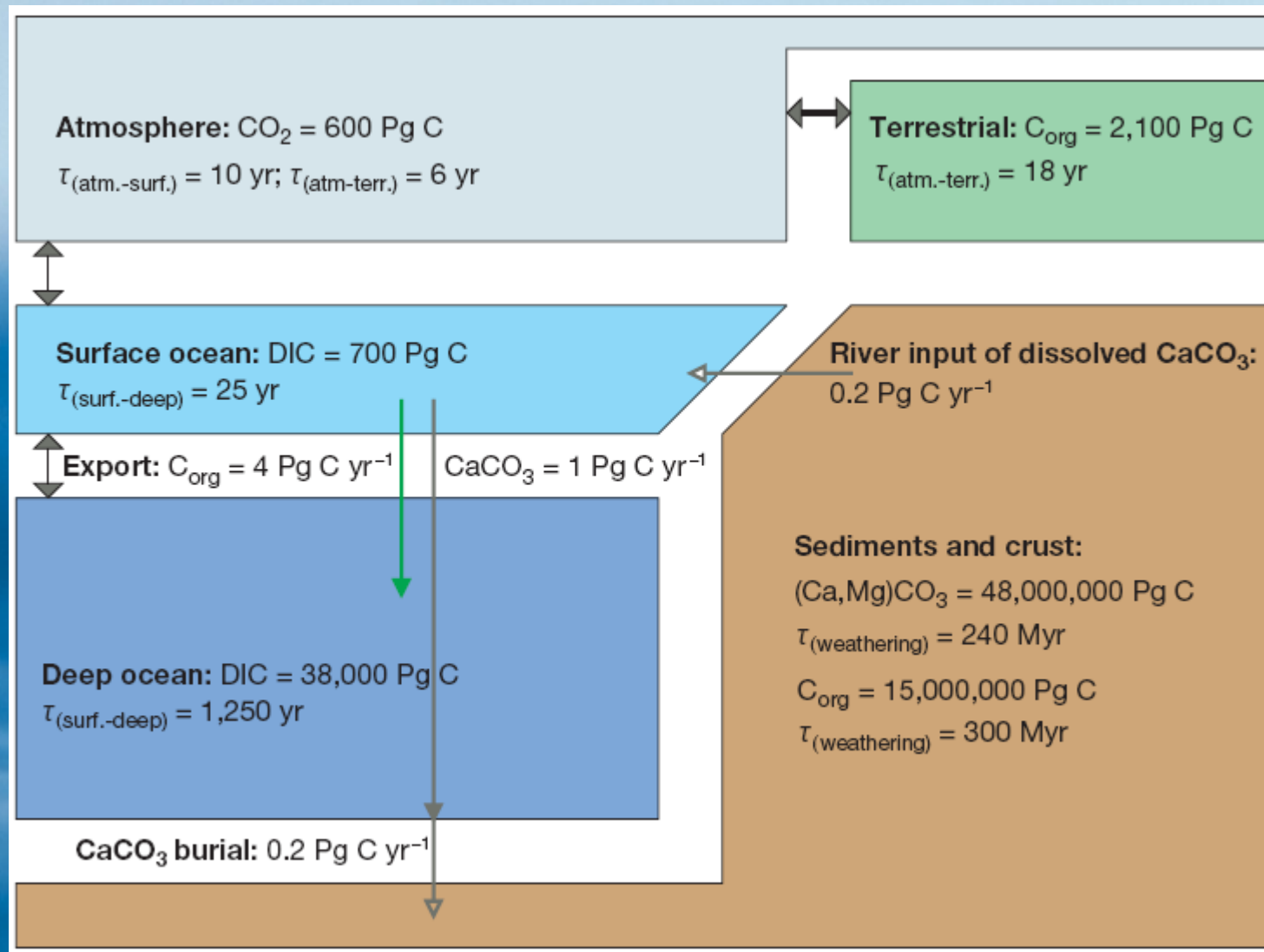
Czy ocean zaczyna absorbować coraz mniej C?

Czy ocean przestaje nadarzać z pochłanianiem “swojej części” produkowanego przez nas CO₂?

Na razie tak wygląda, ale czy można wyciągać pewne wnioski z tak krótkiej serii czasowej?

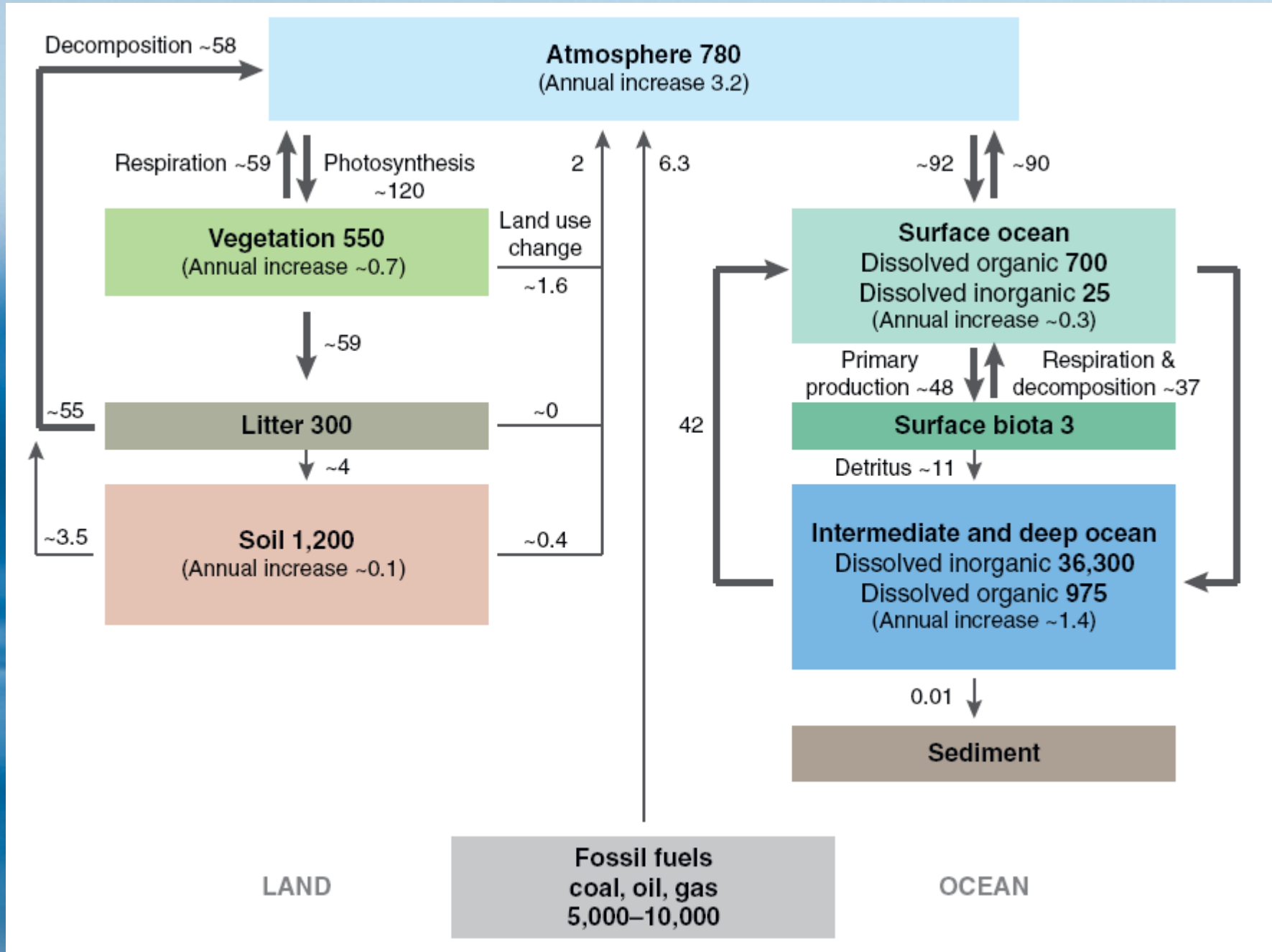


Cykl węgla

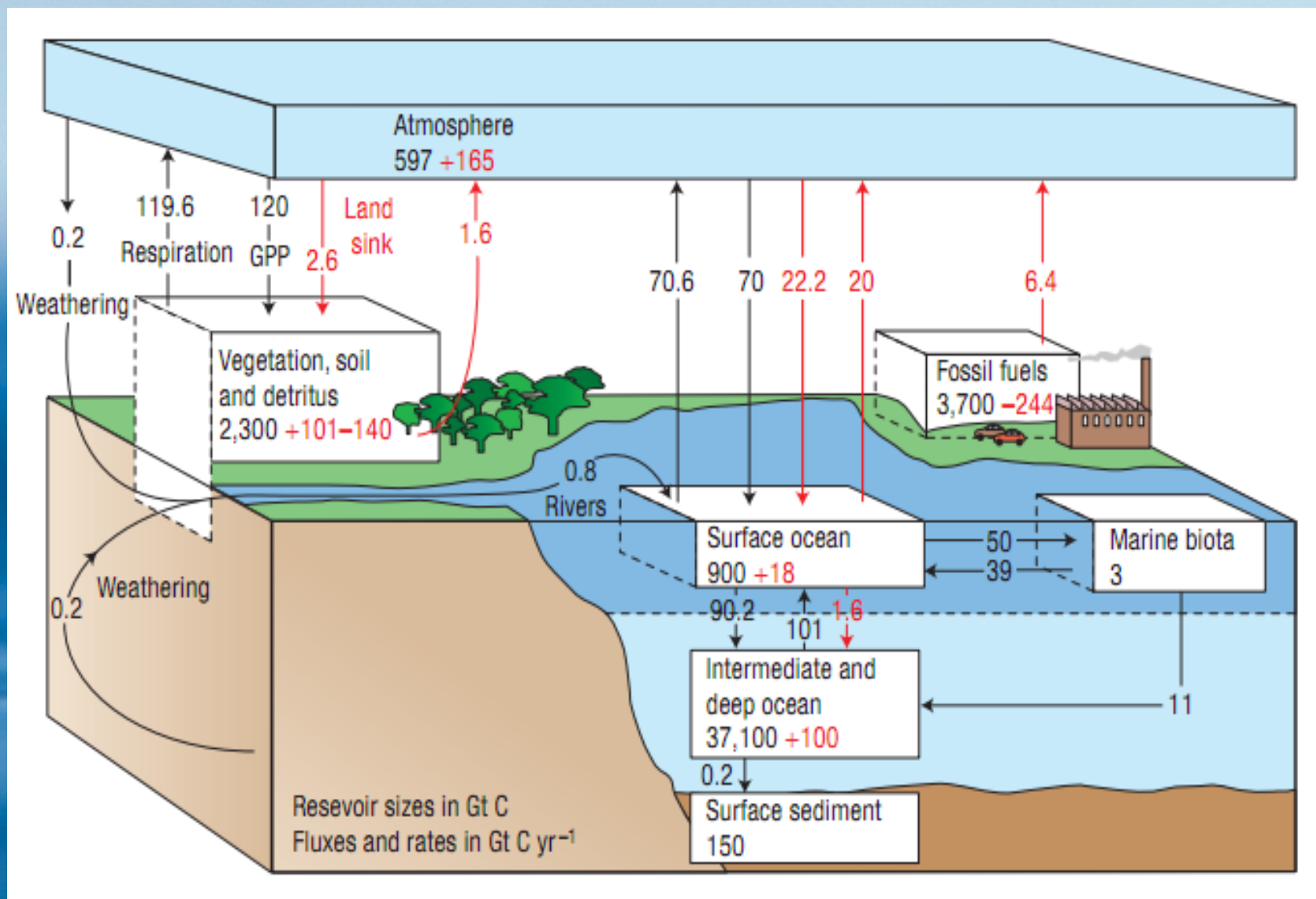


Głęboki ocean jest głównym rezerwuarem węgla organicznego (jeśli nie liczyć skorupy ziemskiej). Dlatego ocean kontroluje koncentrację atmosferyczną CO_2 w skali setek i tysięcy lat (w dłuższej skali dominuje geologia).

Cykl węgla

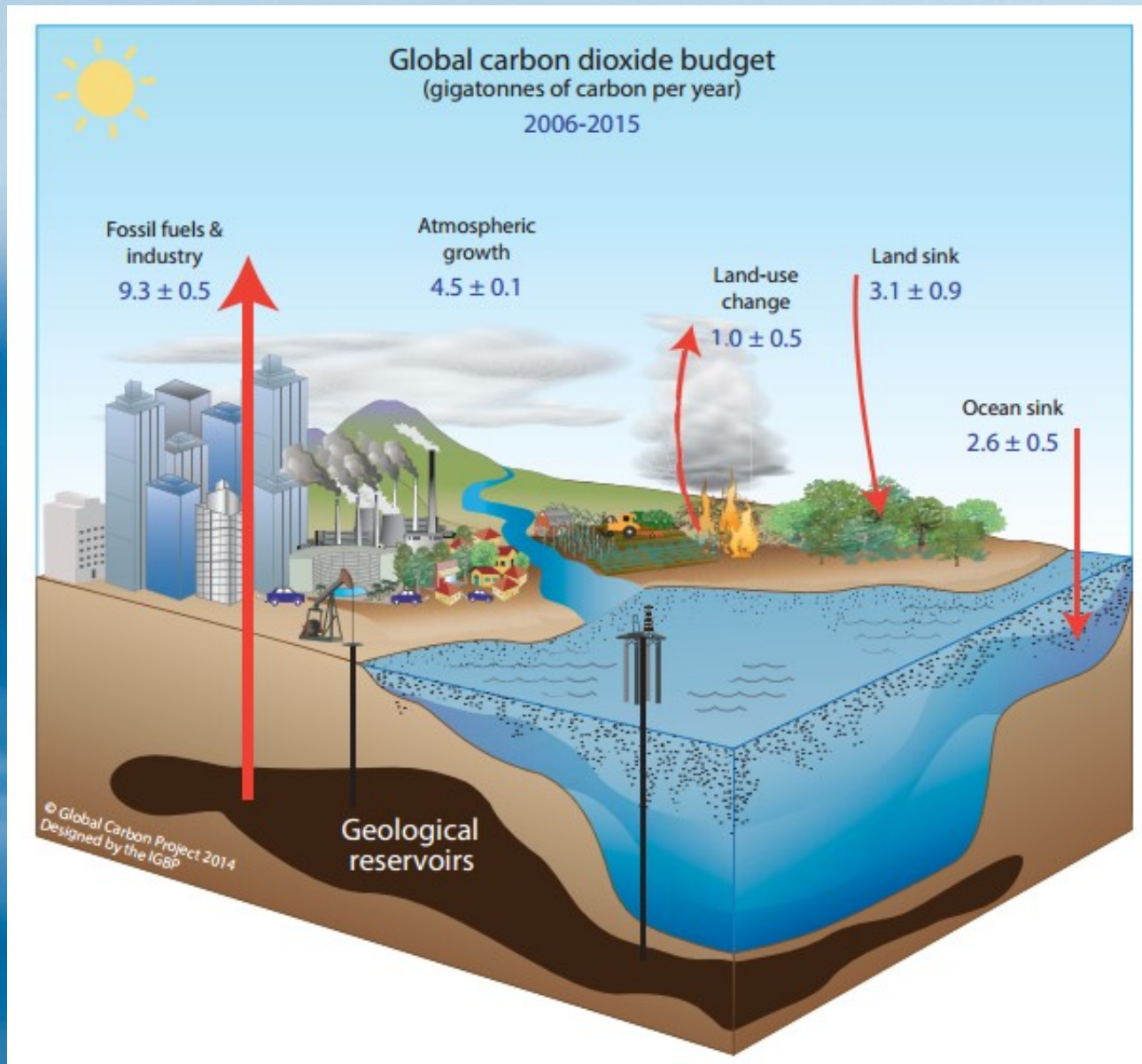


Cykl węgla i nasz w nim udział



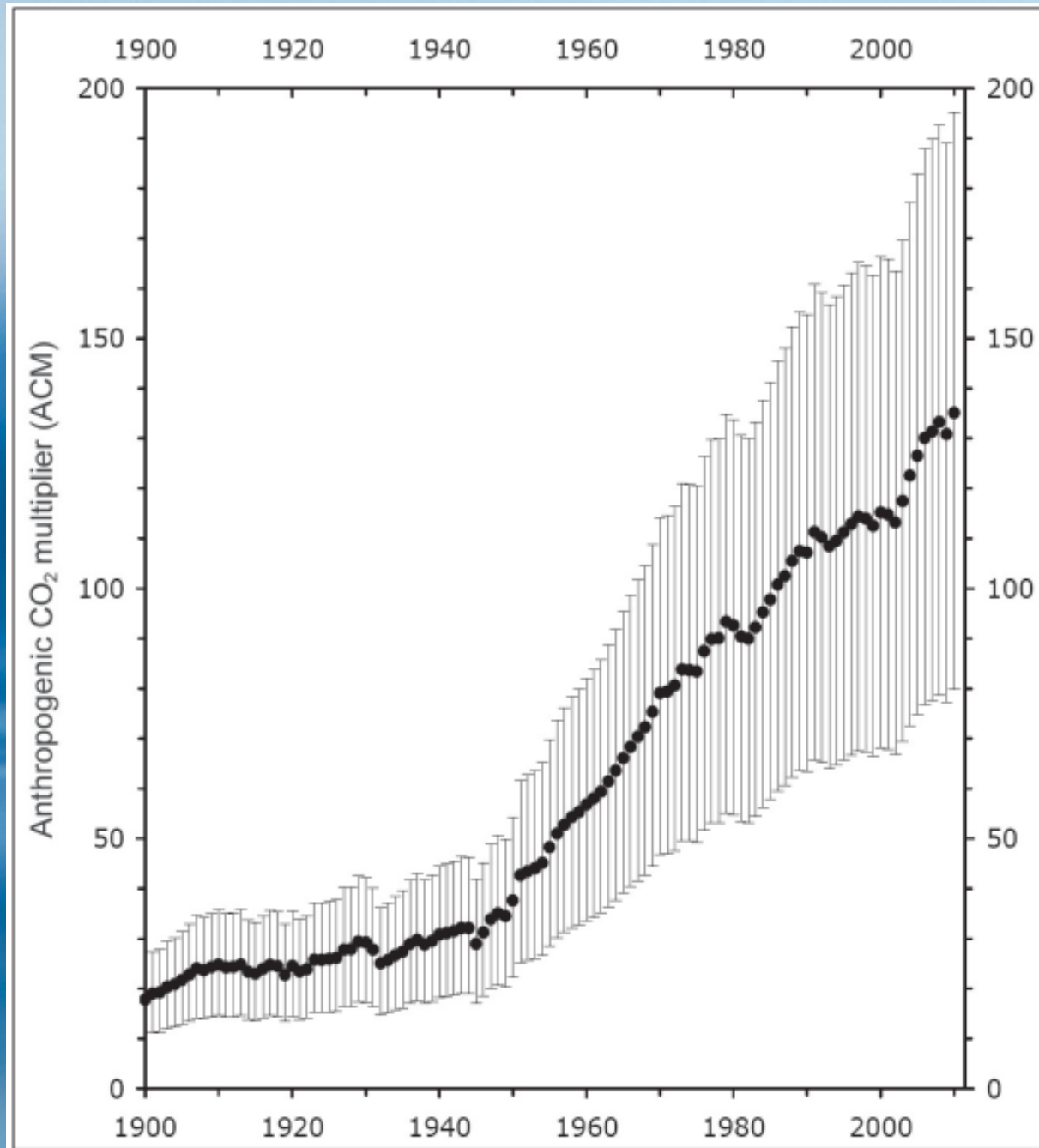
Strumienie [Gt C/rok] i zawartość węgla w poszczególnych zbiornikach [Gt C] 'przed-przemysłowe' oznaczono na czarno a spowodowane przez człowieka (antropogeniczne) na czerwono.

Sam nasz udział w cyklu węgla



Średnie strumienie węgla antropogenicznego [Gt C/rok] za lata 2004-2013

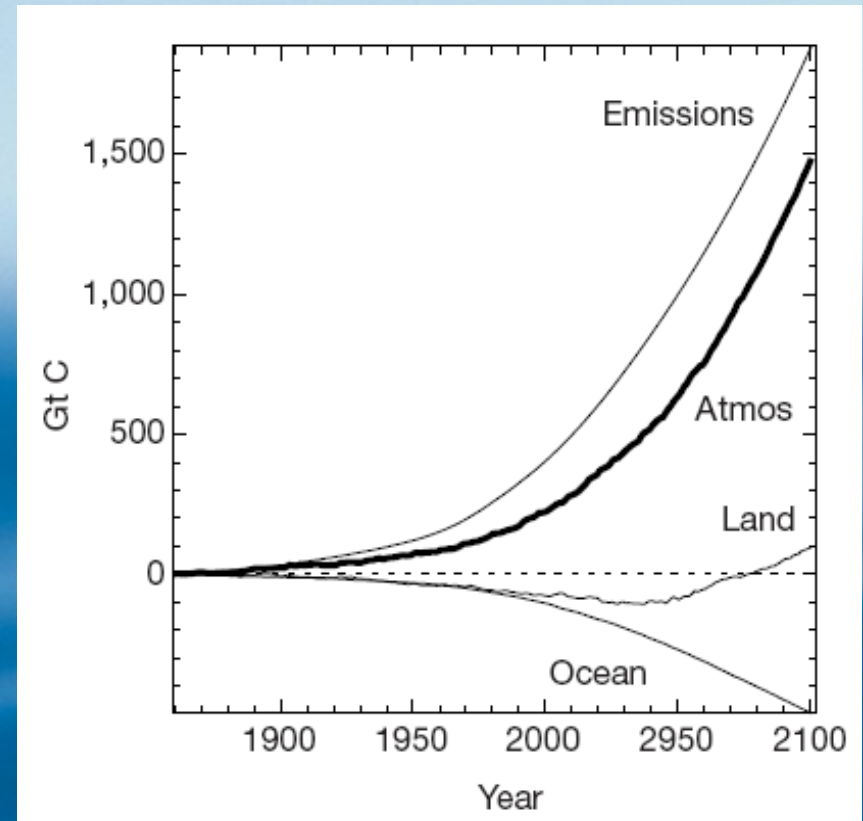
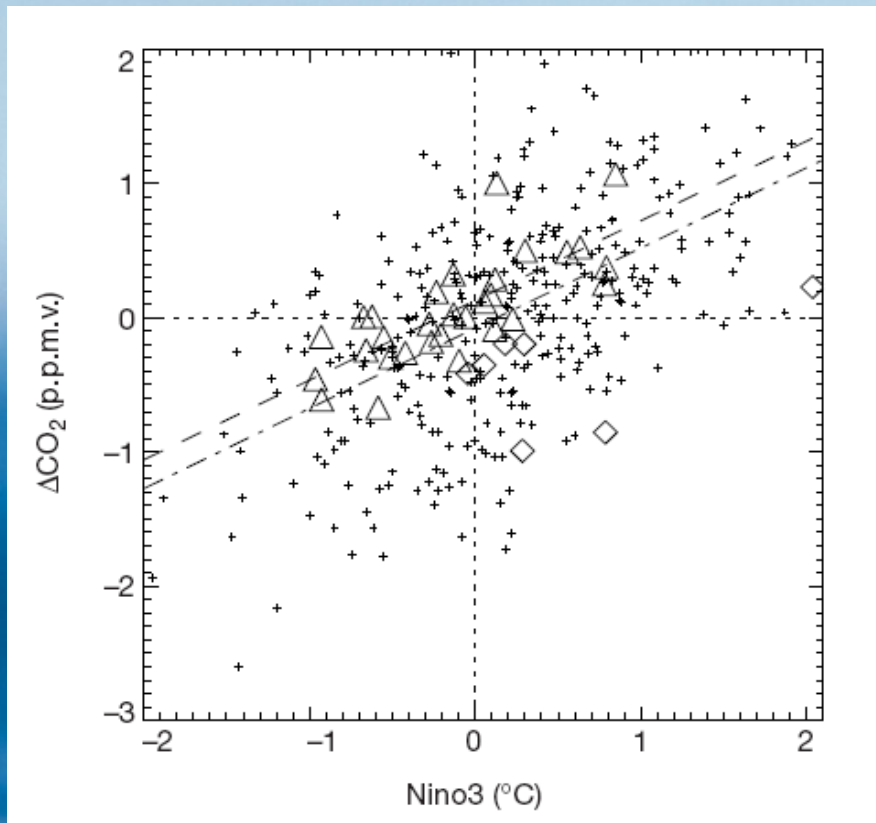
Ciekawostka: emisje CO₂ „nasze” i wulkaniczne



Czarne kropki są wielokrotnością emisji wulkanicznych CO₂ jakie emituje ludzkość. Zaznaczony jest zakres niepewności. Emisje wulkaniczne szacuje się na 0,05 do 0,12 GtC/rok. Antropogeniczne to ostatnio około 10 GtC/rok.

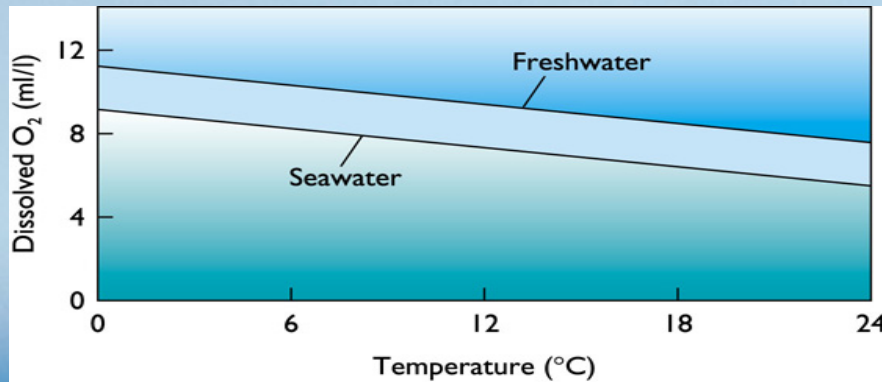
Oznacza to, że emitujemy o dwa rzędy więcej CO₂ niż naturalny wulkanizm.

Jak będzie w przyszłości?



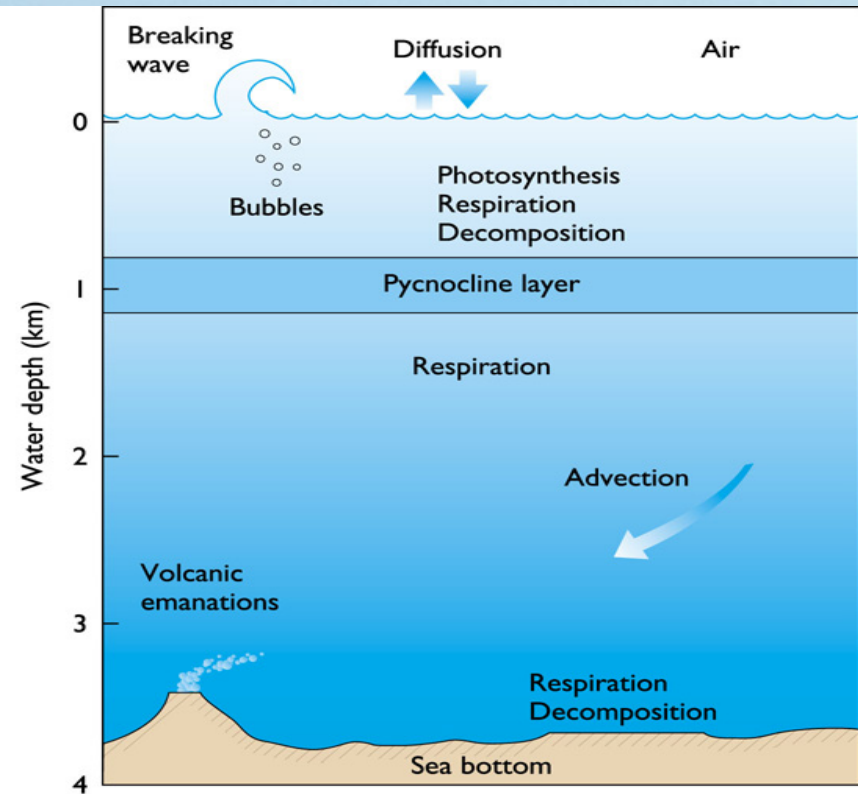
Biosfera lądowa przyjmuje mniej CO₂ w miarę wzrostu temperatury (wzrost “oddychania gleby”) dlatego podczas El Niño wzrasta szybciej atmosferyczny CO₂ pomimo większej jego absorpcji przez ocean (brak upwellingu nasyconej CO₂ wody na Wschodnim Pacyfiku). Dlatego w miarę globalnego ocieplania biosfera lądowa może stać się źródłem CO₂.

Rozpuszczalność gazów w wodzie



(a) SOLUBILITY OF OXYGEN

$$F = k \cdot \alpha \cdot (\Delta p\text{CO}_2)_{\text{sea} - \text{air}}$$

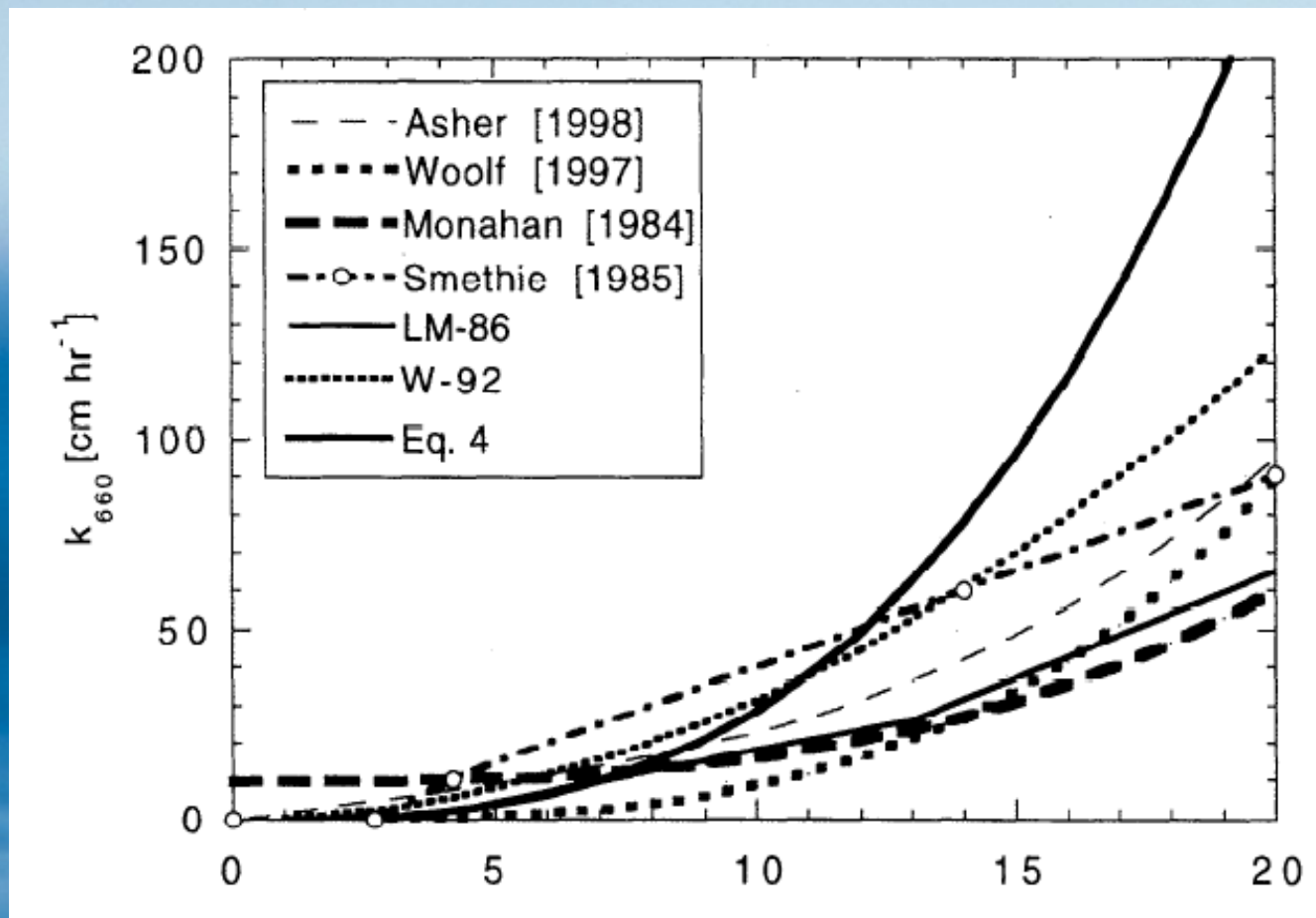


(b) SOURCES AND SINKS OF GASES

Rozpuszczalność gazów w wodzie maleje z temperaturą (na rysunku rozpuszczalność tlenu). Ciśnienie parcjalne gazu w cieczy, w danej temperaturze, proporcjonalne jest do jego stężenia (prawo Henry'ego). Ciśnienie parcjalne danego stężenia gazu w wodzie temperaturą zmienia się proporcjonalnie do $\exp(-1/T)$ (prawo Van't Hoffa).

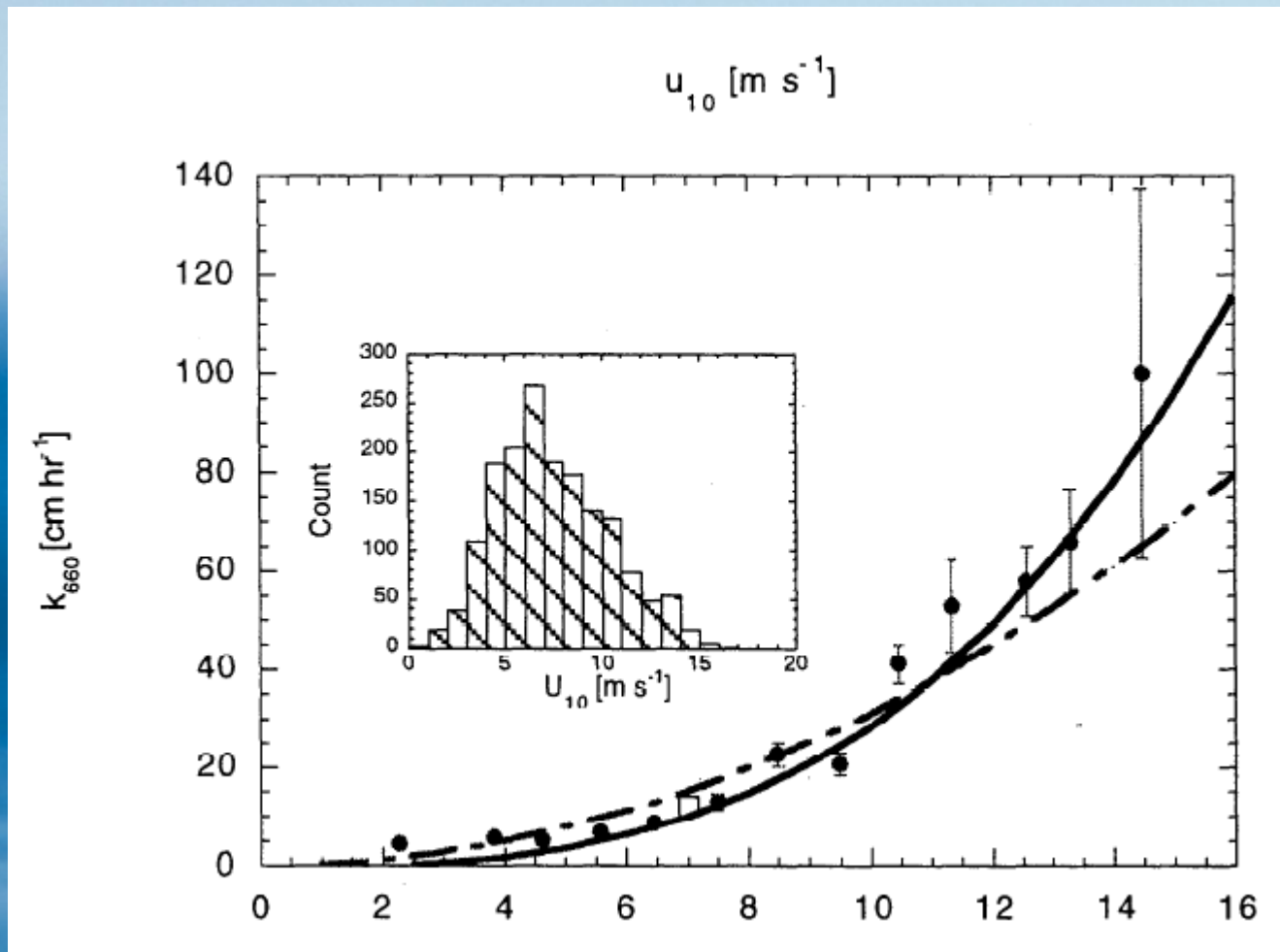
Strumień gazu przez powierzchnię morza proporcjonalny jest do różnicy ciśnień parcjalnych danego gazu w morzu i atmosferze mnożonej przez współczynnik transferu k i rozpuszczalność gazu α .

Od czego zależy współczynnik transferu k ?



Podobnie jak w wypadku aerozolu, istnieje wiele proponowanych funkcji transferu k , parametryzowanych prędkością wiatru U (także na rysunku powyżej). W-92 jest przykładem zależności od U^2 a "Eq. 4" od U^3 .

U^2 czy U^3 ?

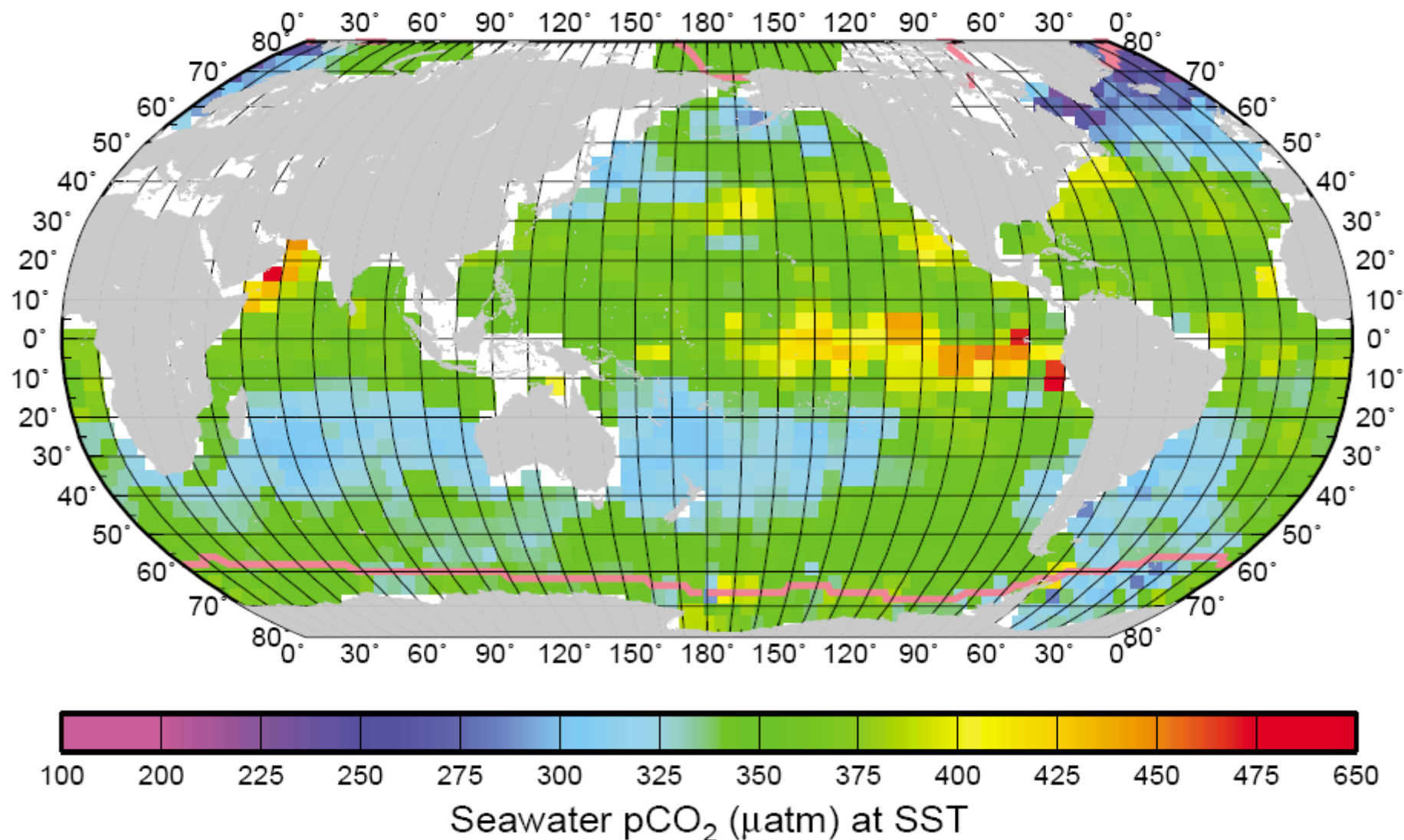


Wannikhof i McGillis 1999 zaproponowali aby współczynnik transferu k dla CO_2 zamiast przez U^2 parametryzować przez U^3 . Pomimo (nieco) lepszej zgodności z danymi pomiarowymi nowej funkcji do dziś wariantowo używa się zazwyczaj obu.

Wannikhof & McGillis 1999 (Geophysical Res. Letters)

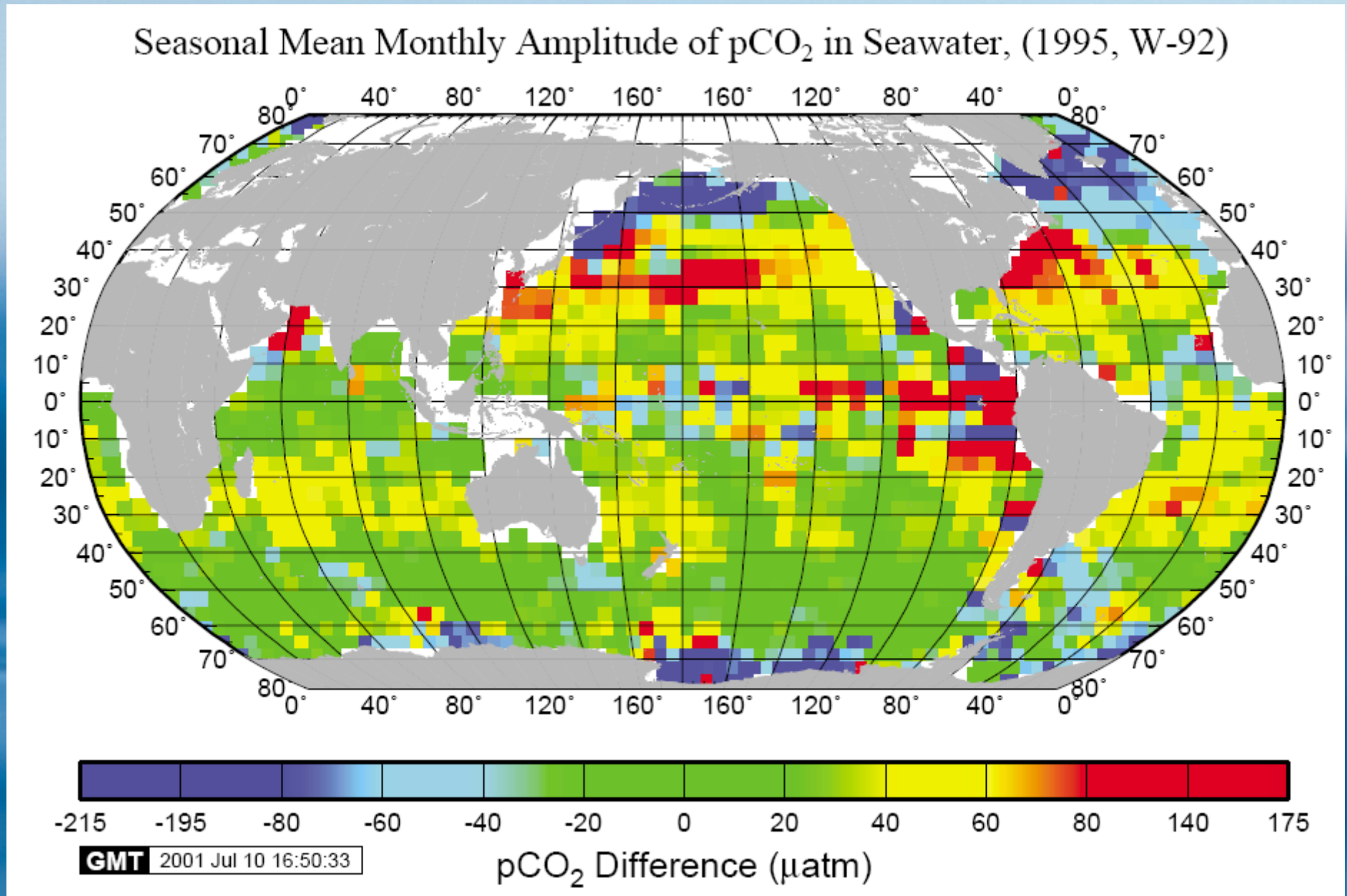
Ciśnienie parcjalne CO₂ dla sierpnia

Climatological pCO₂ in Surface Water [940K] for August 1995



Strumień CO₂ przez powierzchnię morza zależy od różnicy pCO₂ między morzem i atmosferą. Dla pCO₂ < 380 μatm strumień skierowany jest do morza. Prędkość transferu zależy od różnicy ciśnień i prędkości wiatru. *Takahashi et al. 2003 (Deep Sea Research)*

Zmiany sezonowe ciśnienia parcjalnego CO₂



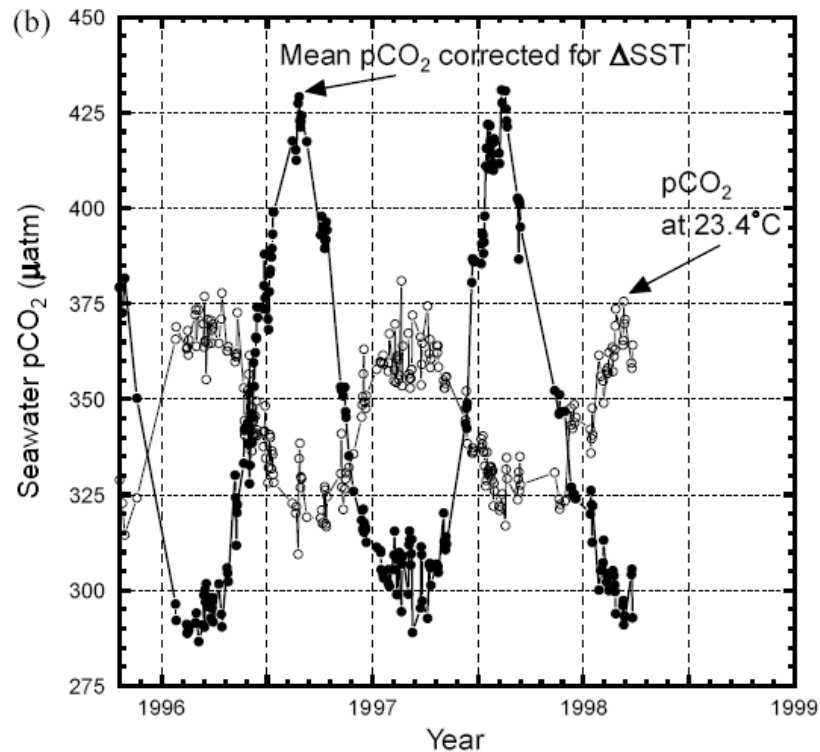
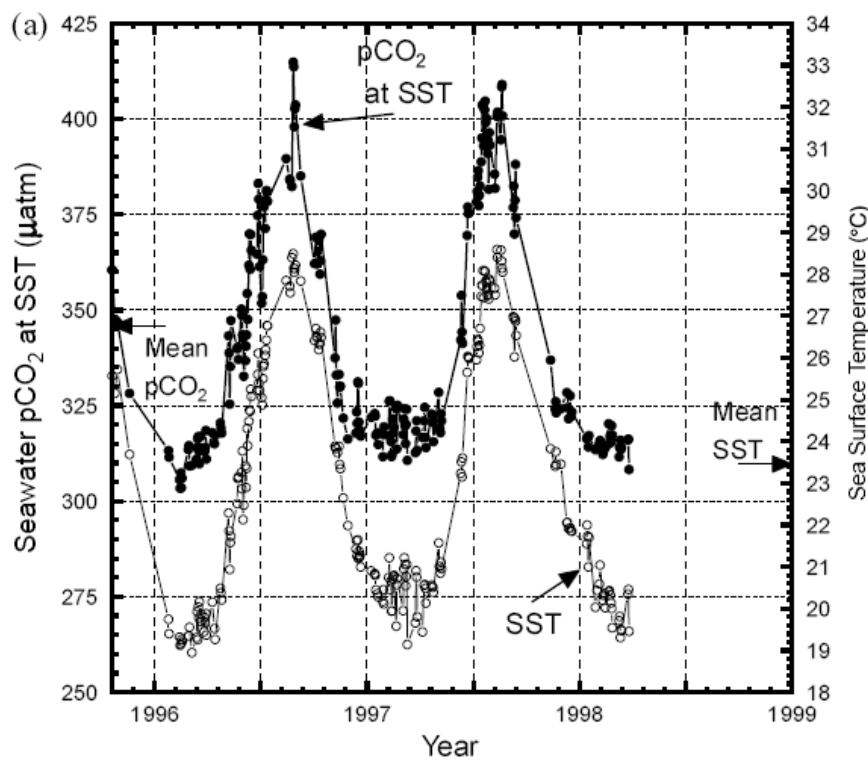
Dodatnie wartości oznaczają maksimum pCO₂ w sezonie ciepłym (przewaga fizyki) a ujemne w zimnym (przewaga biologii).

Takahashi et al. 2003 (Deep Sea Research)

Jak to działa?

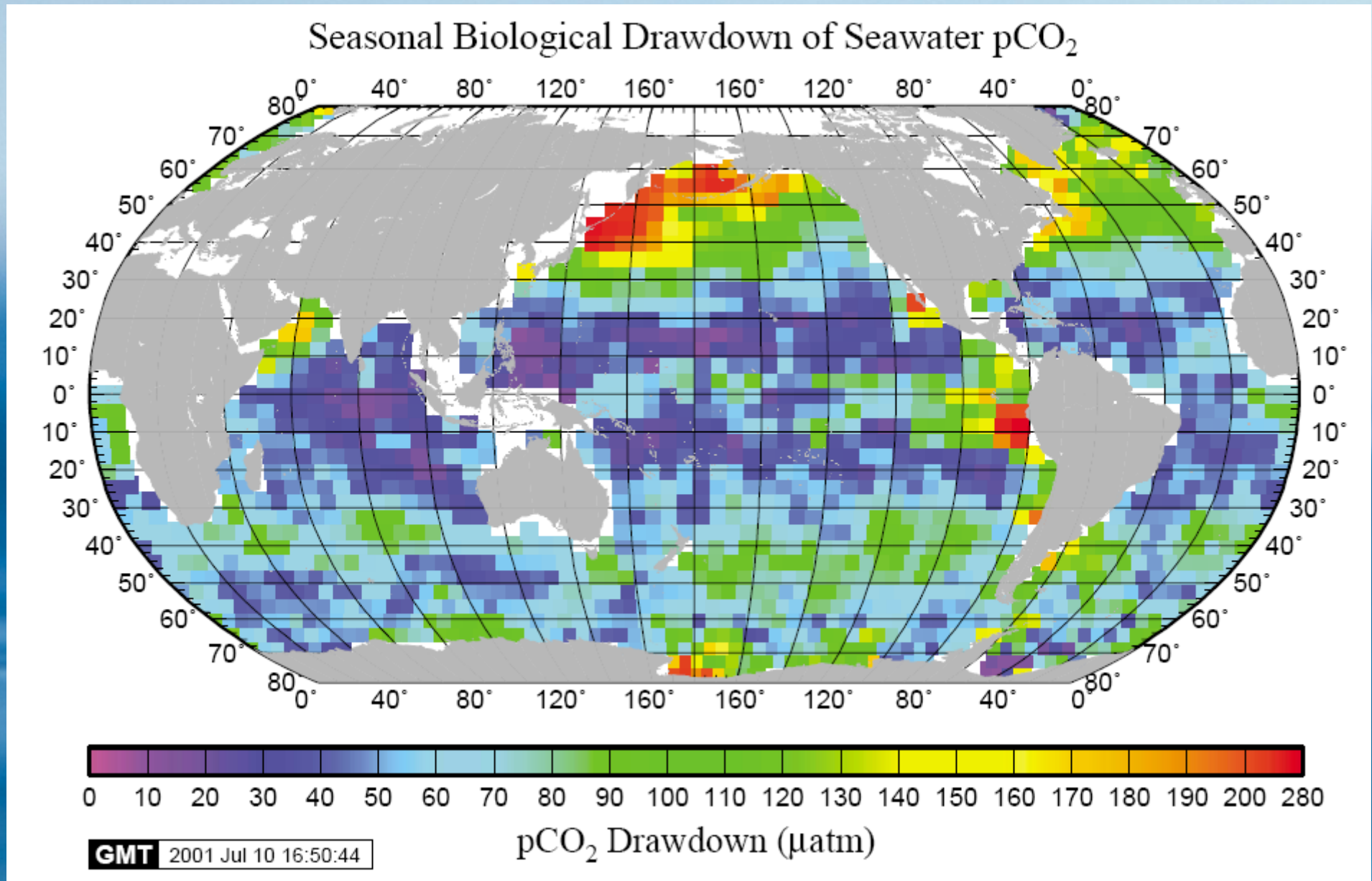
Przykład sezonowych zmian ciśnienia parcjalnego i koncentracji CO_2 w pobliżu Bermudów:

a) zmian temperatury powierzchniowej morza (SST) i mierzonego ciśnienia parcjalnego CO_2 .



b) średnia wartość pCO_2 skorygowana o temperaturę wg prawa van't Hoffa (tak zmieniała by się jego wartość gdyby nie było zmian składu chemicznego wody) oraz pCO_2 przeliczona na stałą (średnią) temperaturę (miara koncentracji CO_2 w wodzie).

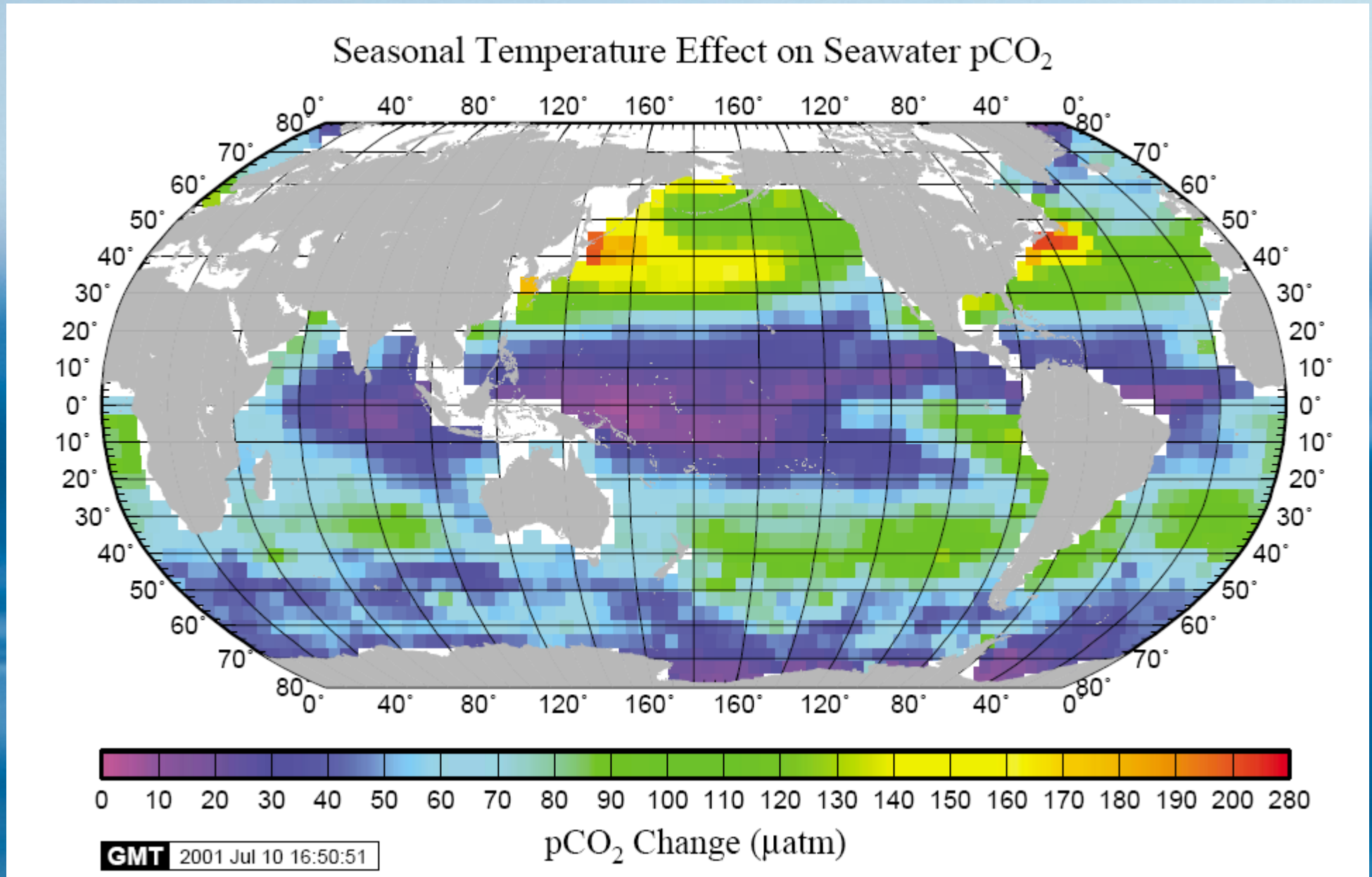
Zmiany koncentracji CO₂



Zmiany sezonowe ciśnienia parcjalnego po skorygowaniu zmian ciśnienia parcjalnego wywołanego przez temperaturę – odpowiada to zmianom koncentracji.

Takahashi et al. 2003 (Deep Sea Research)

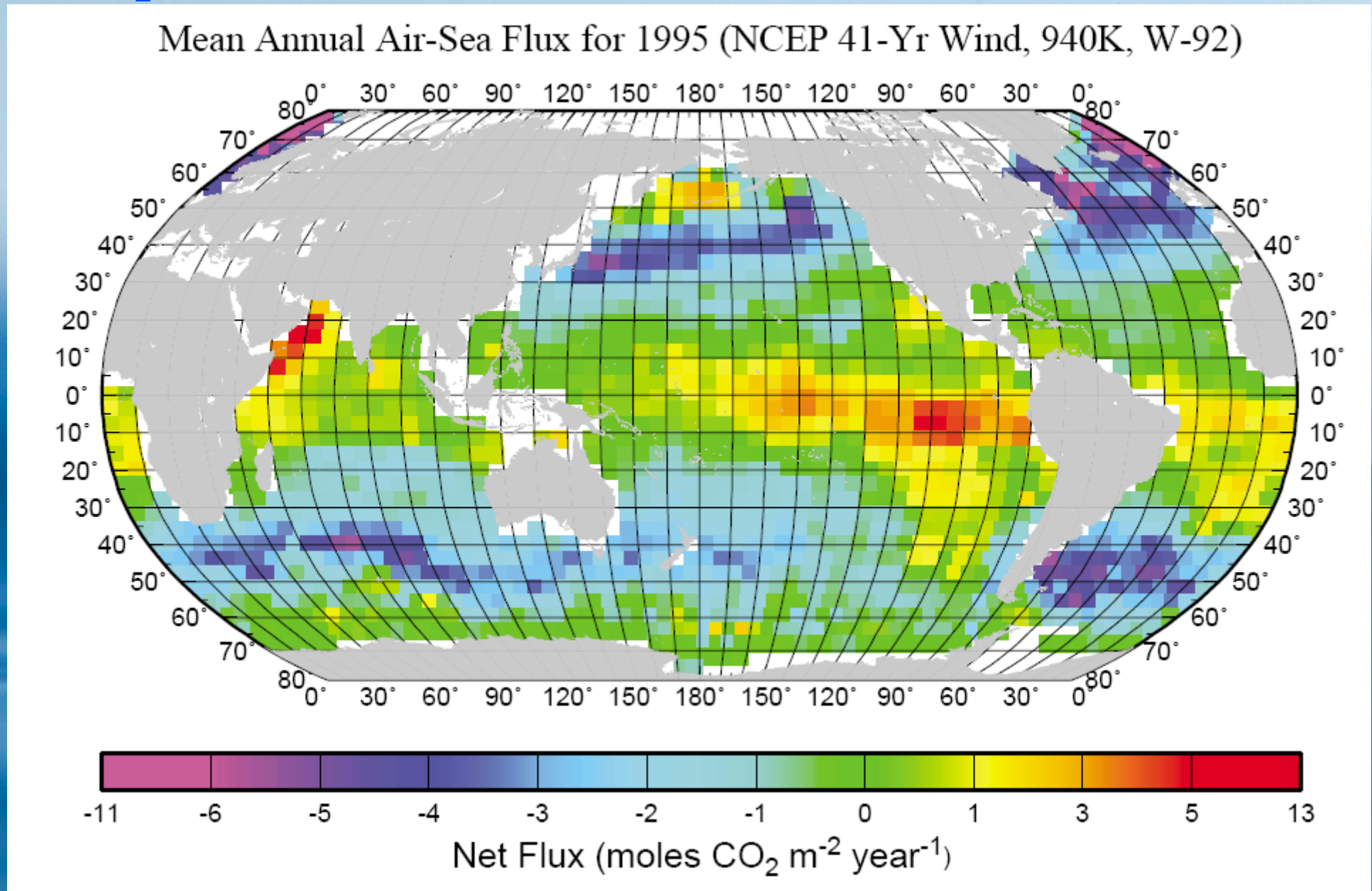
Zmiany $p\text{CO}_2$ spowodowane temperaturą



Zmiany sezonowe ciśnienia parcjalnego po odjęciu zmian spowodowanych biologią – odpowiada to wpływowi temperatury.

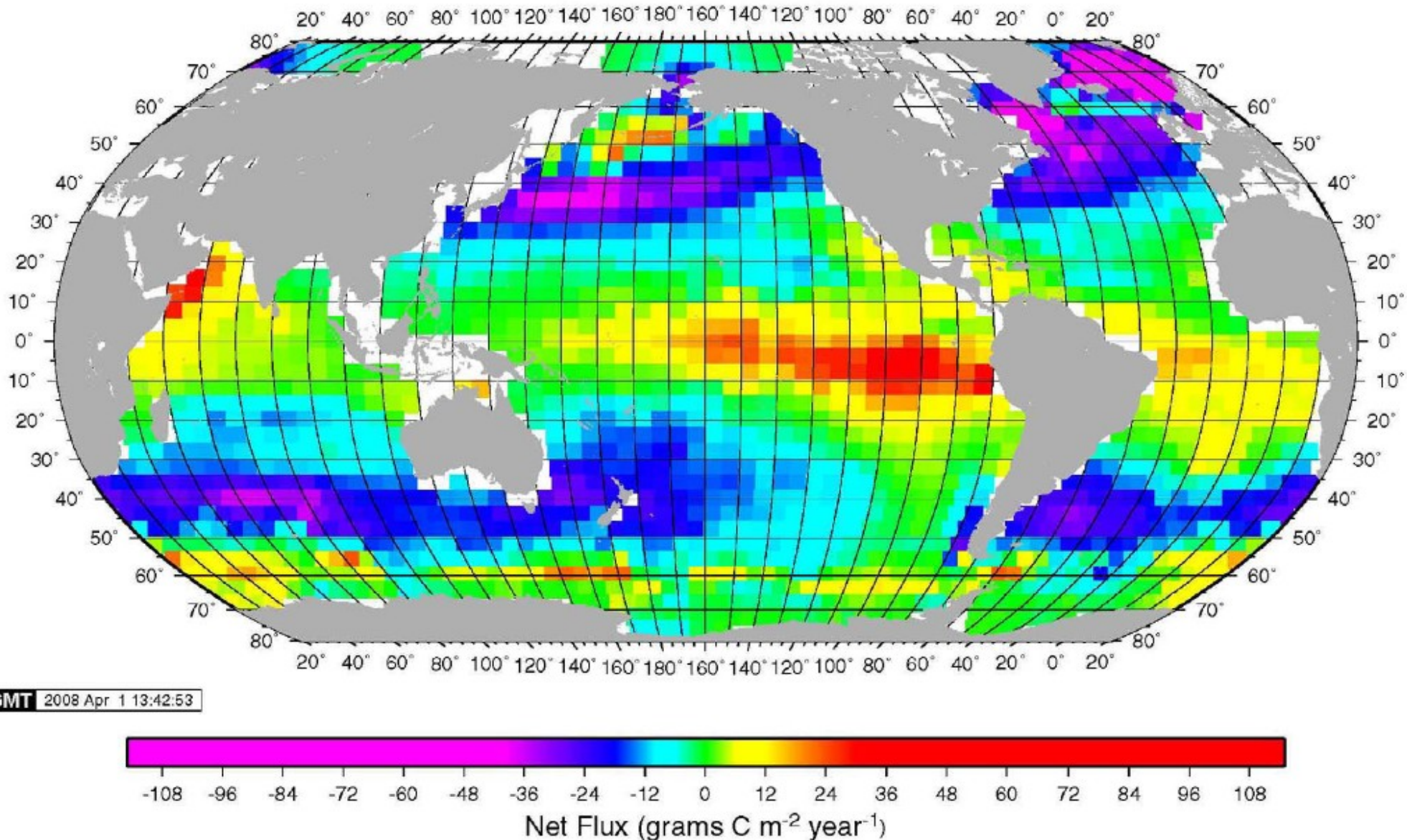
Takahashi et al. 2003 (Deep Sea Research)

CO₂: średni strumień przez powierzchnię morza (2003)



Globalny strumień: +2.2 Pg C yr⁻¹ (+22%, -19%) dla roku bez El Niño. Bilansu dokonano na podstawie 940,000 pomiarów i przy założeniu zależności funkcji transferu od U^2 (U^3 zawyża strumień o 70%). *Takahashi et al. 2003 (Deep Sea Research)*

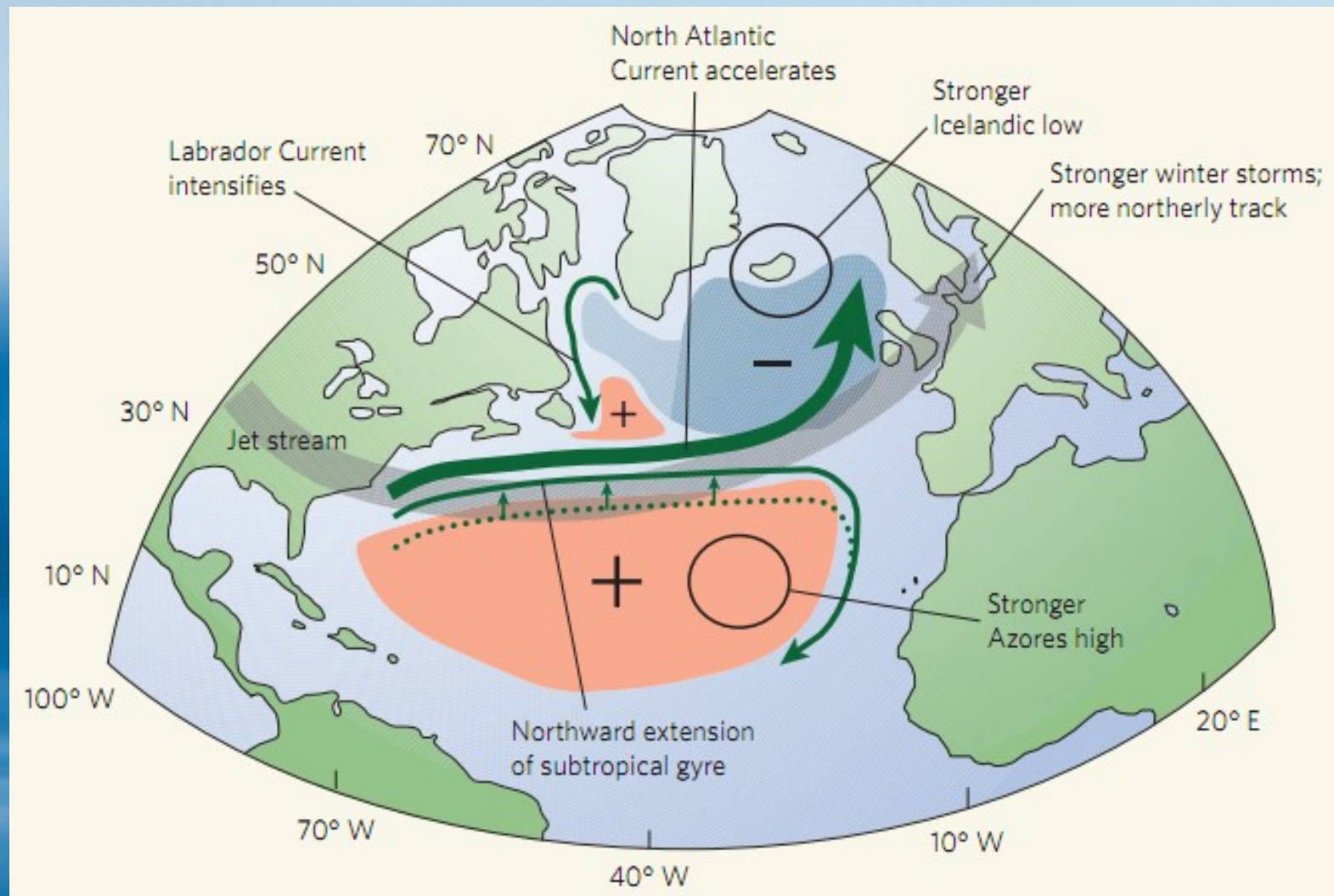
CO₂: średni strumień przez powierzchnię morza (2009)



Globalny strumień: +1.42 Pg C yr⁻¹ (±0.2 Pg C yr⁻¹) dla roku bez El Niño.
Bilansu dokonano na podstawie 3 mln pomiarów i przy założeniu zależności
funkcji transferu od U^2 (wg wzoru Wanninkhof 1992).

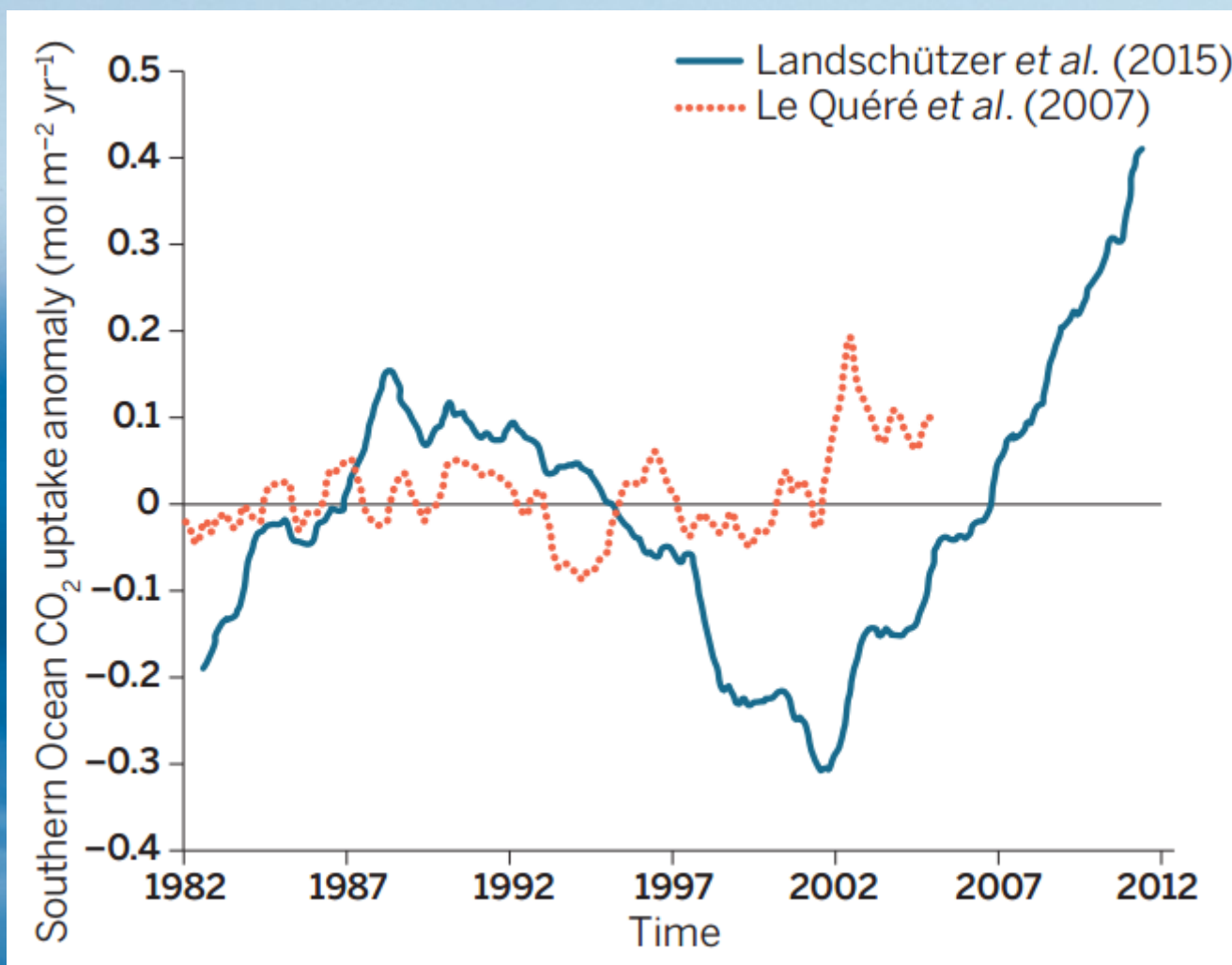
Takahashi et al. 2009 (Deep Sea Research II)

Ciekawostka: wpływ NAO na wymianę CO₂ z oceanem



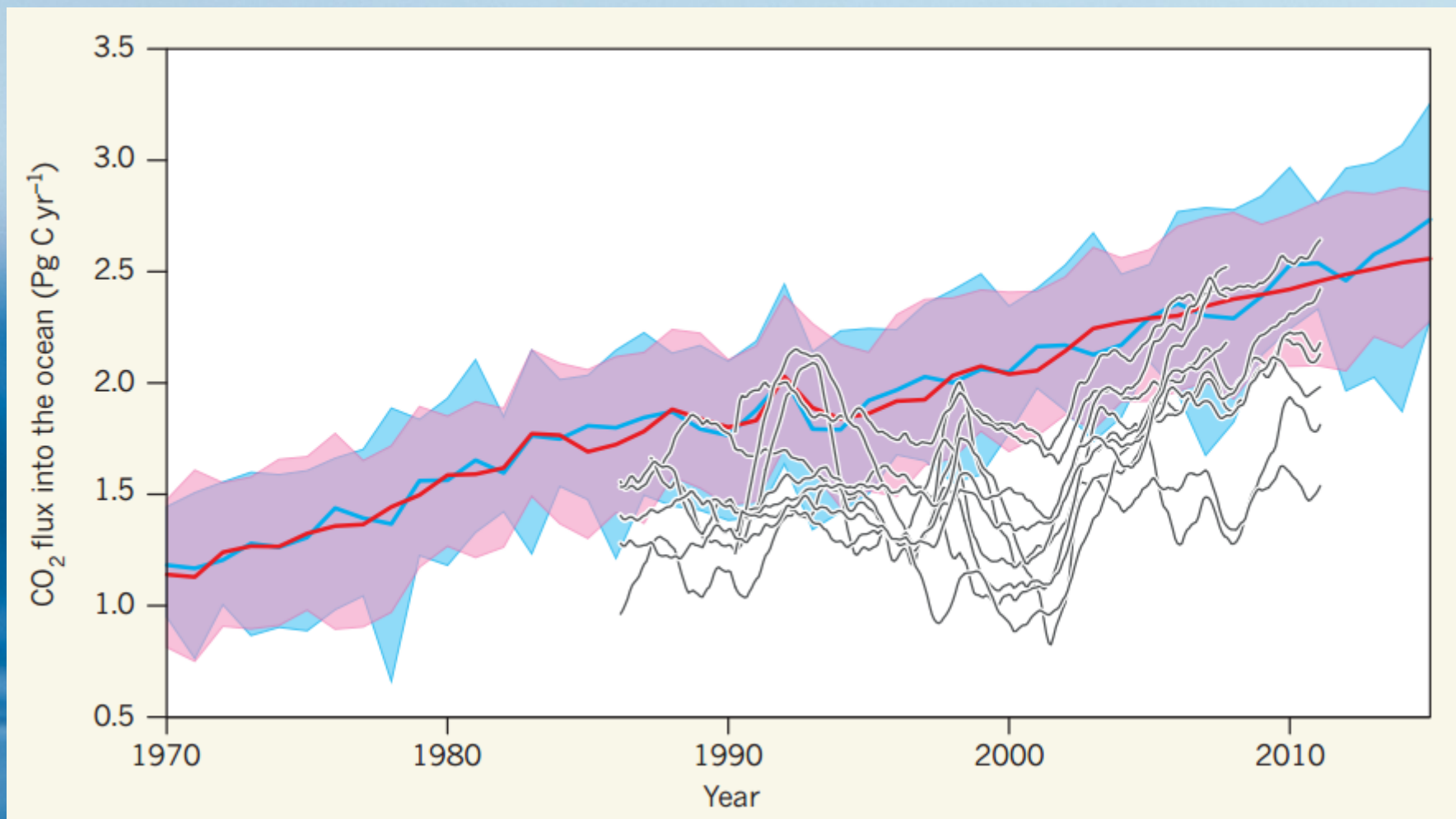
Rysunek pokazuje wpływ dodatniego NAO na zmianę cyrkulacji atmosferycznej (zielone strzałki) oraz wymianę CO₂ ocean-atmosfera. Obszar niebieski oznacza intensywniejsze pochłanianie CO₂ przez ocean, czerwony słabsze.

Czy wiemy co robi Ocean Południowy?



Najnowsze dane sugerują znaczną zmienność międzydekadową pochłaniania (“sink”) CO₂ przez Ocean Południowy, ze znacznym zwiększeniem w ostatniej dekadzie. Oznaczało by to, że zależy to od zmian cyrkulacji oceanicznej oraz, że być może to ocean, nie ląd zwiększył ostatnio pochłanianie CO₂.

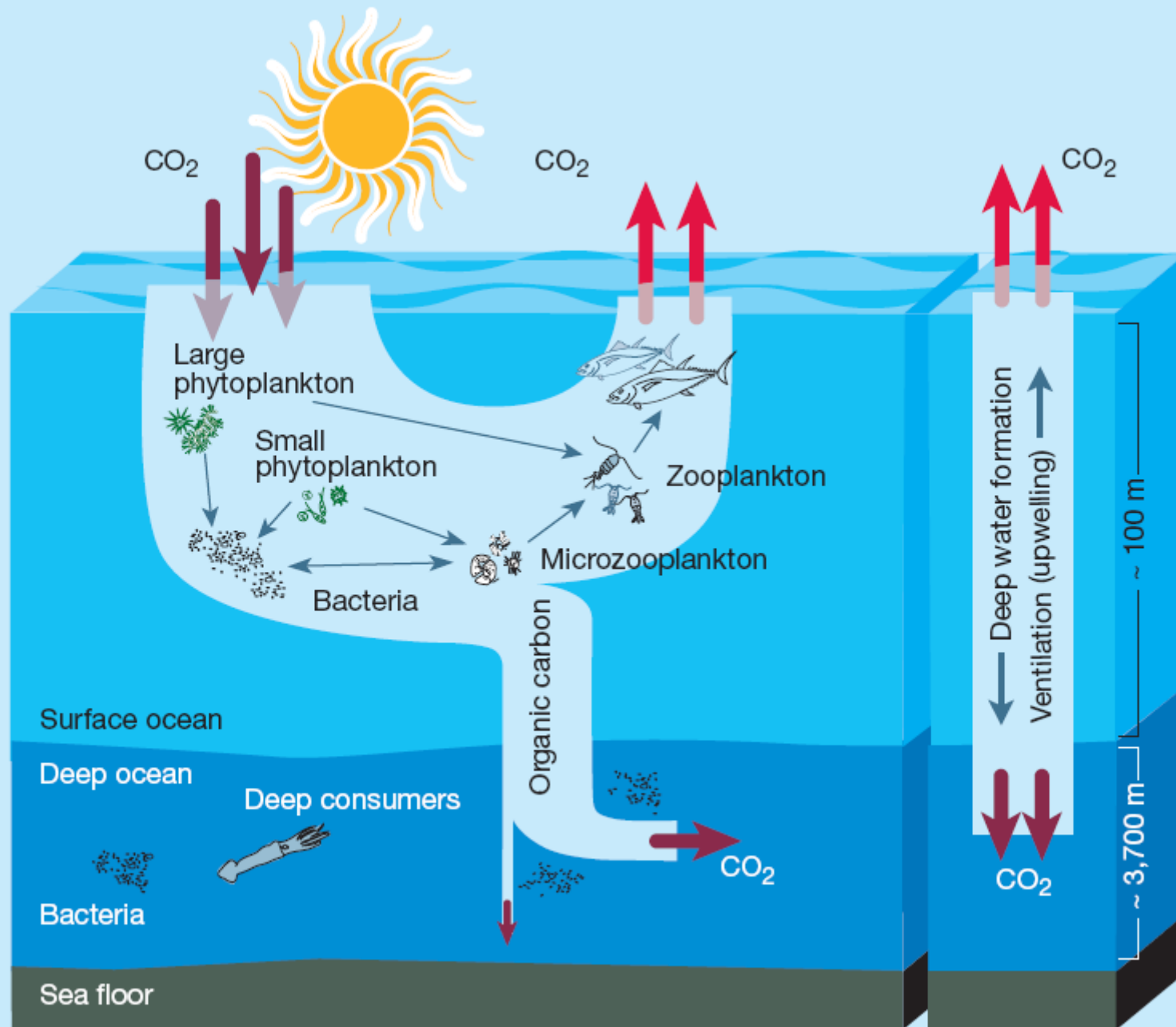
Modele i obserwacje ciągle się różnią



Obserwacje (czarne linie to różne ich kompilacje, różniące się metodami interpolacji akwenów bez danych) oraz modele (niebieska i czerwona “taśma”) różnią się nadal w ocenie strumienia CO₂ płynącego do oceanu. Modele mają większe wartości ale z mniejszą zmiennością międzyroczną i dekadową.

Ilyina 2016 (Nature)

Pompa biologiczna i strumienie fizyczne



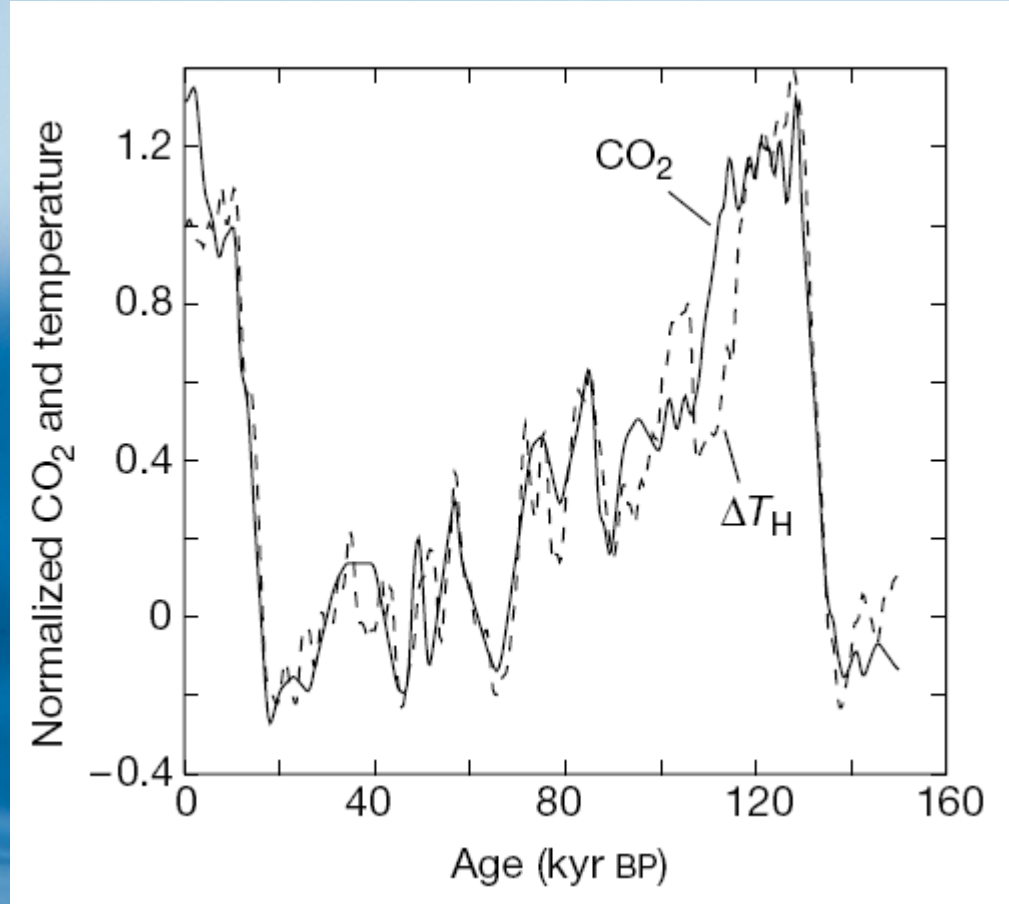
Podsumowanie 1/3

- Koncentracja atmosferyczna głównego (oprócz H_2O) gazu cieplarnianego stale rośnie pod wpływem corocznej emisji ok. 8 Gt (Pg) węgla ze spalanych paliw kopalnych i produkcji cementu (oraz być może do 2 Gt z wycinania lasów).
- Ocean absorbuje 25% naszych emisji, roślinność lądowa też ok. 25%. Pozostałe ok. 50% pozostają w atmosferze, zwiększając koncentrację CO_2 rocznie o 2.5 ppm (μatm)
- Od czasów przedprzemysłowych zwiększyliśmy koncentrację CO_2 w atmosferze z 280 do ponad 400 ppm.
- Zmienność międzyroczna pochłaniania CO_2 przez ląd jest większa niż ocean, a w cyklu ENSO odwrotnie skierowana.
- W miarę postępu efektu cieplarnianego roślinność lądowa może tracić zdolność do gromadzenia CO_2 ("oddychanie gleby").



Zestaw do bezpośredniego pomiaru strumieni CO_2 metodą "eddy correlation" - w IOPAN się już tym zajmujemy.

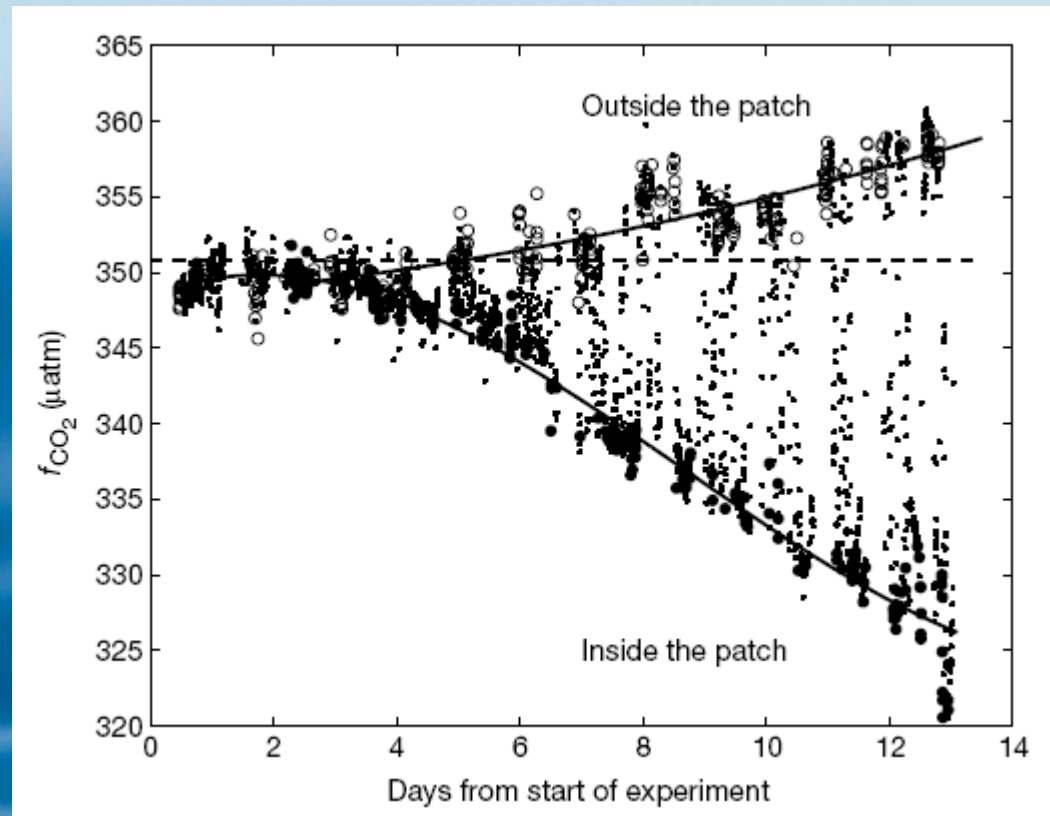
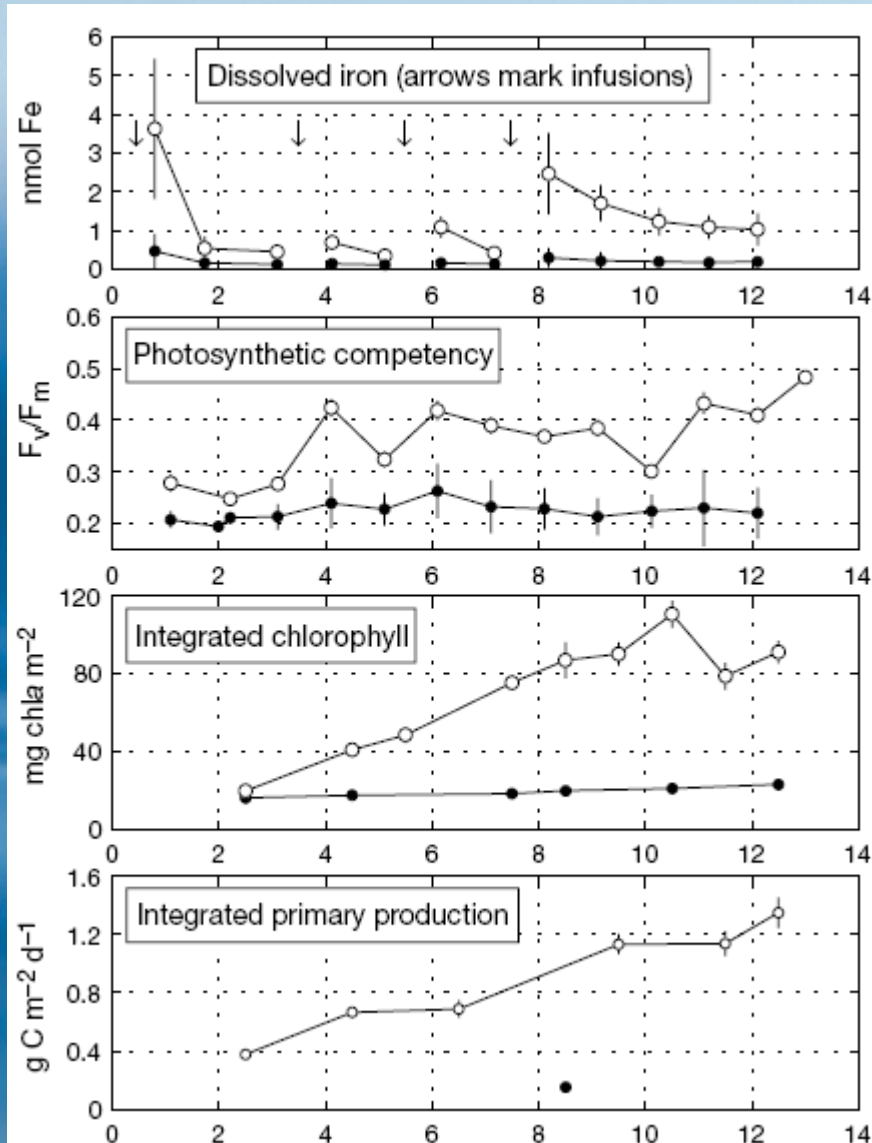
Kowariancja CO₂ i temperatury południowej półkuli



Korelacja zrekonstruowanej temperatury południowej półkuli i koncentracji atmosferycznego CO₂ w przeciągu ostatniego cyklu zlodowaceń wynosi $r^2=0.886$. Ponieważ oznacza to, że Ocean Południowy w jakiś sposób sterował ilością dwutlenku węgla w atmosferze należy jeszcze “tylko” ustalić mechanizm tego zjawiska.

Dlaczego CO₂ zmieniał się podczas złodowaceń?

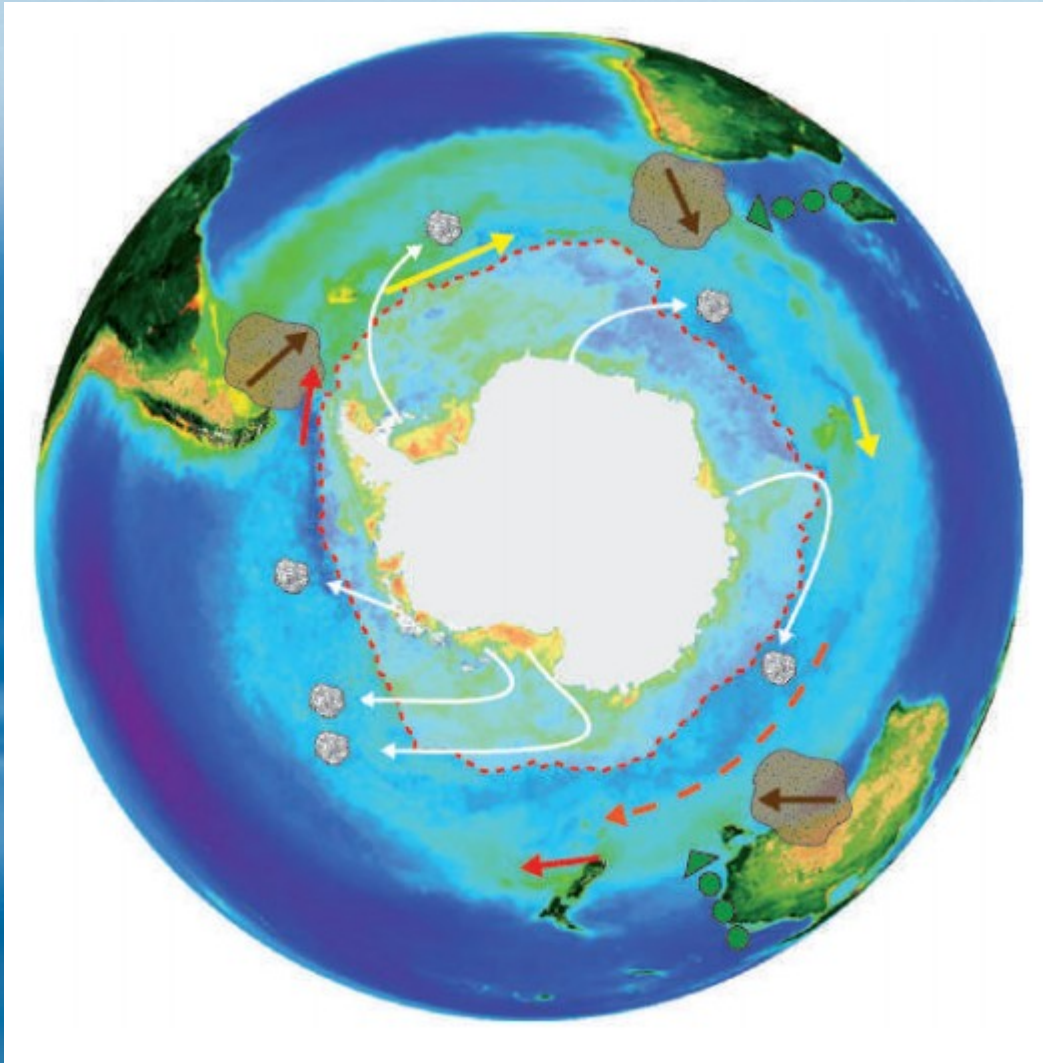
“Hipoteza żelaza”: aerozol kontynentalny a oceaniczna produkcja pierwotna



Użyźnianie żelazem Oceanu Południowego dramatycznie (600 - 3000 t węgla organicznego po rozsianiu 8333 kg żelaza) udowodniło, że akwen ten jest limitowany żelazem. Zakwit taki zwiększa strumień CO₂ z atmosfery do wody morskiej.

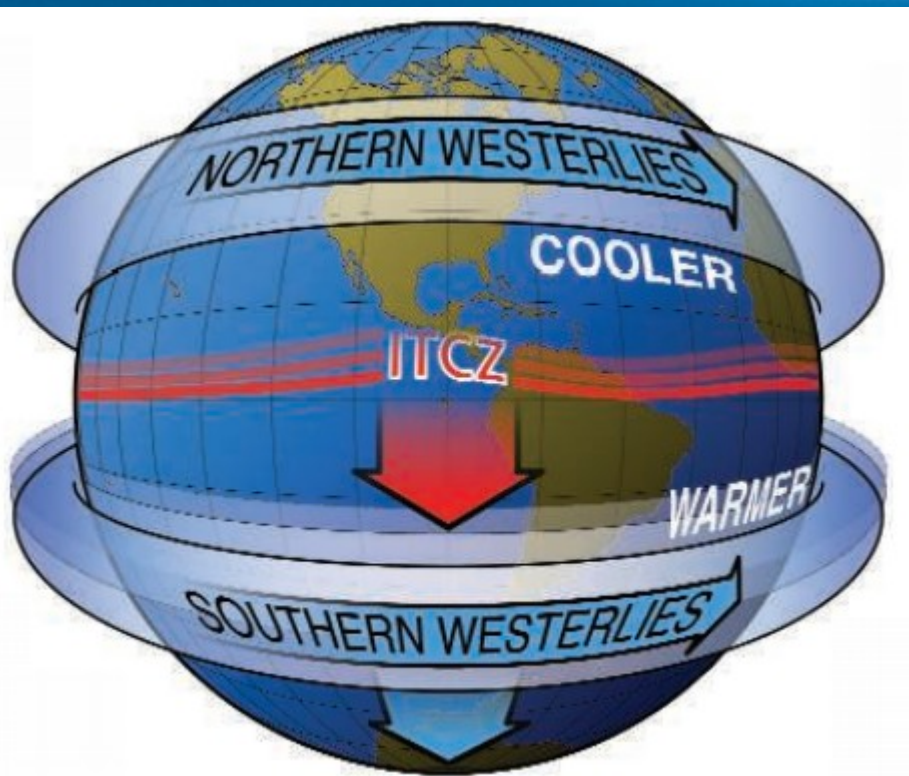
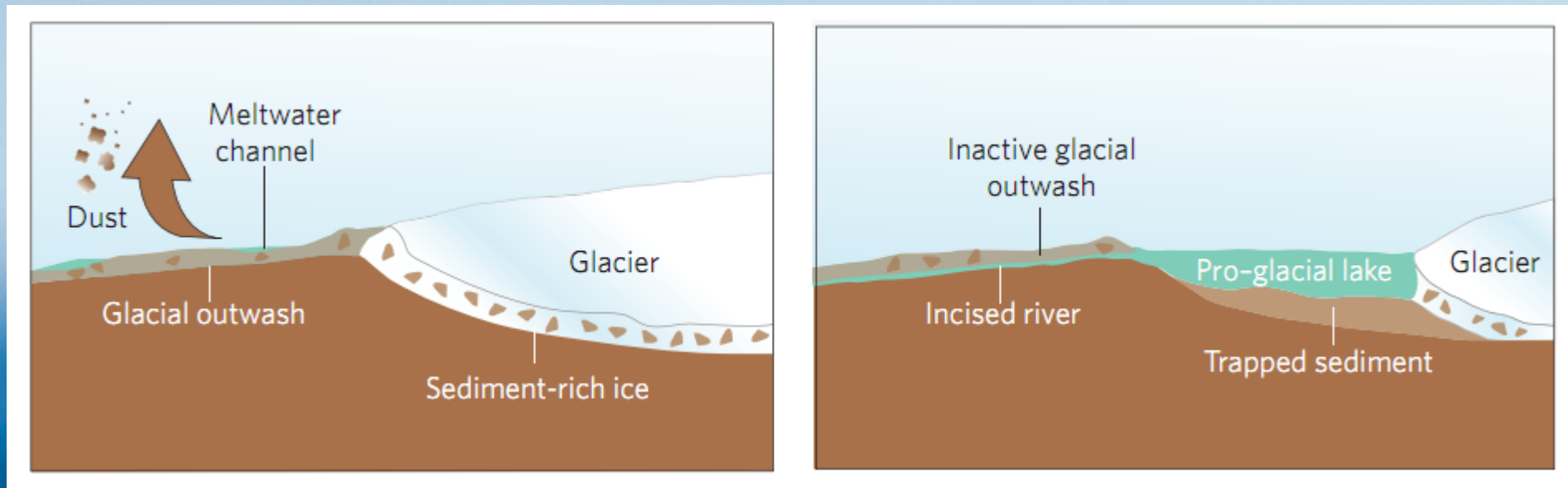
Watson i inni 2000; Boyd i inni 2000

Źródła żelaza w oceanie południowym



Żelazo do Oceanu Południowego dostaje się jako aerozol (bure chmurki), wraz z lodem morskim (zaznaczony zasięg) i górami lodowymi (białe strzałki), spływem z wysp (żółte strzałki), transportem żelaza z resuspensji (podnoszenia) osadów (czerwone strzałki), z głębszych wód Prądu Wokółantarktycznego (pomarańczowe) i oddziaływanie wirów i osadów (zielone).

“Patagońska maszyna pyłowa”

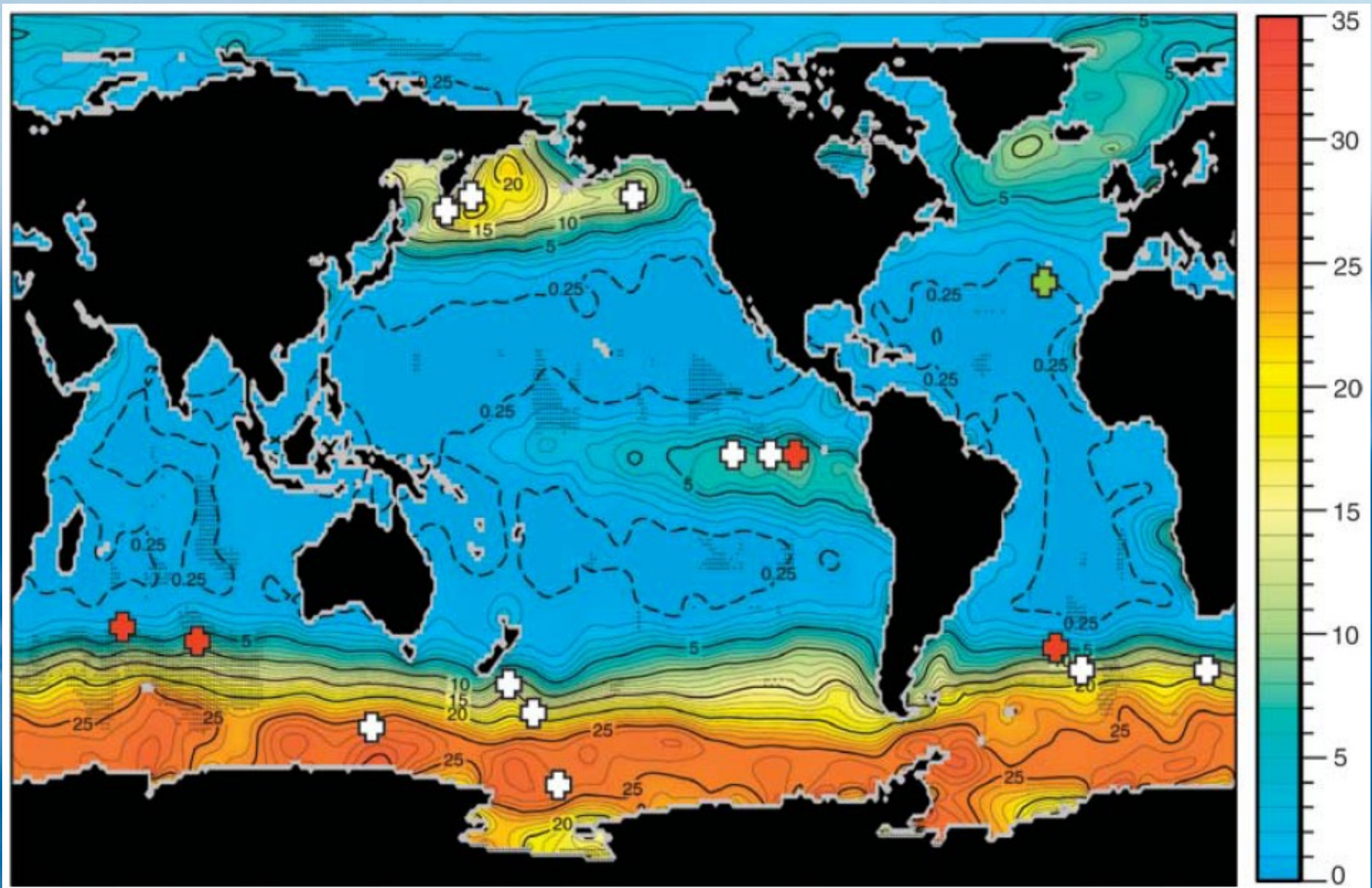


Większa produkcja pyłu zawierającego żelazo w Patagonii (Ameryka Południowa) w epoce lodowej spowodowana była zapewne przesuwaniem się pasa wiatrów zachodnich (po lewej).

Dodatkową przyczyną mogło być jednak wmywanie spod lodowców w Andach osadów, które wiatr zamieniał w pył. Gdy lodowce cofały się, ten sam pył osadzał się w jeziorach przedlodowcowych.

Toggweiler 2009; Ackert Jr.. 2009 (Nature Geoscience)

Eksperymenty z użyźnianiem żelazem



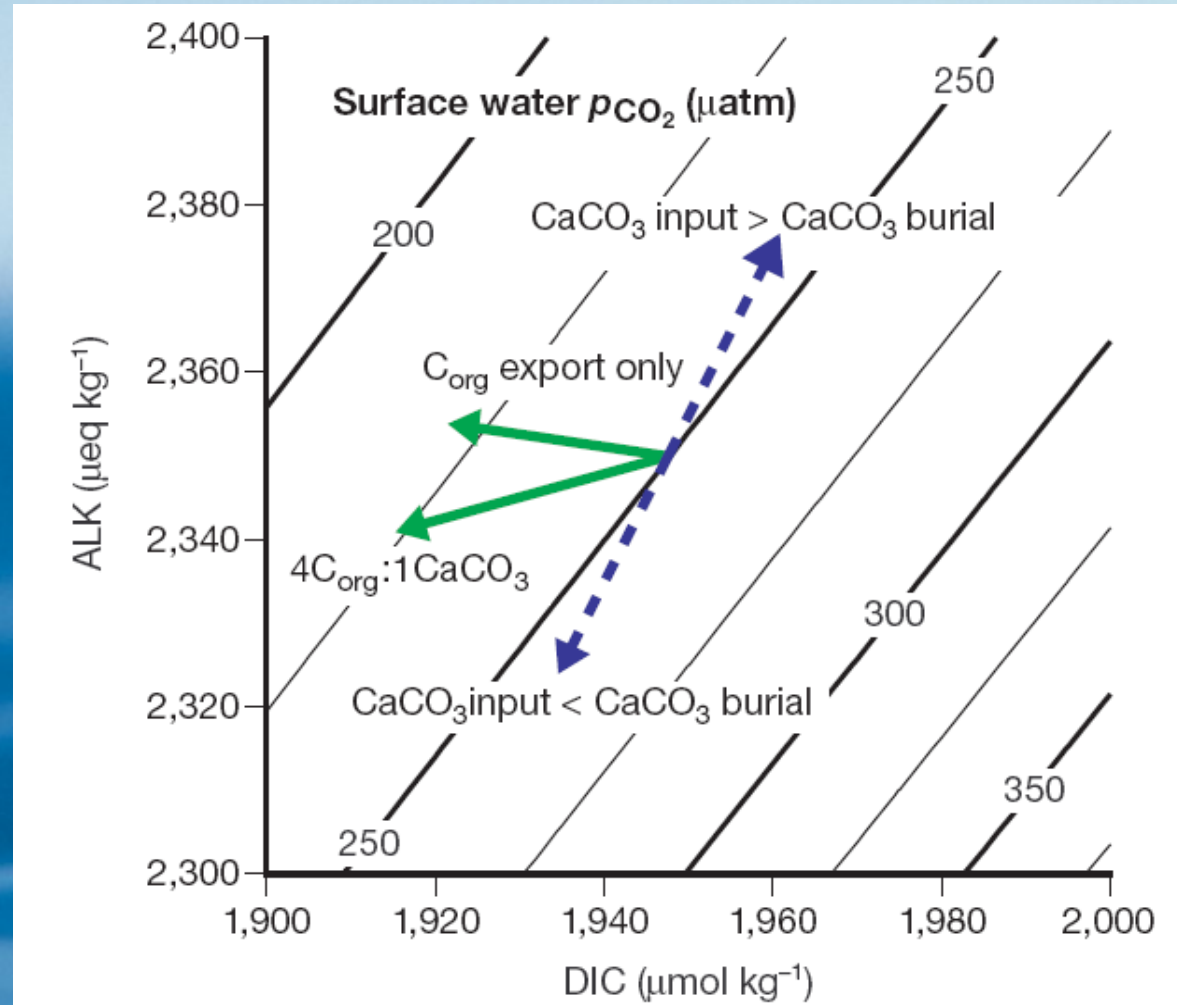
Przeprowadzono liczne eksperymenty: użyźnianie żelazem (białe), obserwacje naturalnych zakwitów użyźnianych żelazem (czerwone), użyźnianie żelazem i fosforem (zielone).

Boyd et al. 2007 (Science)

Pompa węglowa i ilość CO_2

Zmiany ilości rozpuszczonego węgla (DIC) i alkaliczności (ALK) wpływają na koncentrację CO_2 . Zmiana gatunków fitoplanktonu na taki, których „eksport” (wypadanie z toni wodnej) zabiera C organiczny a nie CaCO_3 zmniejsza stężenie CO_2 .

Podobny efekt będzie miało dostarczenie większych ilości biogenów (“nutrientów”) lub zmiany stosunku Redfielda N:P.



$$\text{DIC} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Alkalinity} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

Stosunki Redfielda (1934)
fitoplankton zużywa C:N:P w stosunku molowym 106:16:1.

Uwaga: tylko dla chemików

Distribution of Major Carbon Species as a Function of pH

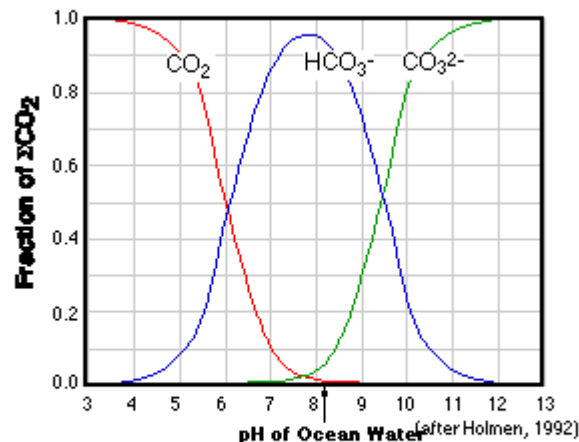
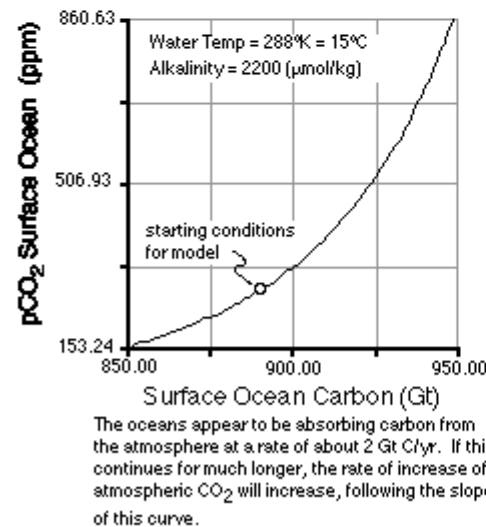
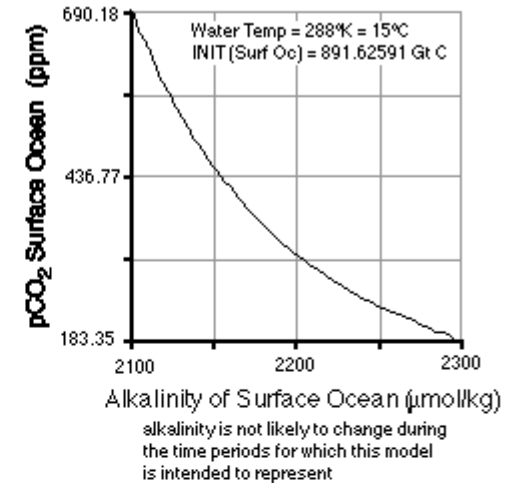
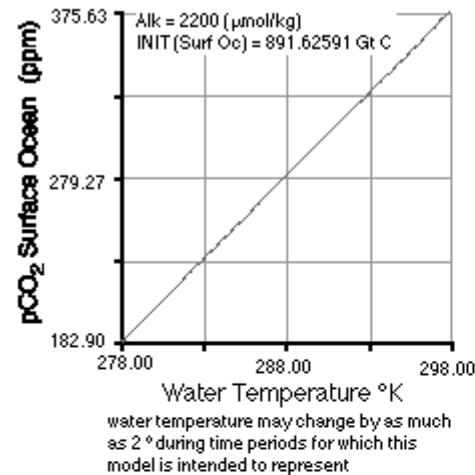


Figure 7.04.5 The relative proportions of the different carbon species depends in part on the pH of the water. Other important factors are the salinity and the temperature and the alkalinity of the water, all of which are held constant in this graph. The arrow indicates average pH of surface ocean water. Salinity here is 35‰ and temperature is 15°C.

Effect of Temperature, Alkalinity, and Total Dissolved Carbon on Oceanic $p\text{CO}_2$



Some Important Conclusions

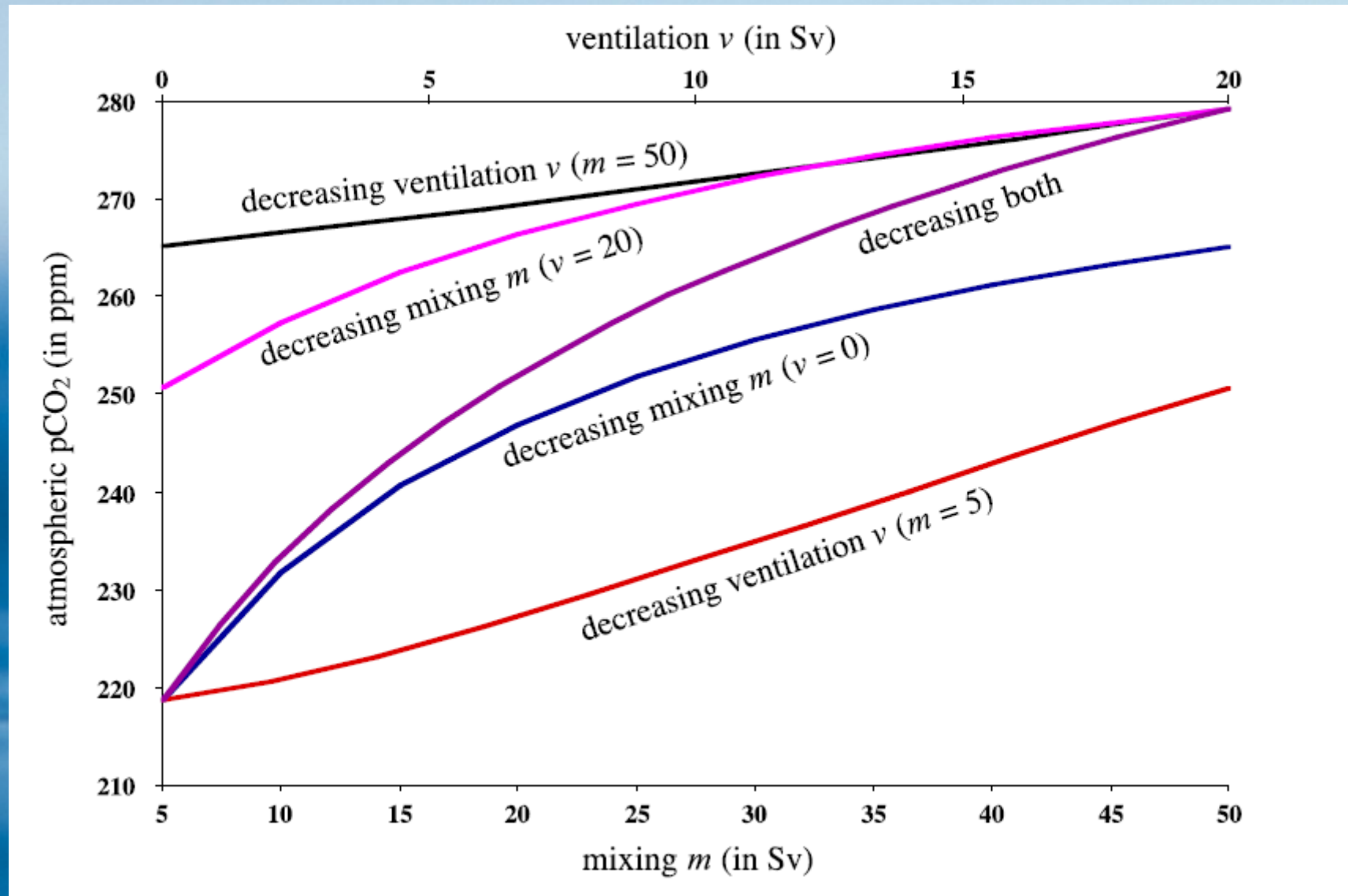
Higher alkalinity (from more weathering and erosion of the land) means more positive electrical charges need to be countered by carbon species; this means that more carbonate will exist since it has a 2 minus charge and more carbonate leads to a decrease in oceanic $p\text{CO}_2$.

Higher total carbon in the oceans means that in order for the charges to balance (and assuming no change in alkalinity), more of the carbon must be in the form of bicarbonate, which has a charge of minus 1; this leads to an increase in oceanic $p\text{CO}_2$.

Warming of the oceans leads to an increase in $p\text{CO}_2$, changing the oceans from a sink for atmospheric CO_2 to a source of atmospheric CO_2 — kicking in a positive feedback effect.

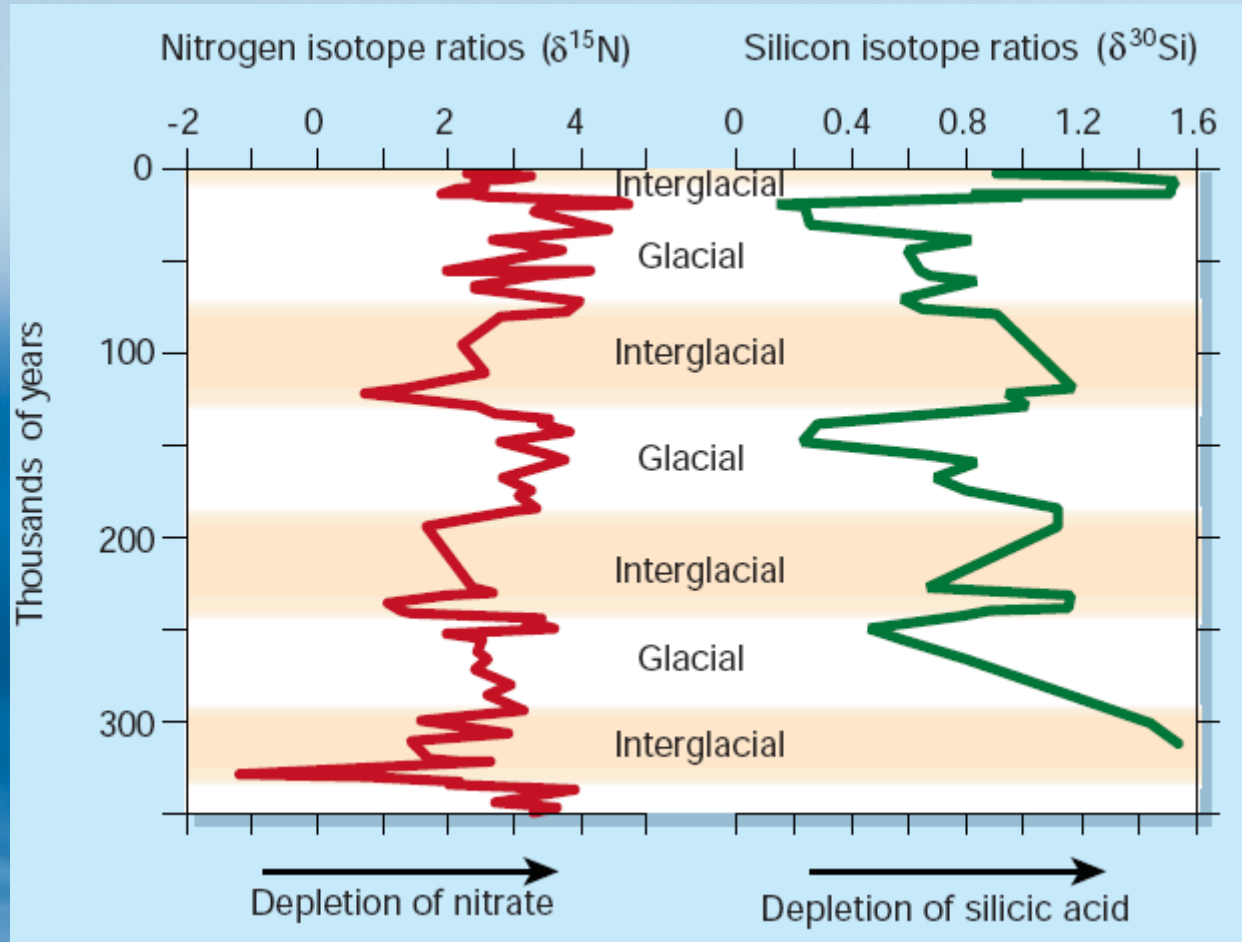
Figure 7.05. The complex relationship between $p\text{CO}_2$ of sea water, total dissolved carbon, alkalinity, and temperature, defined by equations in the text, are illustrated in these graphs, produced by changing only one of the variables. Note that these relationships are non-linear; this introduces complexity to the overall model.

Czy sama fizyka starczy?



W modelu, w którym wzrost antarktycznej pokrywy lodowej zwiększa stratyfikację i mniejsza mieszanie da się wyjaśnić (prawie) całe 80 ppm ubytku CO_2 . Nie wszystkich to jednak przekonuje.

Fitoplankton potrzebuje mniej Si gdy ma pod dostatkiem Fe

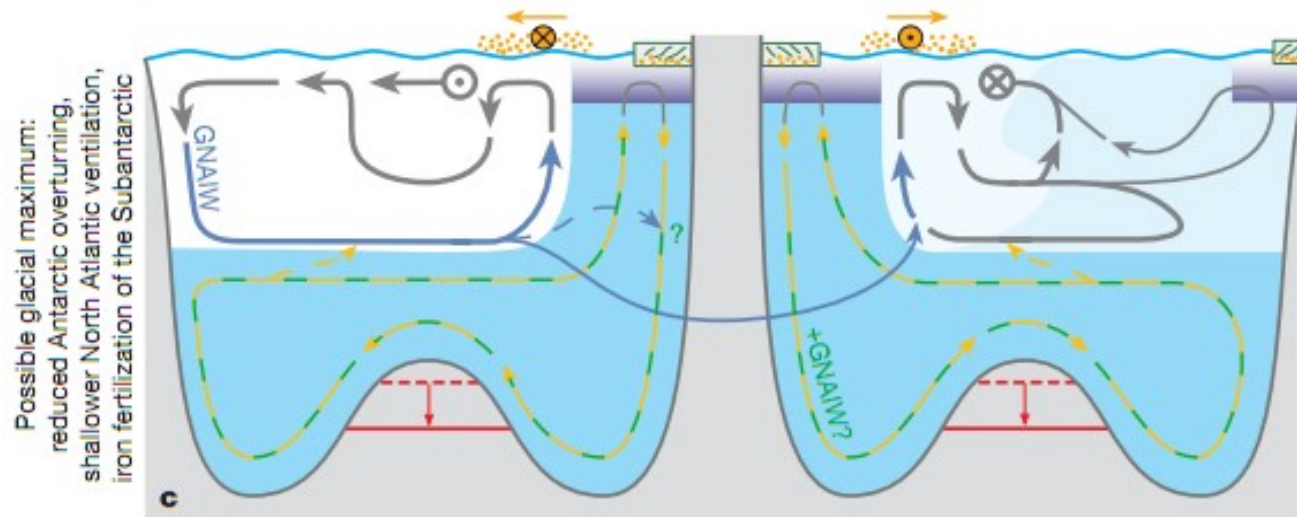
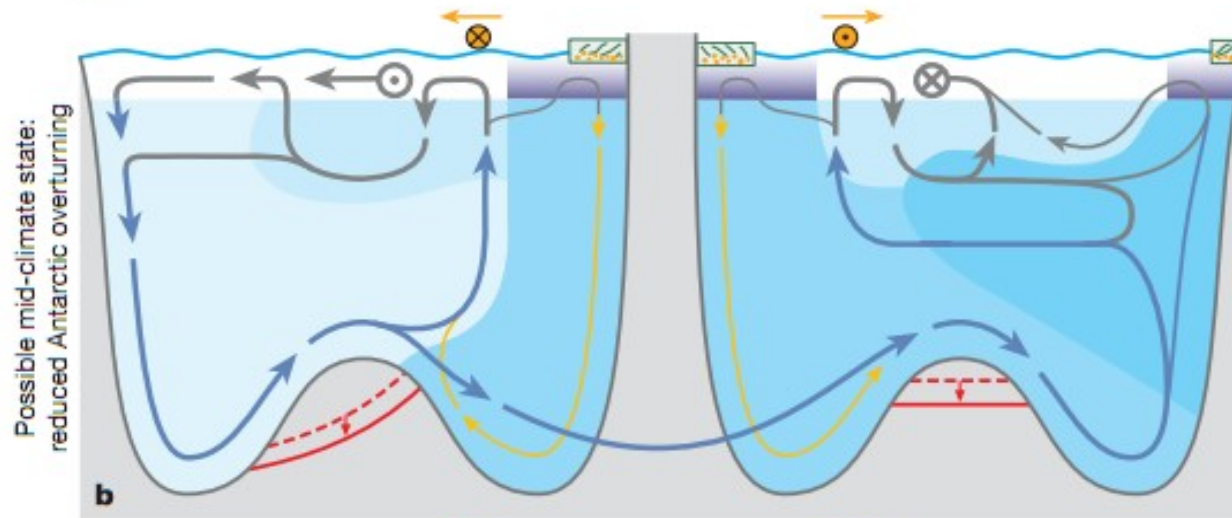
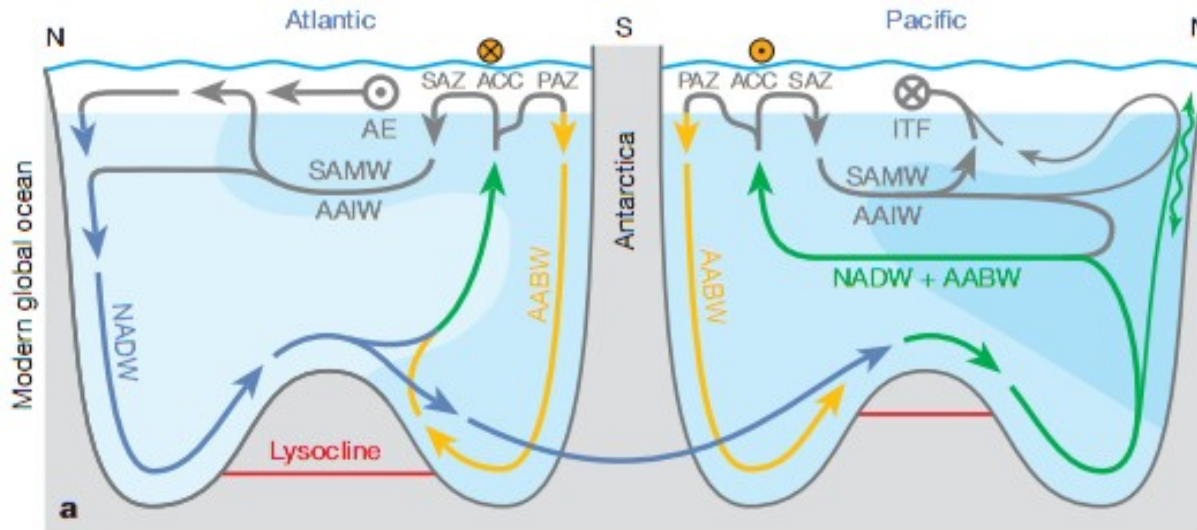


W obecności żelaza stosunek zużycia N:Si przez okrzemki zmienia się z 1:4 do 1:1 co w epoce lodowej mogło „uwalniać” krzem, który mógł zwiększyć produktywność okrzemków w niższych szerokościach (dowód na nierównomierne ich zużywanie powyżej). Okrzemki opadając na dno usuwają skuteczniej węgiel organiczny niż inne rodzaje fitoplanktonu.

Uwaga w artykule Ganeshama, cytując Brzezinski et al 2002, zamiast 1:4 podano błędnie 4:1.

Ganeshram 2002 (Nature)

Cyrkulacja oceaniczna i cykl węgla



Wykresy przedstawiają cyrkulację oceaniczną dla Atlantyku (po lewej) i Pacyfiku (po prawej) dla okresu współczesnego (dół) oraz stanu pośredniego (środek).

Intensywność koloru niebieskiego oznacza koncentrację biogenów i węgla nieorganicznego (czyli CO_2)

Skąd zmienność CO₂ między 200 a 280 ppm w epoce lodowej?

Przyczyny “fizyczne”:

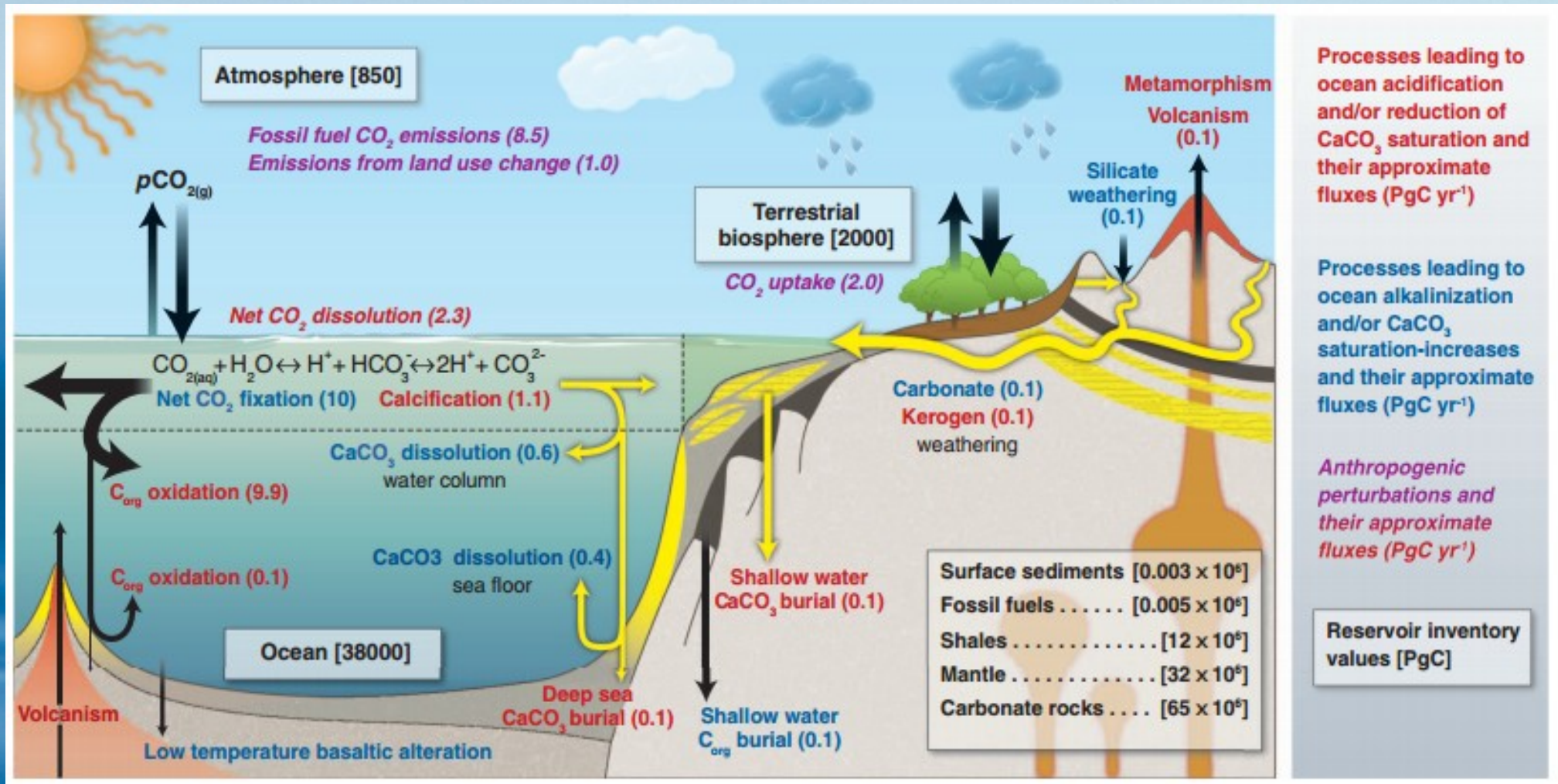
- Zmniejszona cyrkulacja głębinowa (THC) (Stephens & Keeling 2002)
- Pokrycie lodem części Mórz Wokółantarktycznych (Paillard Parenin 2004)
- Zwiększona stratyfikacja uniemożliwiająca CO₂ ucieczkę do atmosfery (Francois et al 1997, Sigman & Boyle 2000)

Przyczyny “biologiczne”:

- Użyźnianie żelazem przez pył niesiony wzmożonymi wiatrami (Martin 1990)
- Wzbogacenie całego oceanu w “nutrienty” lub zmiany C:P:N (Broecker 1982)
- Lepsze zużycie “nutrientów” (na północ od stratyfikacji) (Francois et al. 1997)
- Zmiana stosunku CaCO₃ do C_{org} w “deszczu” opadającym na dno (Archer & Meier-Reimer 1994)
- “Wyciek” krzemu do niższych szerokości pod wpływem użyźniania żelazem (Matsumo et al 2002; Brzezinski et al. 2002)

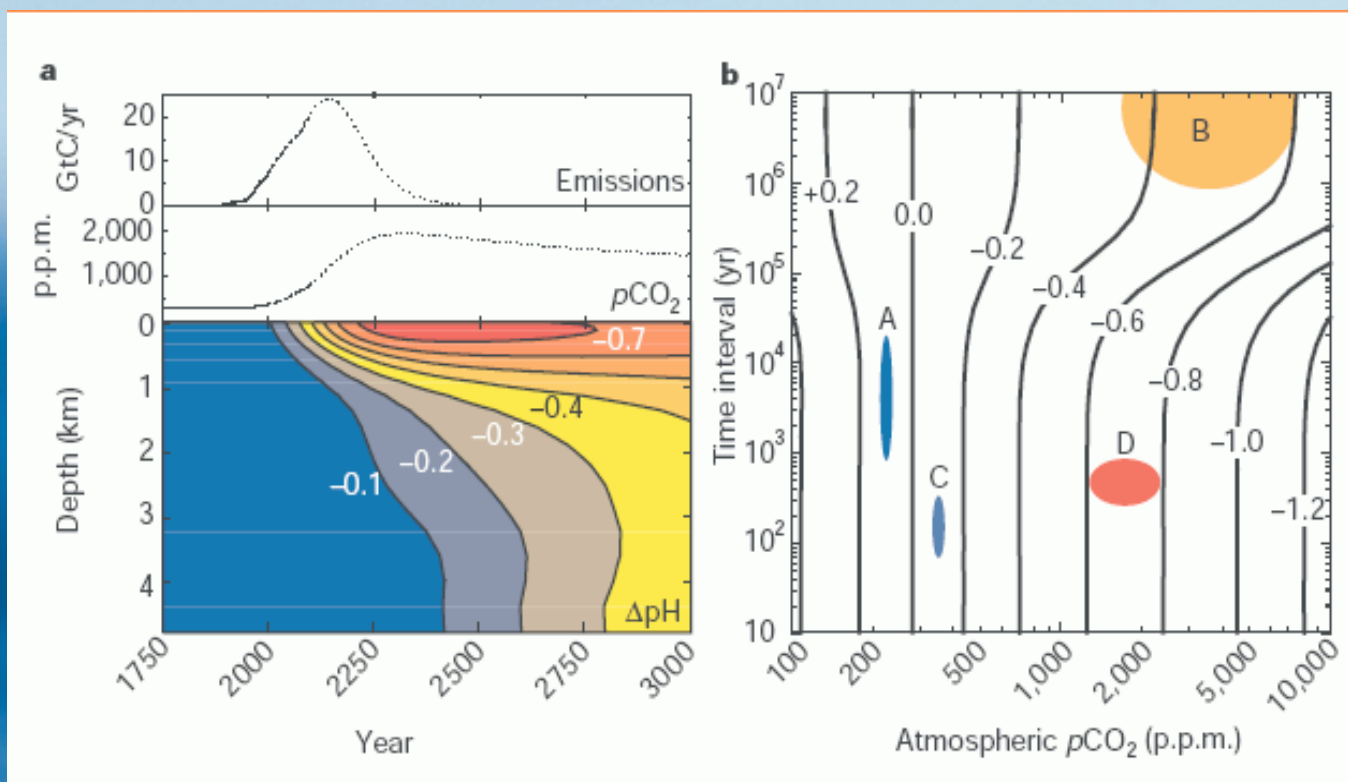
W obecnej chwili wydaje się, że zmiany CO₂ może wyjaśnić jedynie jakaś kombinacja powyższych przyczyn fizycznych i biologicznych (mniej więcej po połowie).

Znowu bilans węgla ale w kontekście zakwaszania oceanu



Współczesny bilans węgla z zaznaczeniem procesów **zakwaszających** oraz **odkwaszających** ocean, oraz jego **zakłóceń** spowodowanych przez człowieka.

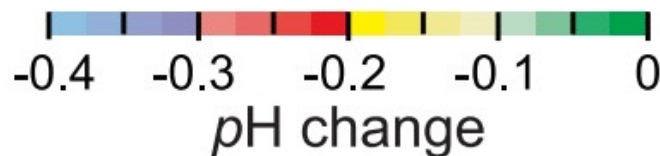
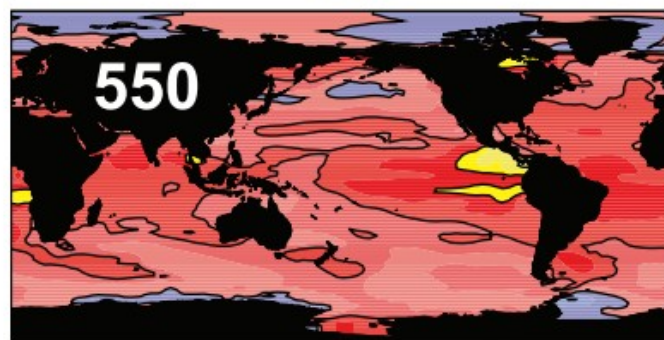
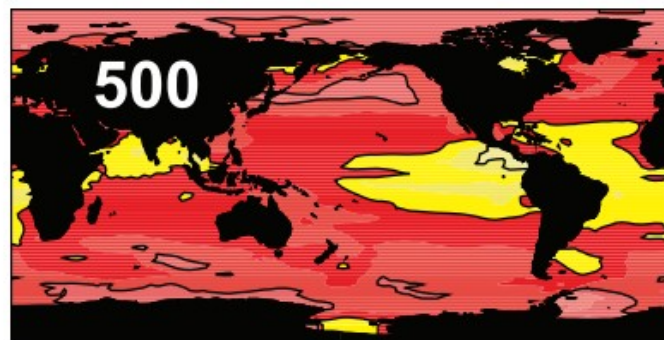
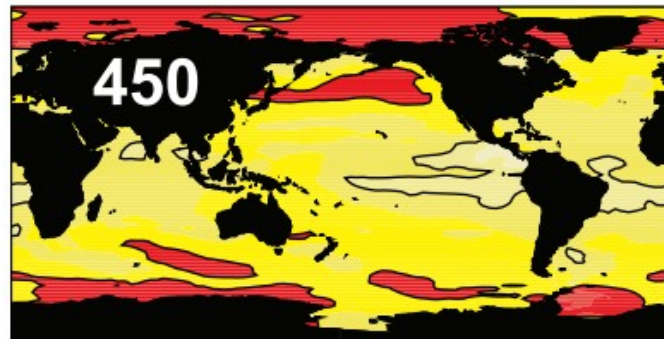
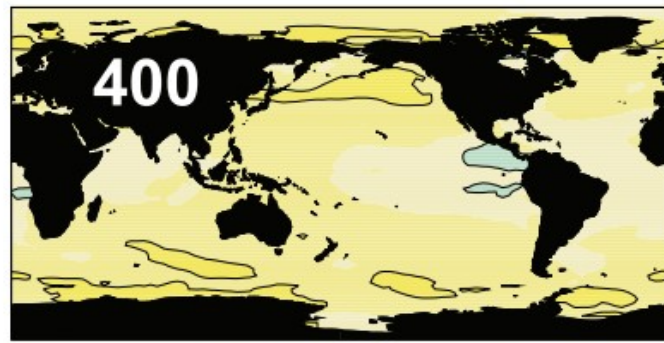
CO₂ : zakwasimy ocean?



- a) Prognoza emisji i koncentracji CO₂ oraz zmian pH oceanu
- b) Porównanie skali zmian w okresie lodowcowym (A), przez ostatnie 300 mln lat (B), zmiany w czasach historycznych (C) oraz zmiany prognozowane na najbliższe stulecia (D).

Zródło: *K. Caldeira & M.E. Wickett, 2003, Nature 425, 325-325*

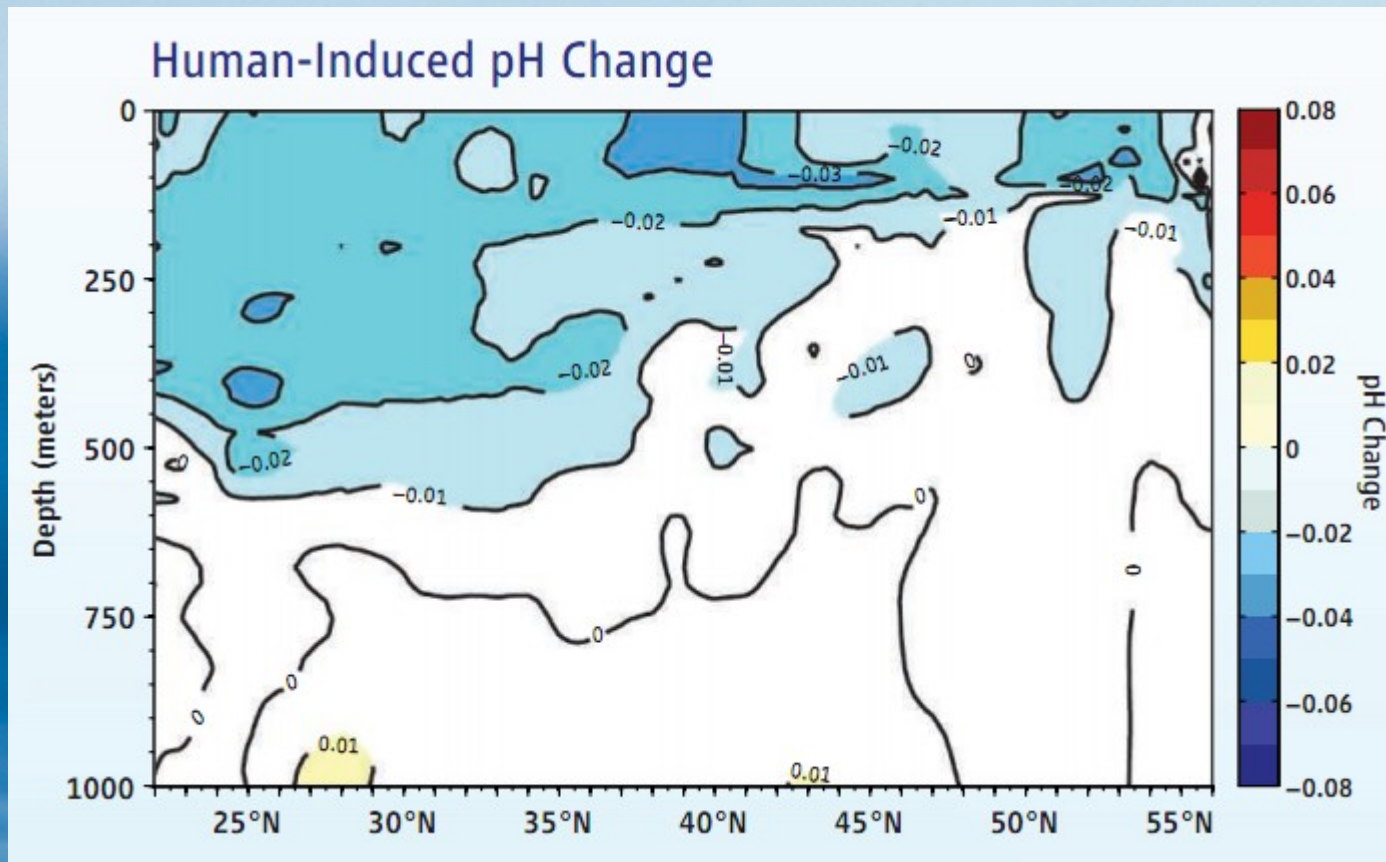
Przewidywane zmiany pH



W zależności od przewidywanej koncentracji CO₂ (w ppm) na której ustabilizujemy skład atmosfery, mapy pokazują “docelową” zmianę wartości pH wód powierzchniowych, w stosunku do wartości przed-przemysłowych.

Wartość 400 ppm powinniśmy osiągnąć w roku 2015. Przy nie zmienionej emisji każdą następną co mniej więcej 25 lat.

Ale czy naprawdę zakwaszamy?



Powyżej pierwsze bezpośrednie pomiary zakwaszenia w skali basenu oceanicznego. Rysunek pokazuje zmiany pH w ciągu 15 lat (1991-2006) na profilu przez Północny Pacyfik, po odjęciu zmian naturalnych wynikających ze zmiany alkaliczności (składu chemicznego) itd.

Pierwsze obserwacje morza rozpuszczającego argonit

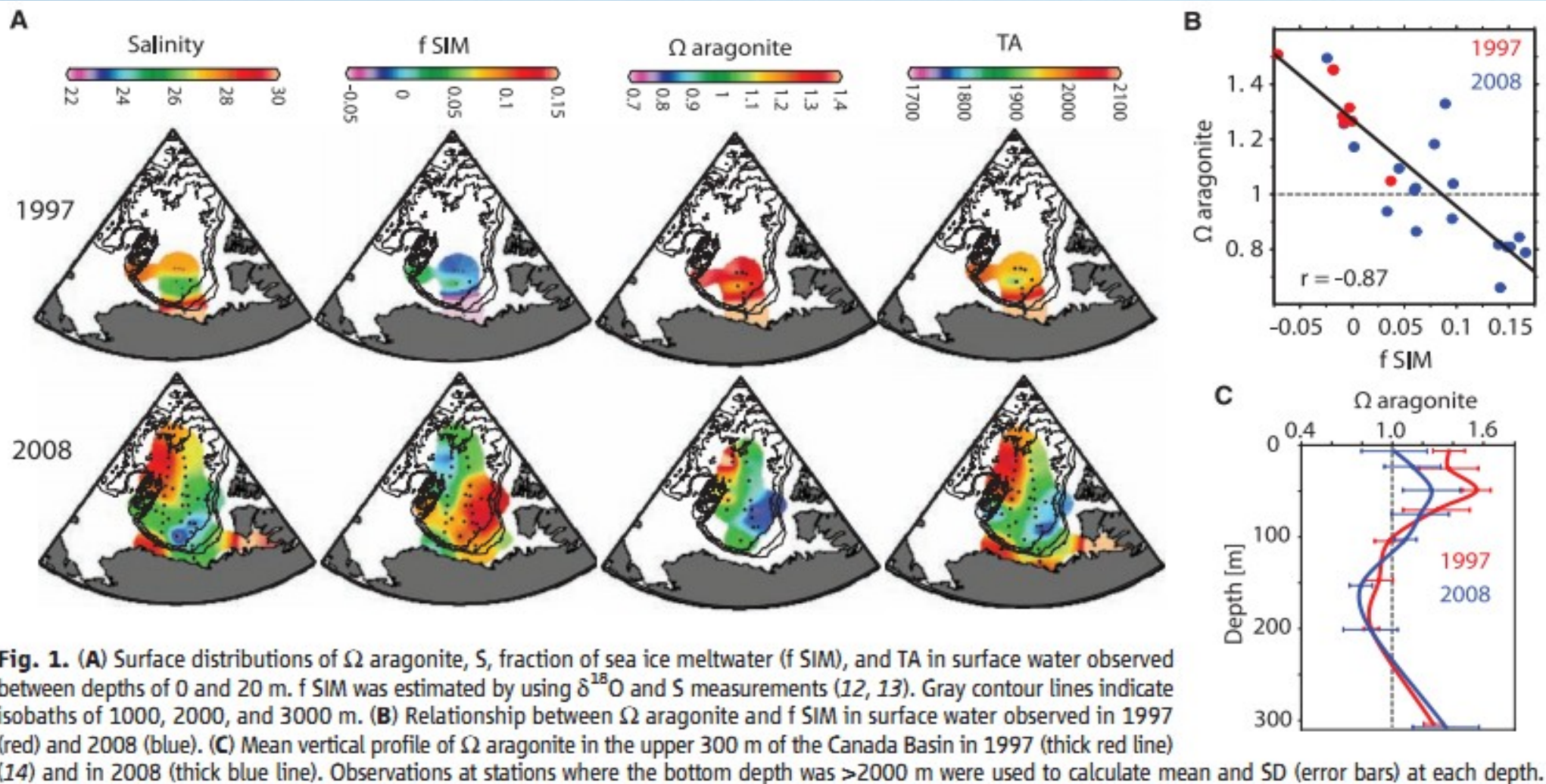
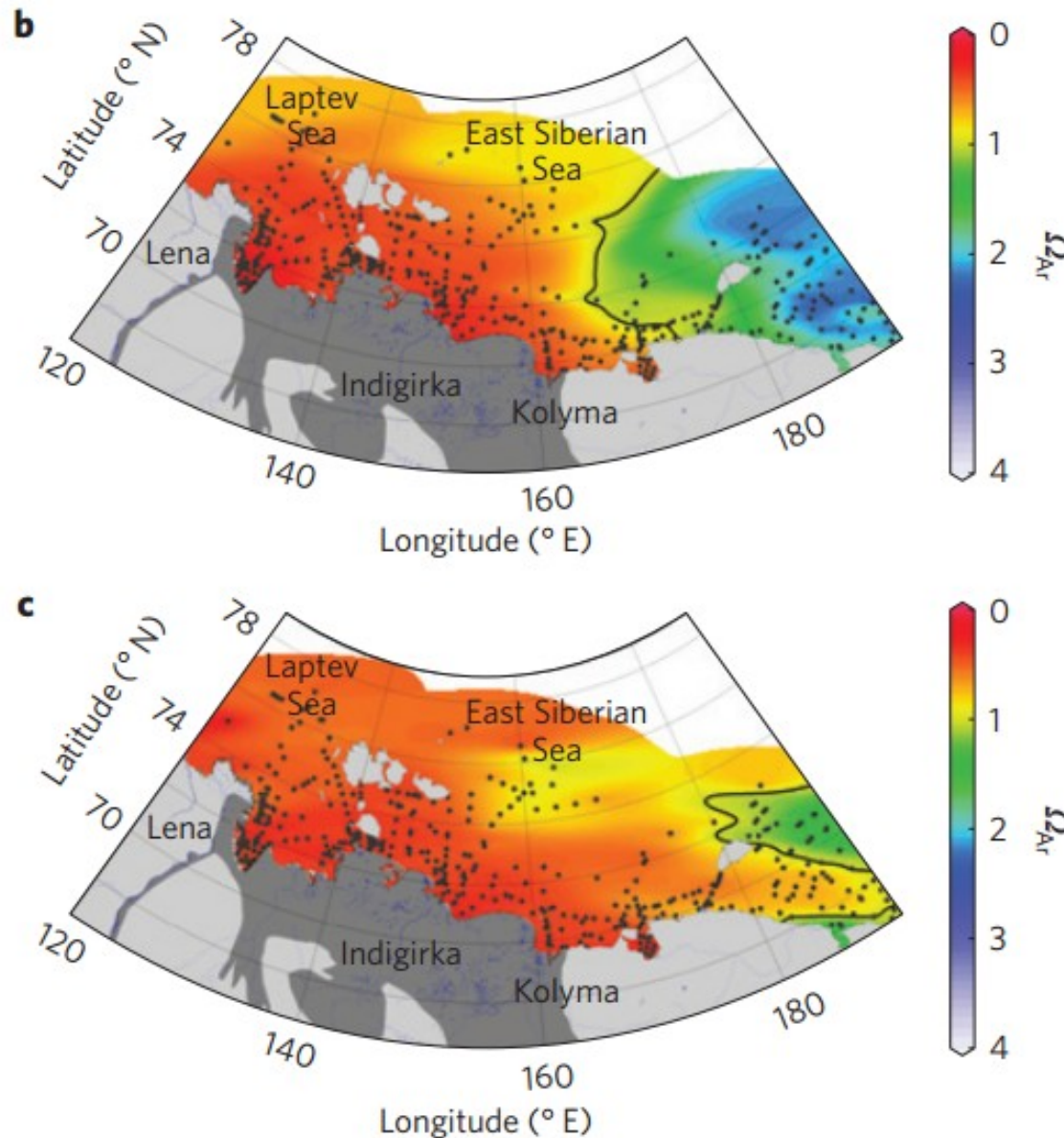


Fig. 1. (A) Surface distributions of Ω aragonite, S , fraction of sea ice meltwater (f SIM), and TA in surface water observed between depths of 0 and 20 m. f SIM was estimated by using $\delta^{18}\text{O}$ and S measurements (12, 13). Gray contour lines indicate isobaths of 1000, 2000, and 3000 m. (B) Relationship between Ω aragonite and f SIM in surface water observed in 1997 (red) and 2008 (blue). (C) Mean vertical profile of Ω aragonite in the upper 300 m of the Canada Basin in 1997 (thick red line) (14) and in 2008 (thick blue line). Observations at stations where the bottom depth was >2000 m were used to calculate mean and SD (error bars) at each depth.

Wyniki pomiarów w Basenie Kanadyjskim Oceanu Arktycznego wykazały, że w ciągu 10 letniego okresu 1998 – 2007 wody powierzchniowe tego akwenu stały się nienasycone (żrące) dla argonitu, jednego z dwóch minerałów zbudowanych z CaCO_3 , głównie przez ubytek lodu morskiego (słodsza woda i więcej upwellingów).

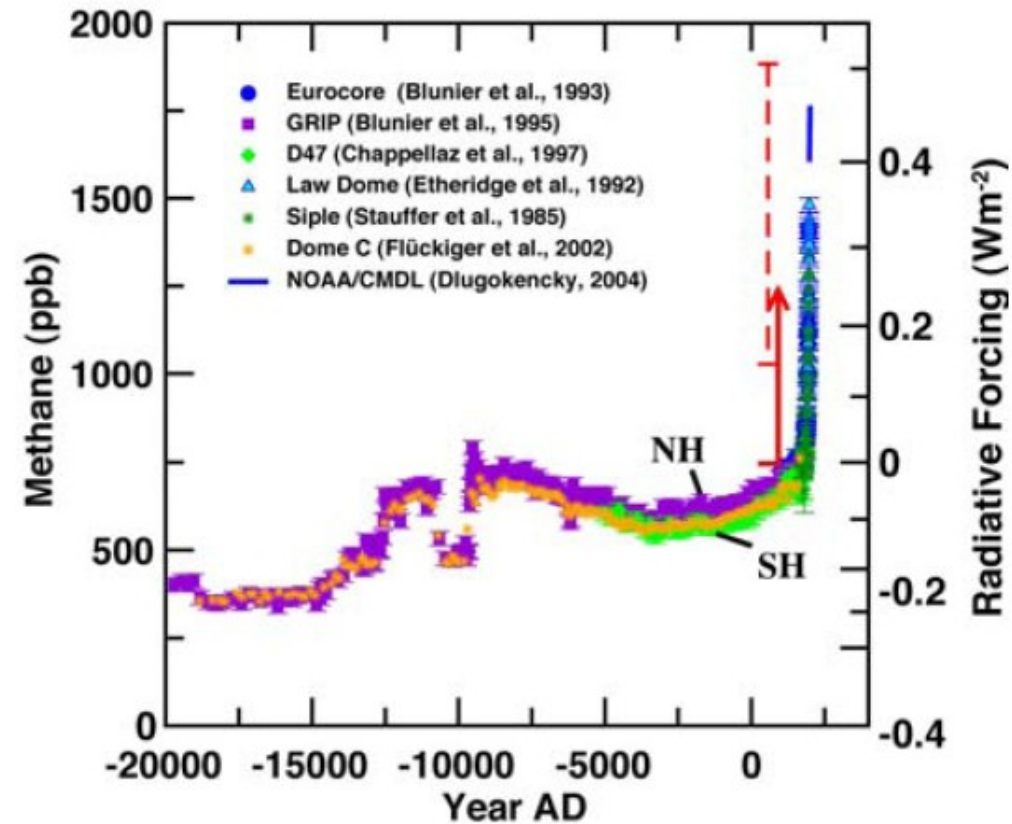
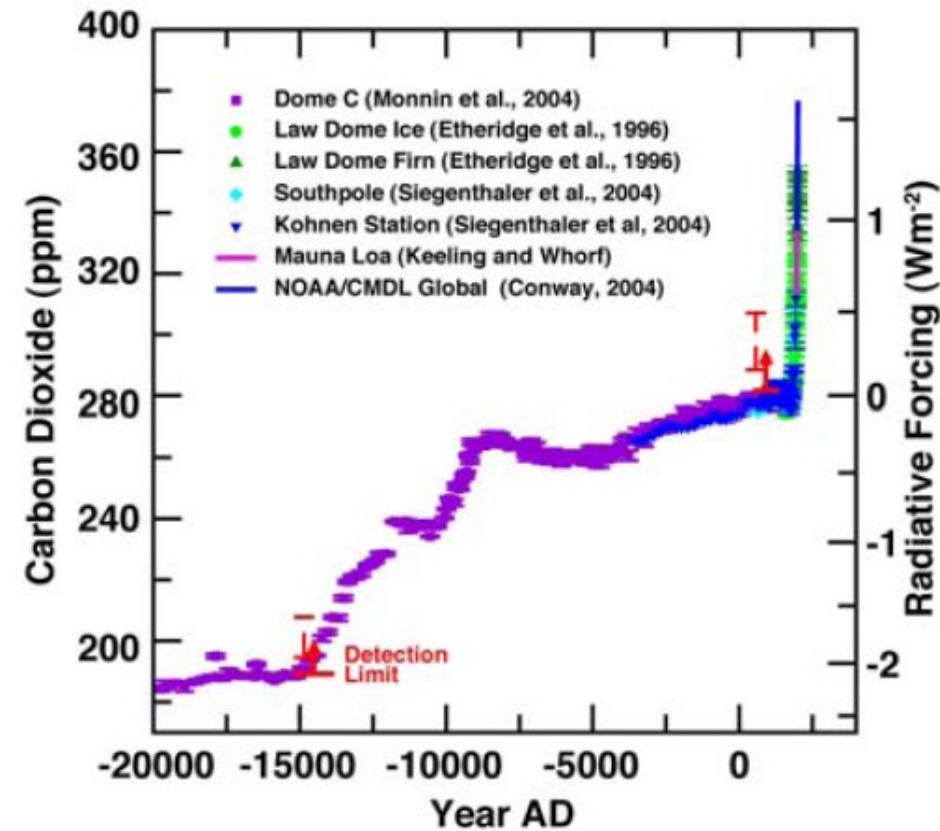
Rzeki przyspieszają zakwaszanie Oceanu Arktycznego



Rzeki arktyczne jednocześnie wysładzają wody powierzchniowe morza i przynoszą duże ilości węgla organicznego. Oba te efekty przyczyniają się do zmniejszenia nasycenia argonitem poniżej wartości jednostkowej (może zaczyna go rozpuszczać).

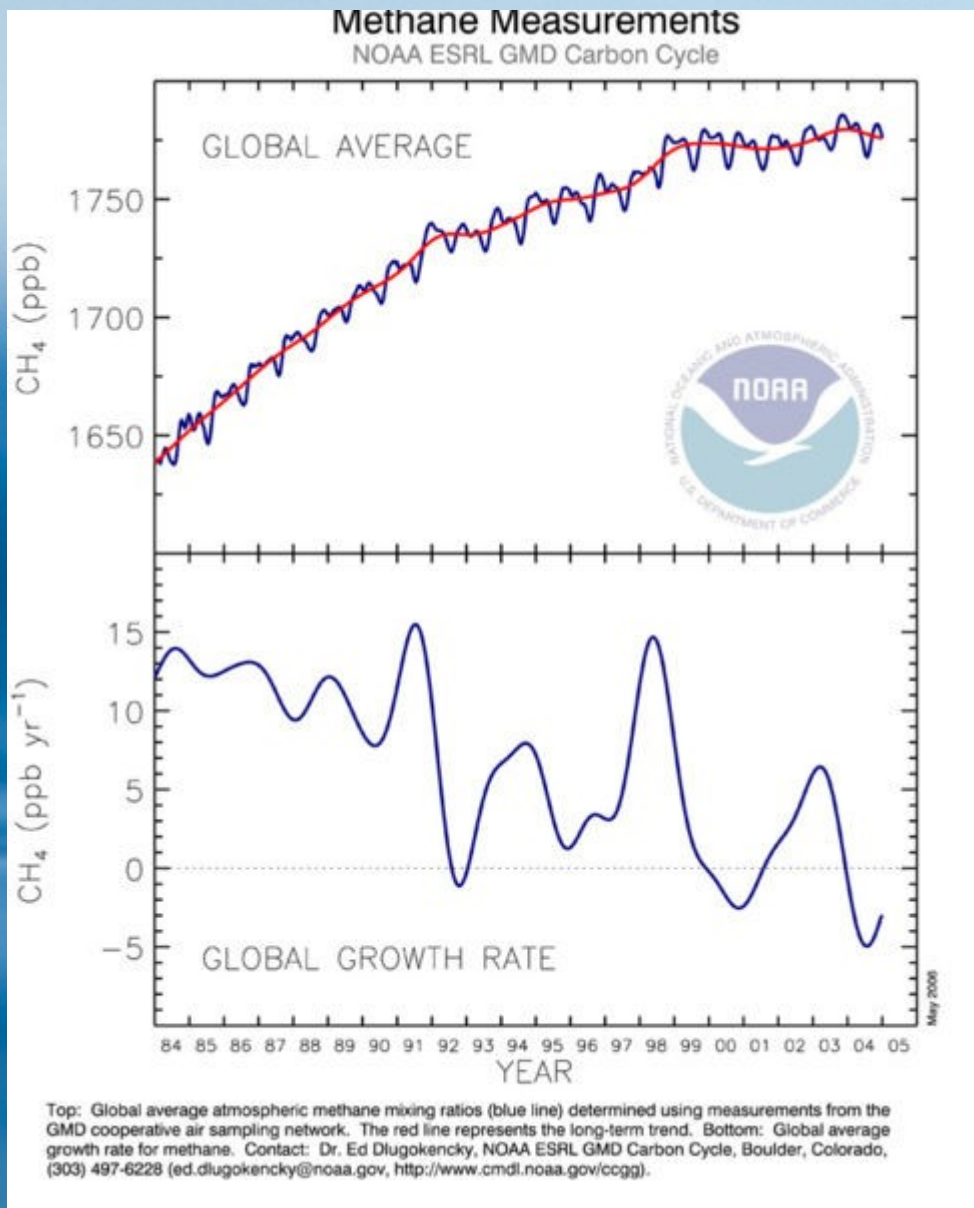
Obserwowane wartości Ω dla argonitu w wodach powierzchniowych i głębinowych mórz przybrzeżnych Syberii dla lat 1999-2011.

CO_2 i CH_4 – jak wpływają na klimat?



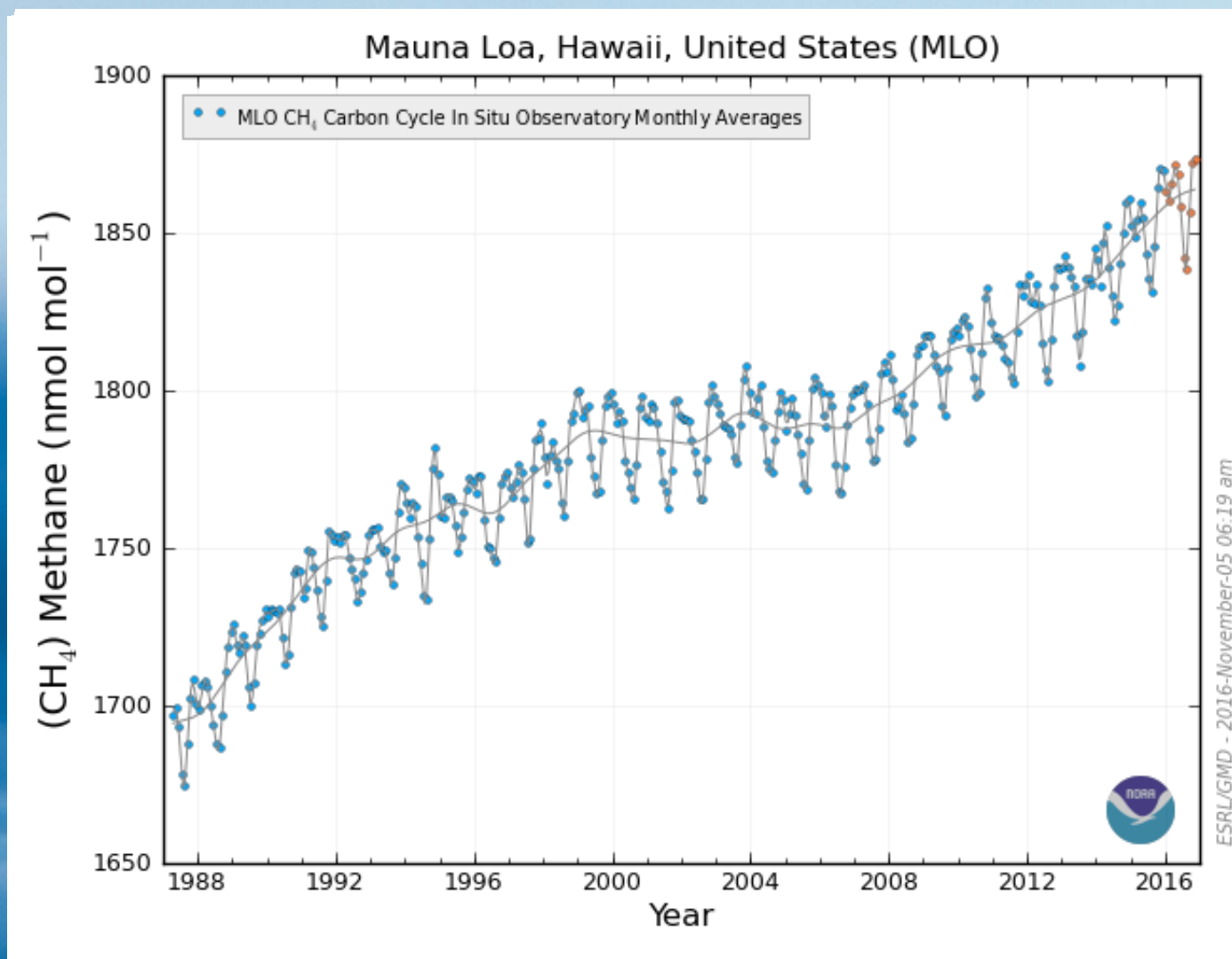
Metanu jest ok. 220 razy mniej w atmosferze niż dwutlenku węgla. Jednak jego większy efekt cieplarniany sprawia, że 20% antropogenicznego efektu cieplarnianego przypisujemy metanowi.

Metanu przyrasta coraz mniej?



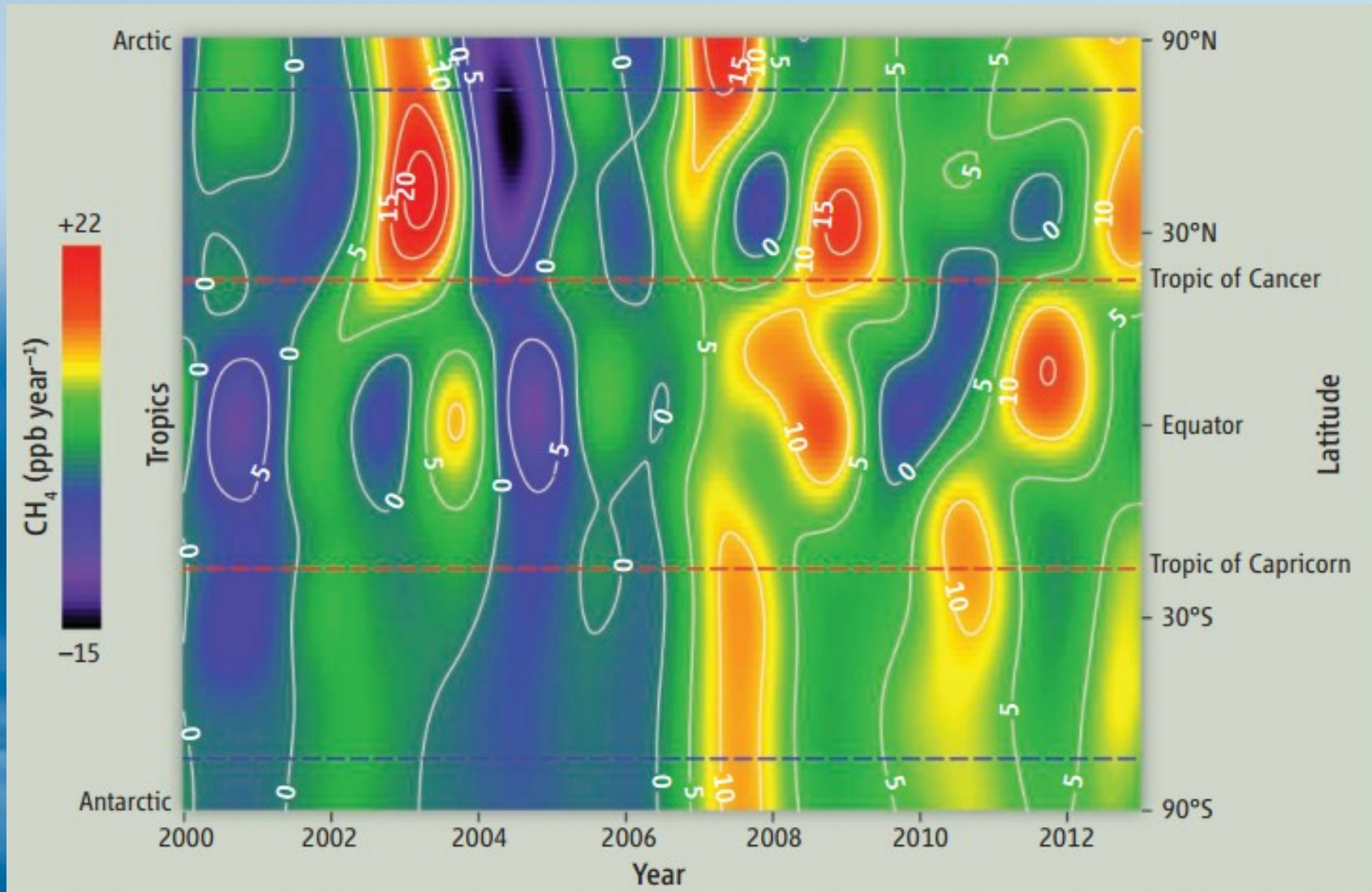
W przeciwieństwie do CO_2 , atmosferyczna koncentracja metanu zaczyna się stabilizować (seria pomiarów koncentracji i wyliczony z nich roczny przyrost). Zatrzymanie zwiększania produkcji dotyczy szczególnie półkuli północnej.

...ale ostatnio jego koncentracja zaczęła znów wzrastać



Koncentracja metanu zaczęła znów wzrastać w 2008 roku. Jednym z podejrzanych jest topienie arktycznej wiecznej zmarzliny (permafrost), Istnieje jednak także kandydat morski: złoża klatratów pod dnem morza.

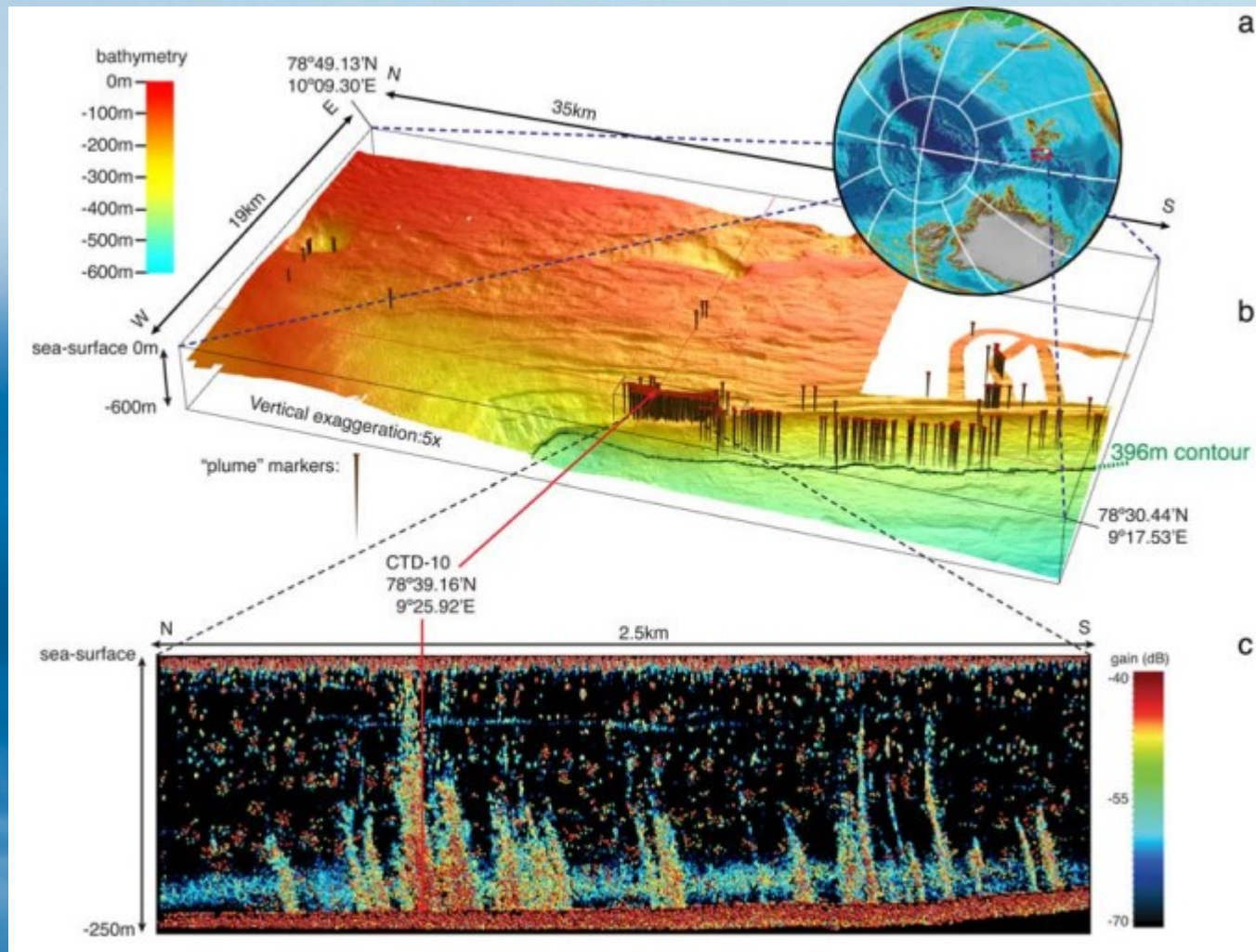
Gdzie przybywa metanu?



Szerokości geograficzne gdzie zwiększa się koncentracja metanu pozwalają ocenić co może być jej źródłem. Na razie nie jest to chyba Arktyka. Podejrzanymi są naturalne procesy w tropikach i produkcja gazu ziemnego (metanu!) w strefie umiarkowanej (także gaz łupkowy).

Nisbet, Dlugokencky & Bosquet 2014 (Science)

Metan z ogrzewanego dna oceanu



Klatraty metanowe występują w osadach zimnych mórz pod wysokim ciśnieniem. Wzrost temperatury np. Prądu Zachodniospitsberbeńskiego z 2 C do 3 C (mierzony między innymi przez IOPAN) powoduje zwiększenie głębokości stabilności klatratów z 360 do 396 m. Strumienie pęcherzyków metanu zostały tam zarejestrowane metodami akustycznymi.

Bilans metanu – stan wiedzy na koniec 2005 r.

a

Identified methane sources	Estimates ⁸	Range of estimates ²
Total wetlands	145	92-237
Rice agriculture	60	40-100
Ruminant animals	93	80-115
Termites	20	20-20
Biomass burning	52	23-55
Energy generation	95	75-110
Landfills	50	35-73
Ocean	10	10-15
Hydrates (marine and terrestrial)	5	5-10
Total identified sources	530	500-600

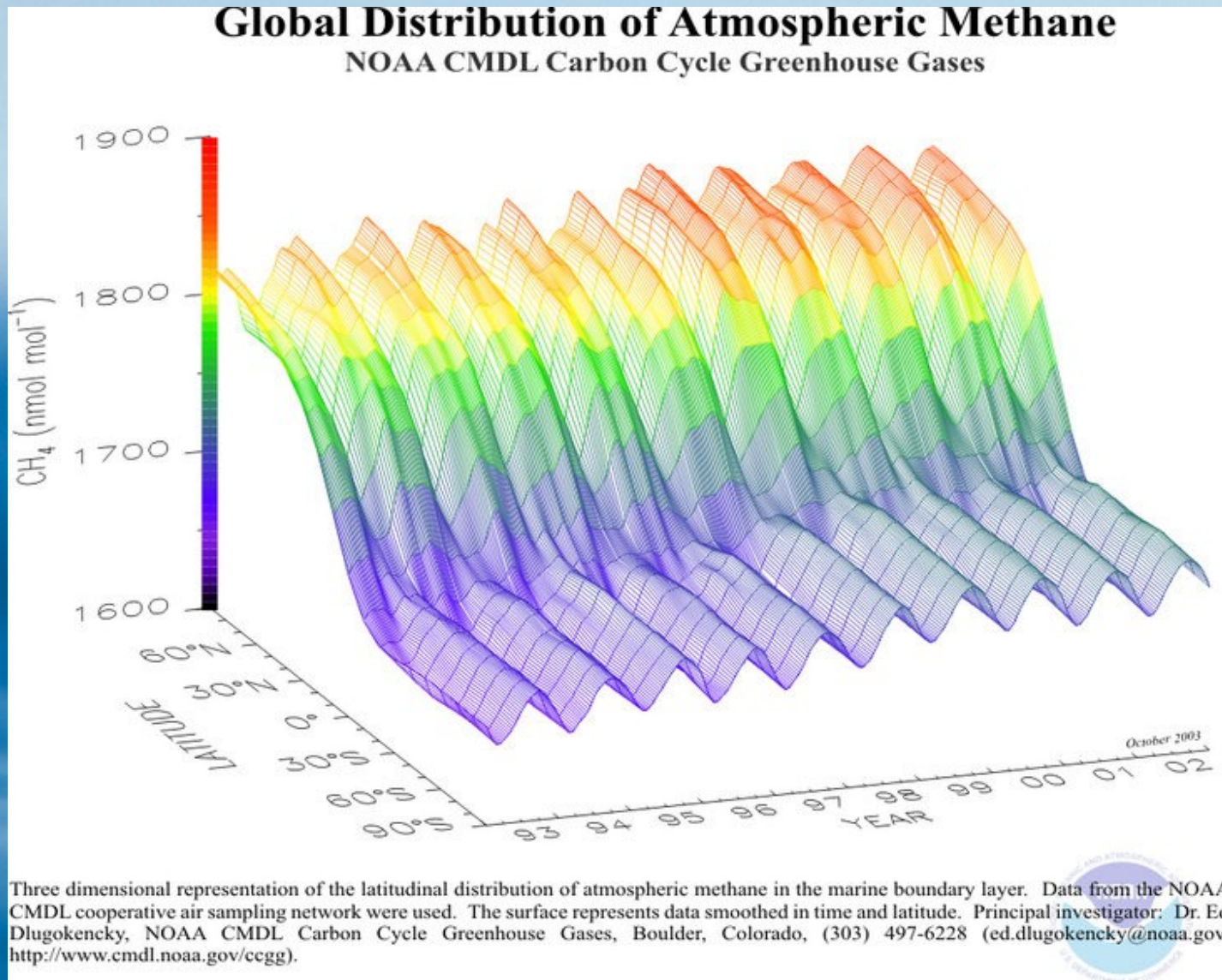
b

Identified methane sinks	Estimates	Range of estimates
Tropospheric oxidation	507	450-510
Stratospheric loss	40	40-46
Soils	30	10-44
Total identified sinks	577	460-580

Total sources-sinks	-47	-80 to +140
----------------------------	------------	--------------------

Wartości w milionach ton metanu na rok.

Geografia metanu



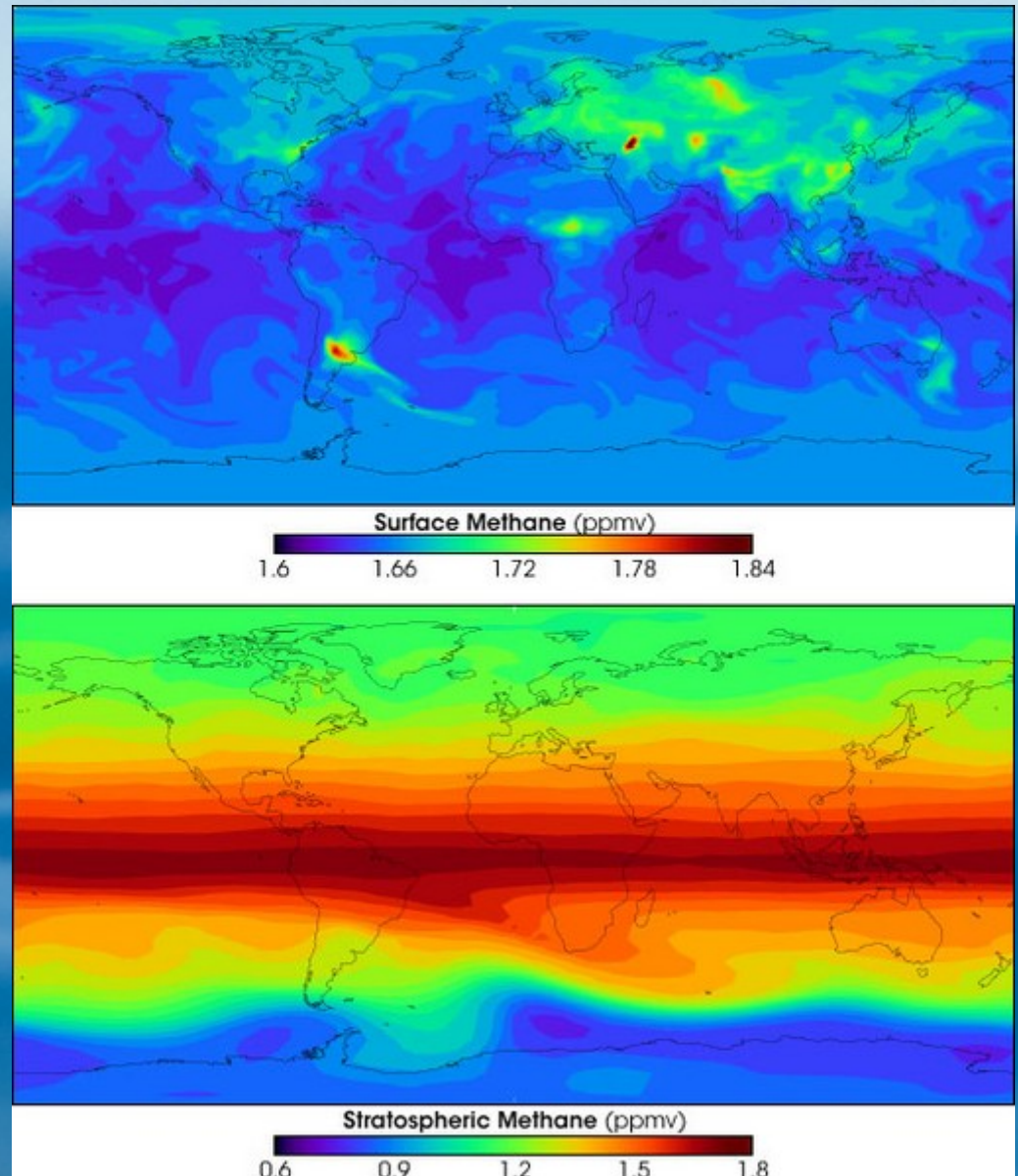
Ponieważ większość źródeł metanu jest na półkuli północnej a jego czas życia w atmosferze jest krótki (kilka lat), koncentracja nad półkulą północną jest stale większa niż nad południową przy odwrotnie skierowanych zmianach sezonowych). Na rysunku koncentracja w morskiej warstwie przejściowej.

Geografia metanu: model

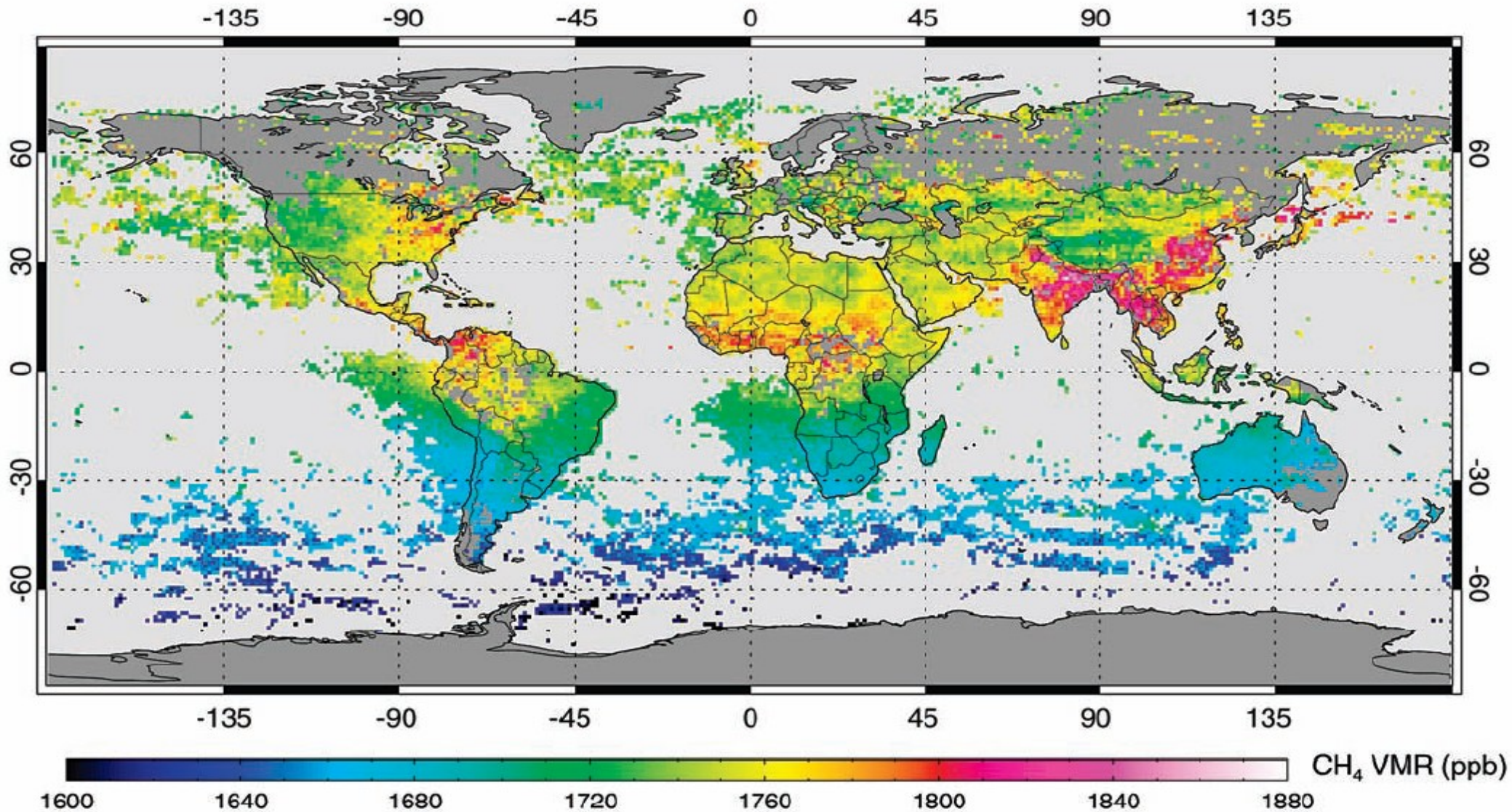
W produkcji metanu (koncentracji przy powierzchni Ziemi) dominują źródła lądowe.

W stratosferze metan utrzymuje się głównie w tropikach.

Rysunek jest wynikiem modelowania.



Geografia metanu: obserwacja

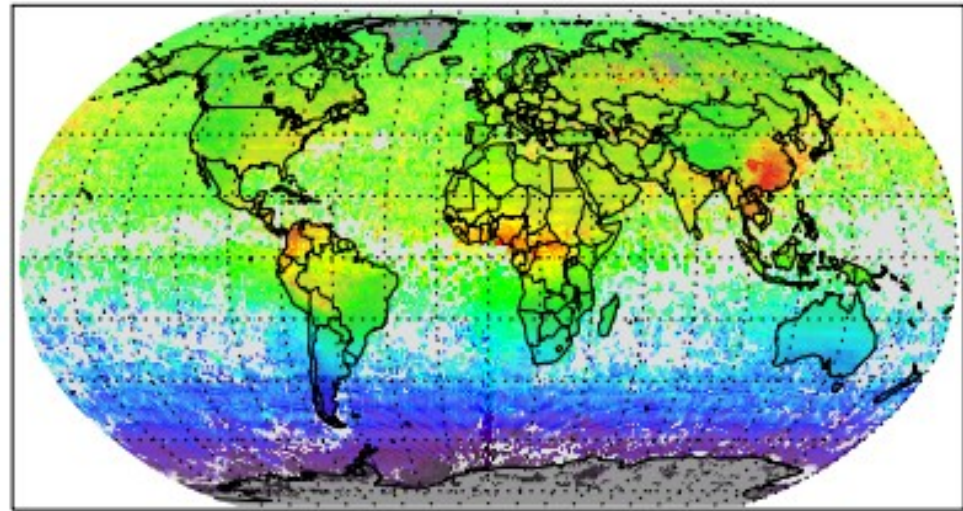


Koncentracja metanu zmierzona sensorem SCIAMACHY satelity ENVISAT. Zwraca uwagę niespodziewana wysoka koncentracja nad dżunglami tropikalnymi. Badania laboratoryjne (Keppler et al. 2006) potwierdzają, że drzewa liściaste produkują metan (globalnie 63-243 mln t / rok !).

Frankenberg et al. 2005 (Science)

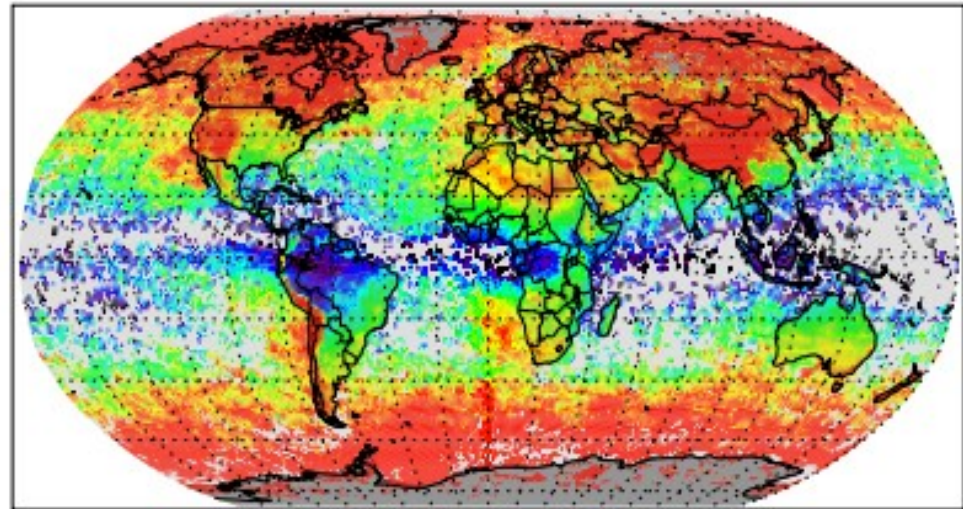
Geografia metanu: poprawka

SCIAMACHY column averaged mixing ratio



CH₄ xVMR [ppb]

1630. 1660. 1690. 1720. 1750. 1780. 1810.



Δ CH₄ xVMR [ppb]

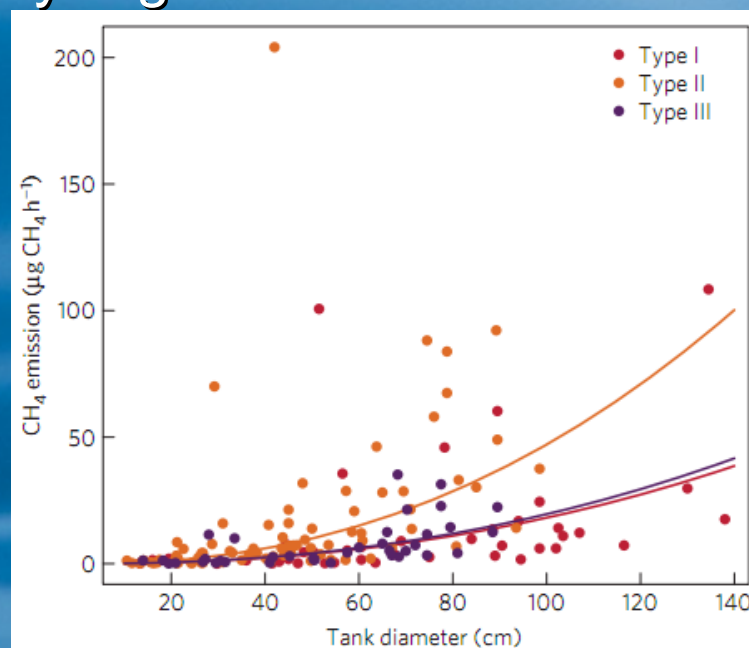
-60. -50. -40. -30. -20. -10. 0.

Po opublikowaniu klimatologii koncentracji metanu zmierzonej sensorem SCIAMACHY satelity ENVISAT okazało się, że część sygnału (szczególnie w tropikach) spowodowane było nieznanymi wcześniej pasmami absorpcyjnymi pary wodnej (poprawiona klimatologia na górze). Poprawka jest szczególnie duża nad dżunglami tropikalnymi (poprawka na dole), jednak wartości są tam nadal nadspodziewanie wysokie

Metan z dżungli: mini “mokradła” na roślinach?

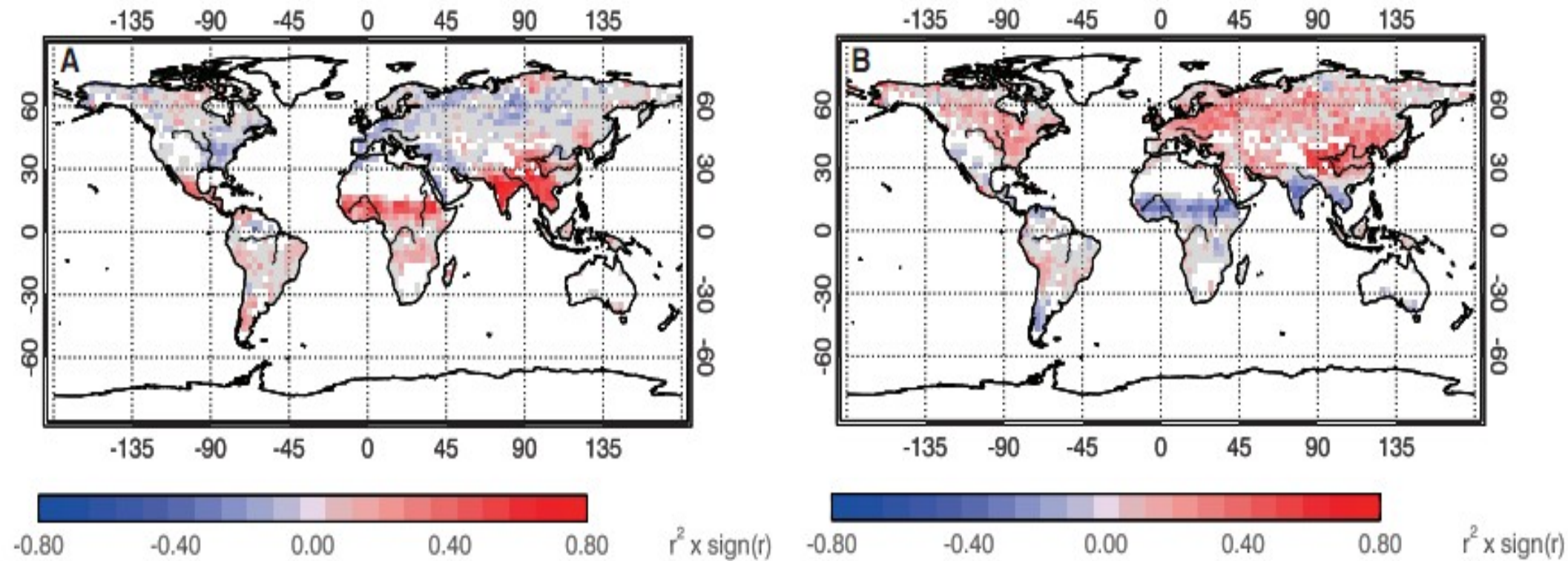


Badania laboratoryjne (Keppler et al. 2006) potwierdzające, że drzewa liściaste produkują metan zostały zakwestionowane (Nisbet et al 2009, Proc. R. Soc. B). Okazuje się, że rośliny nie produkują metanu, a jedynie transportują w górę metan wytwarzany w glebie.



Okazuje się jednak, że istnieje źródło metanu w dżungli tropikalnej. Są to kałuże wody w roślinach Bromeliaceae (bromeliowate), rosnących na konarach drzew i magazynujących wodę w zbiornikach przy podstawie liści. Czyli jednak “mini mokradła”...

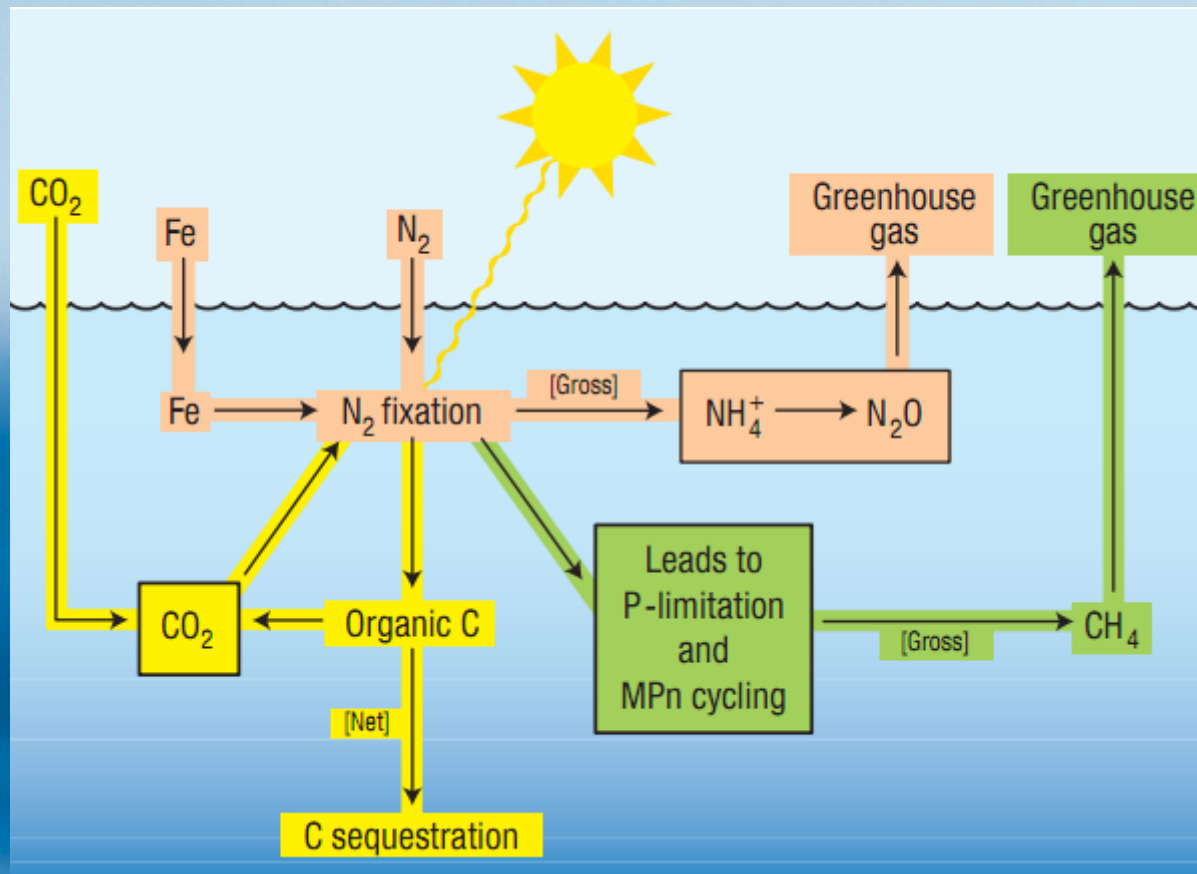
Geografia metanu: jednak mokradła



Analiza koncentracji metanu zmierzonej sensorem SCIAMACHY satelity ENVISAT oraz pomiarów grawimetrycznych misji GRACE (masa wód gruntowych) pokazuje, że dwa czynniki tłumaczą prawie całą produkcję metanu: ilość wód gruntowych przeliczonych na słup wody (po lewej) kontroluje produkcję metanu w tropikach a temperatura (po prawej) poza tropikami. Co ciekawe te dwa parametry najslabiej tłumaczą zmienność w górnej Amazonii, tam gdzie rosną bromeliowate! Autorzy ocenili, że globalne ocieplenie spowodowało wzrost emisji metanu z mokradeł o 7% w latach 2003-2007, głównie w szerokościach umiarkowanych i w Arktyce.

Bloom et al. 2010 (Science)

Produkcja metanu w oceanie w obecności tlenu?

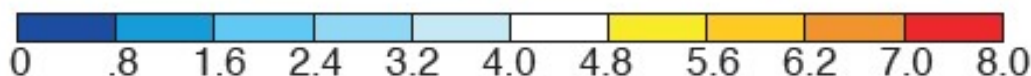
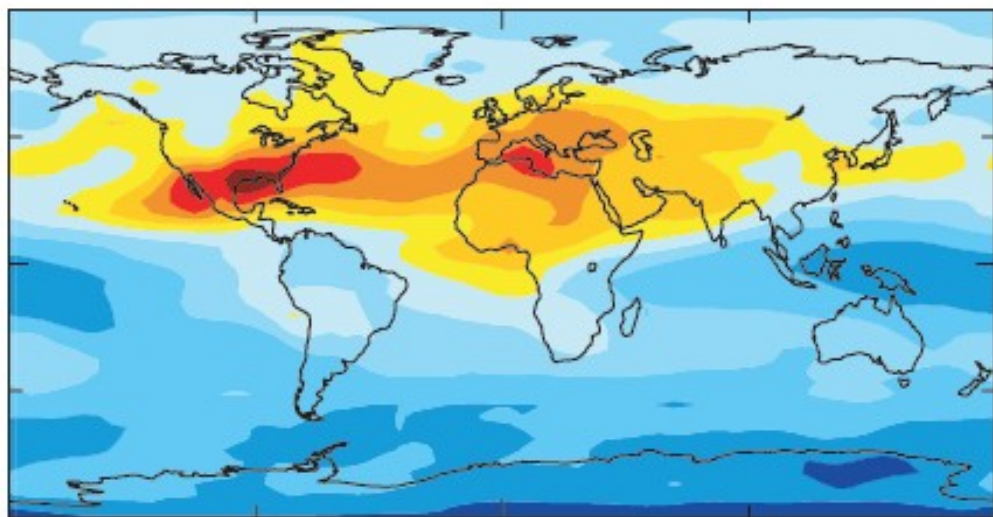


Okazuje się, że w wypadku gdy fosfor jest pierwiastkiem limitującym produkcje pierwotna w oceanie, możliwa jest produkcja metanu w wodzie morskiej przez bakterie wykorzystujące metylofosfonian (methylphosphonate) będący jednym z produktów rozkładu komórek fitoplanktonu. Proces ten wykryto w warunkach laboratoryjnych i nie jest jasne ile z produkowanego w warunkach morskich metanu przedostaje się do atmosfery.

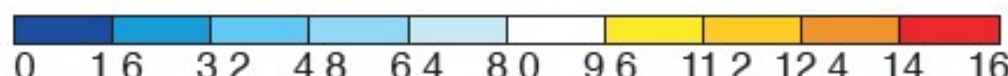
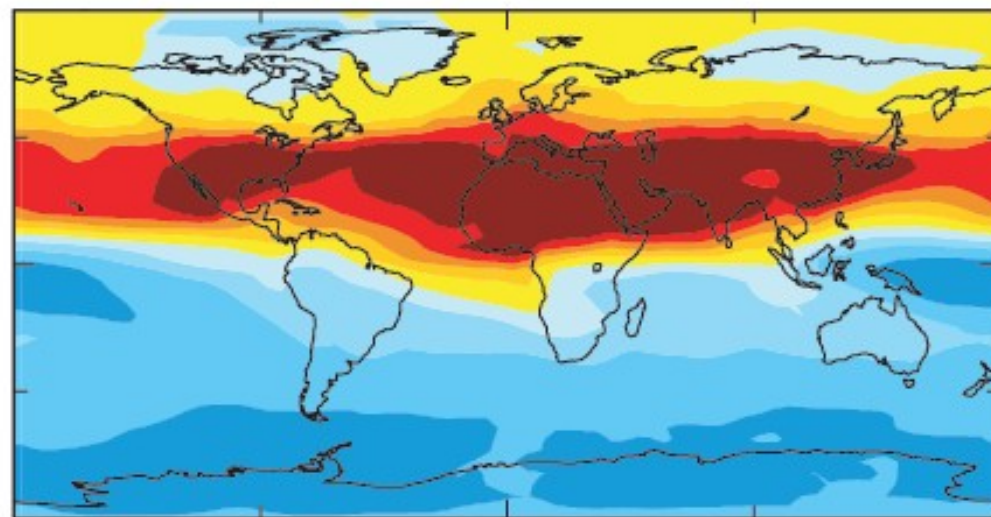
20th Century Ozone Increases



1890 to 1950



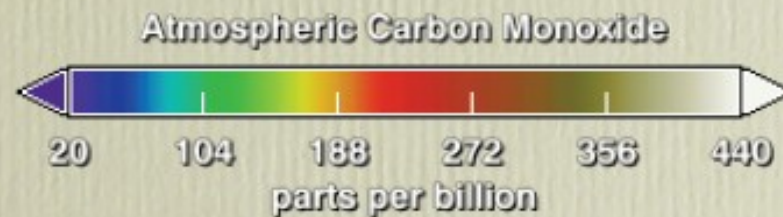
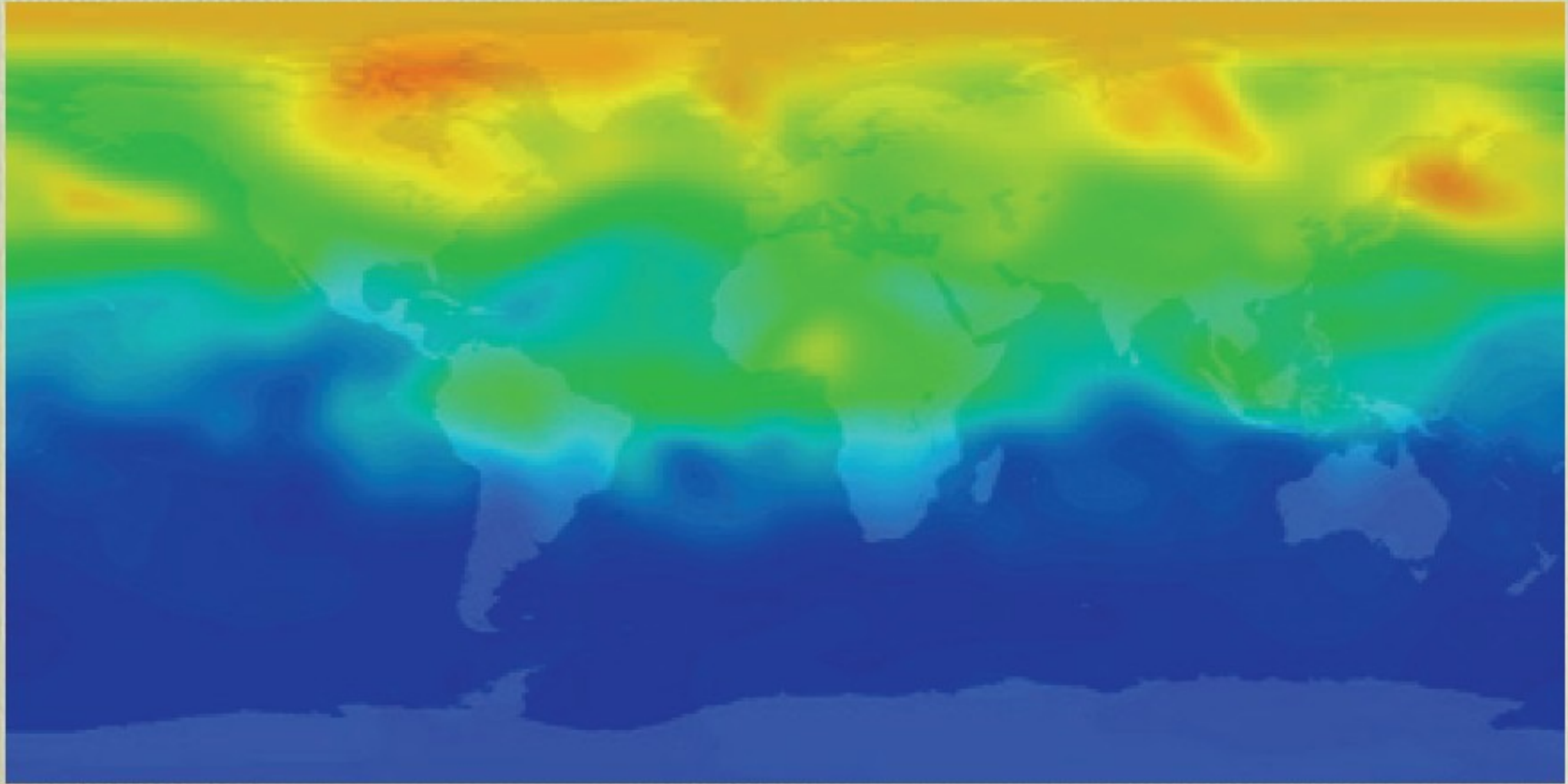
1950 to 1990



Values are for the tropospheric ozone column
(in Dobson Units)

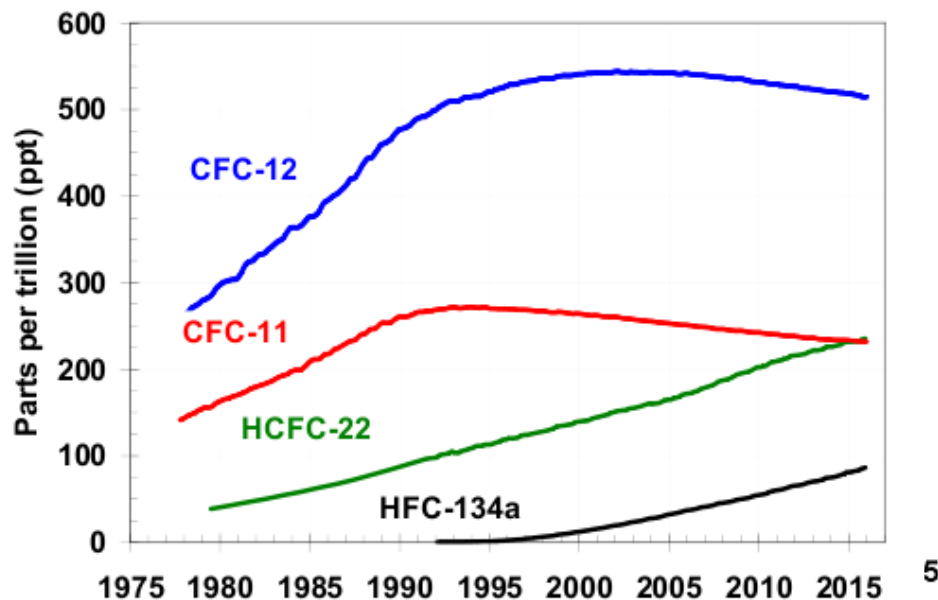
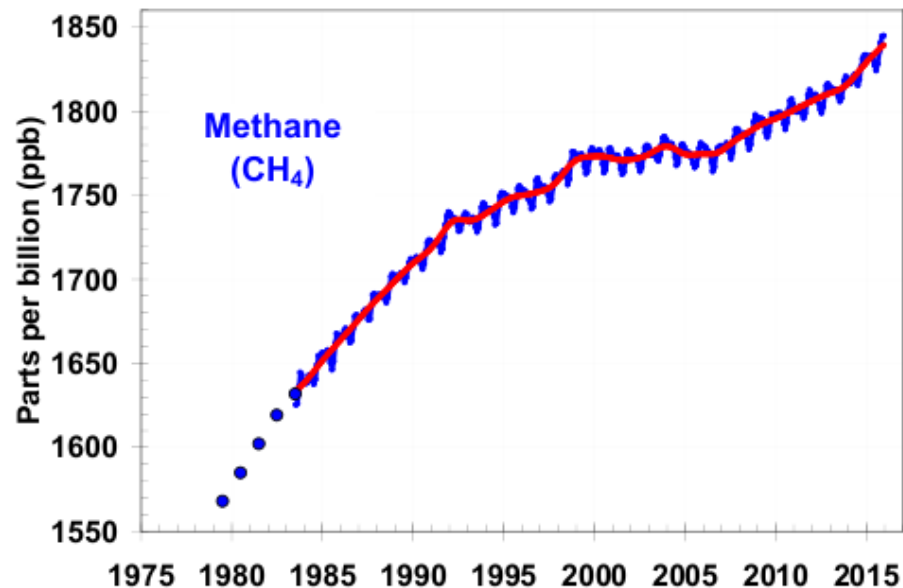
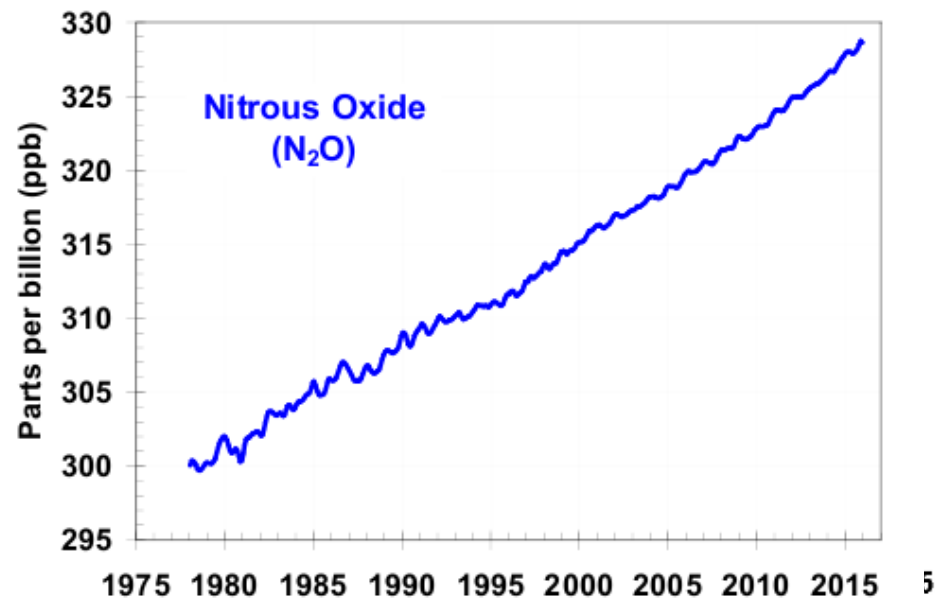
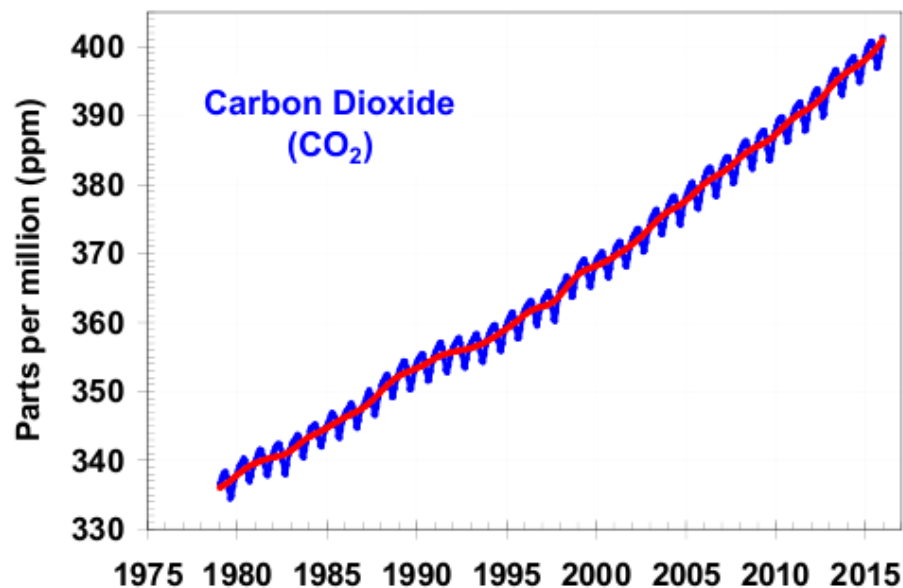
All values are positive. Scale x2 on right.

MOPITT CO, Mar-Dec 2000, ~5 km

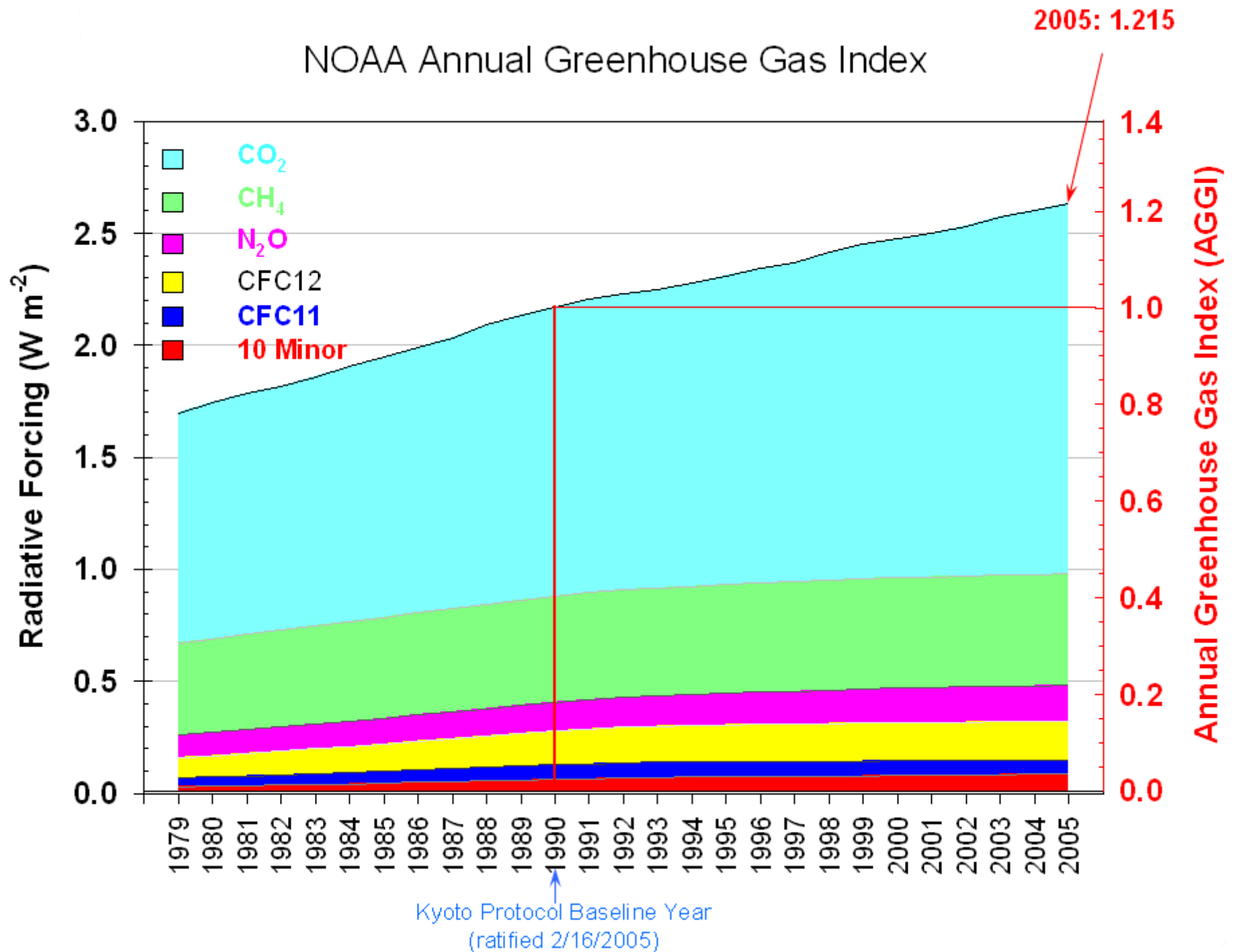


NASA GSFC

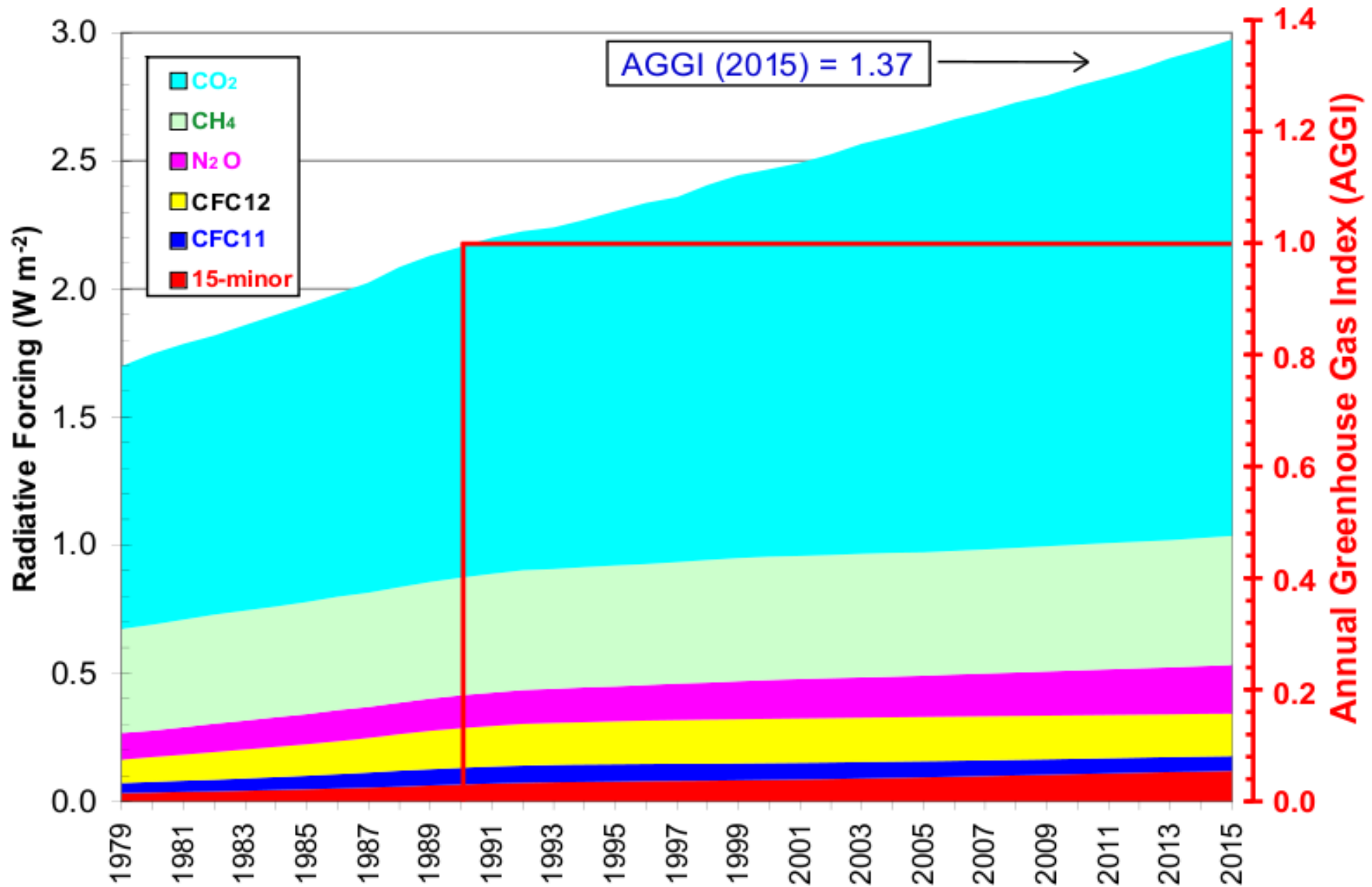
Koncentracja gazów o znaczeniu klimatycznym 1978-2015



Antropogeniczne wymuszanie radiacyjne 1979-2005



Antropogeniczne wymuszanie radiacyjne 1979-2015



The terrestrial biosphere as a net source of greenhouse gases to the atmosphere

Hanqin Tian¹, Chaoqun Lu^{1,2}, Philippe Ciais³, Anna M. Michalak⁴, Josep G. Canadell⁵, Eri Saikawa⁶, Deborah N. Huntzinger⁷, Kevin R. Gurney⁸, Stephen Sitch⁹, Bowen Zhang¹, Jia Yang¹, Philippe Bousquet³, Lori Bruhwiler¹⁰, Guangsheng Chen¹¹, Edward Dlugokencky¹⁰, Pierre Friedlingstein¹², Jerry Melillo¹³, Shufen Pan¹, Benjamin Poulter¹⁴, Ronald Prinn¹⁵, Marielle Saunois³, Christopher R. Schwalm^{7,16} & Steven C. Wofsy¹⁷

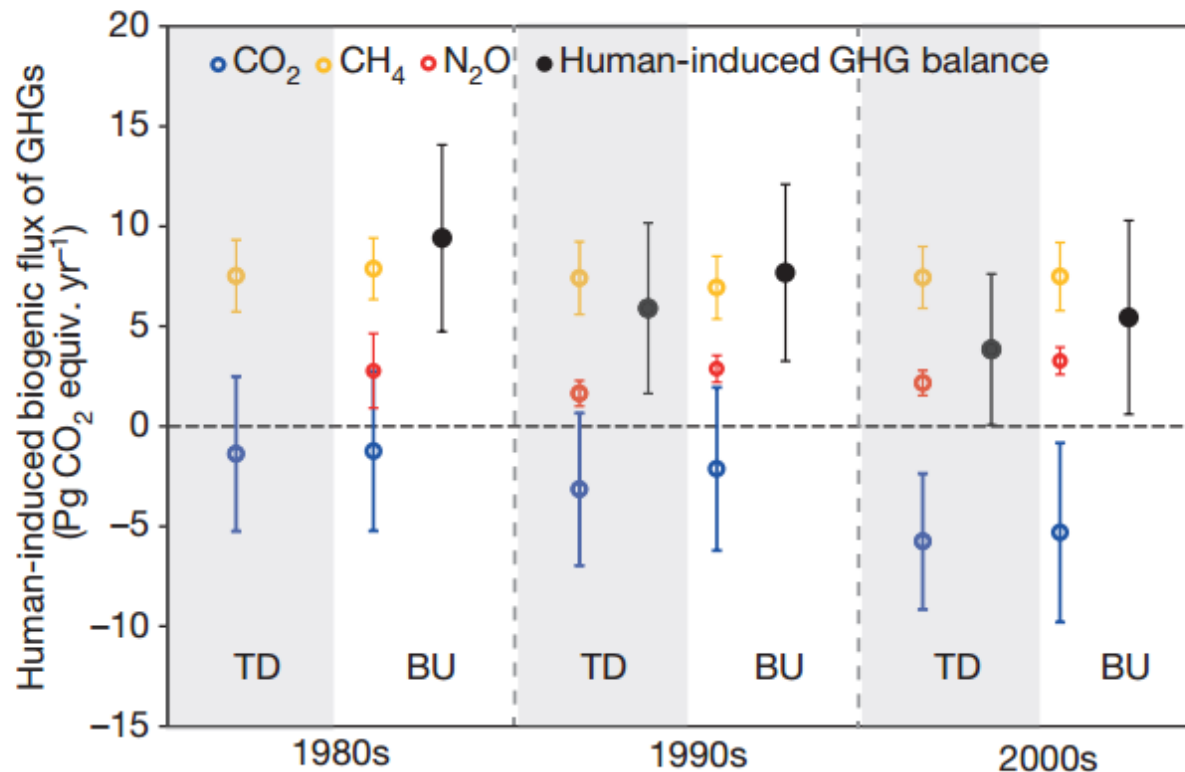
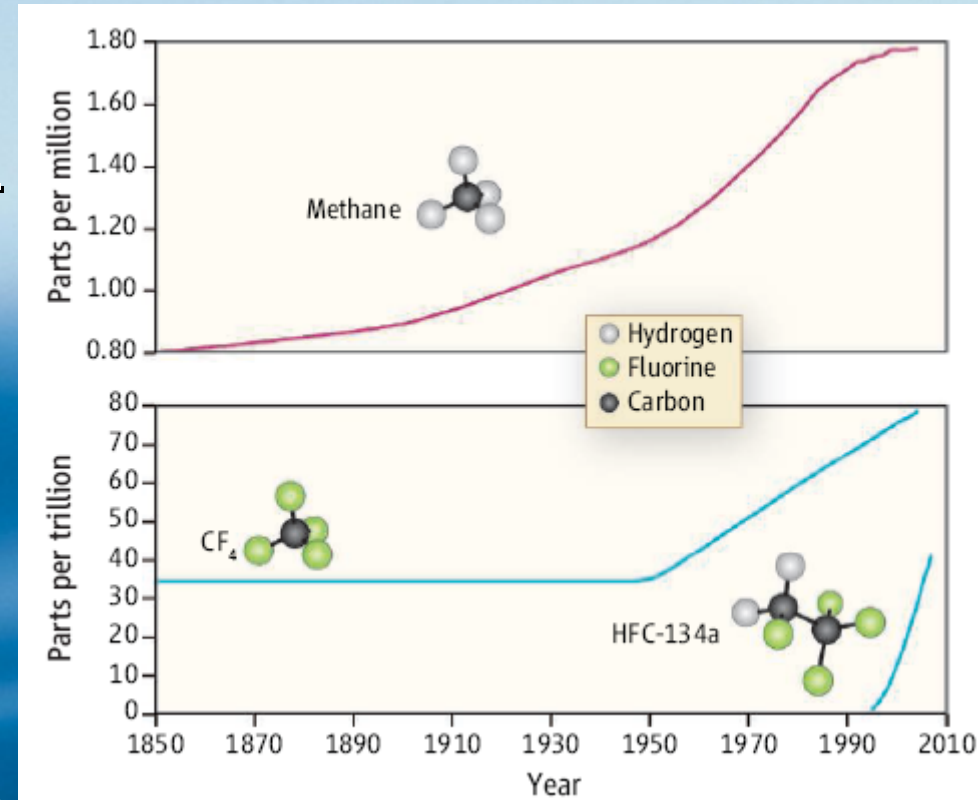


Figure 2 | Changes in the decadal balance of human-induced biogenic GHGs in the past three decades (based on GWP100). Data points show individual gases (blue for CO₂, yellow for CH₄, and red for N₂O) and net human-induced GHG balance (black) derived from biogenic sources with pre-industrial biogenic CO₂ sink, and CH₄ and N₂O emissions removed. Error bars, $\pm$ s.d. calculated from various estimate ensembles.

Jeśli połączyć antropogeniczne emisje (sources) i absorpcje (sinks) CO₂, metanu i tlenków azotu (modelowane i z odjętymi przed-przemysłowymi) to okazuje się, że lądy sumarycznie emitują gazy cieplarniane. TD = top-down, BU = bottom-up.

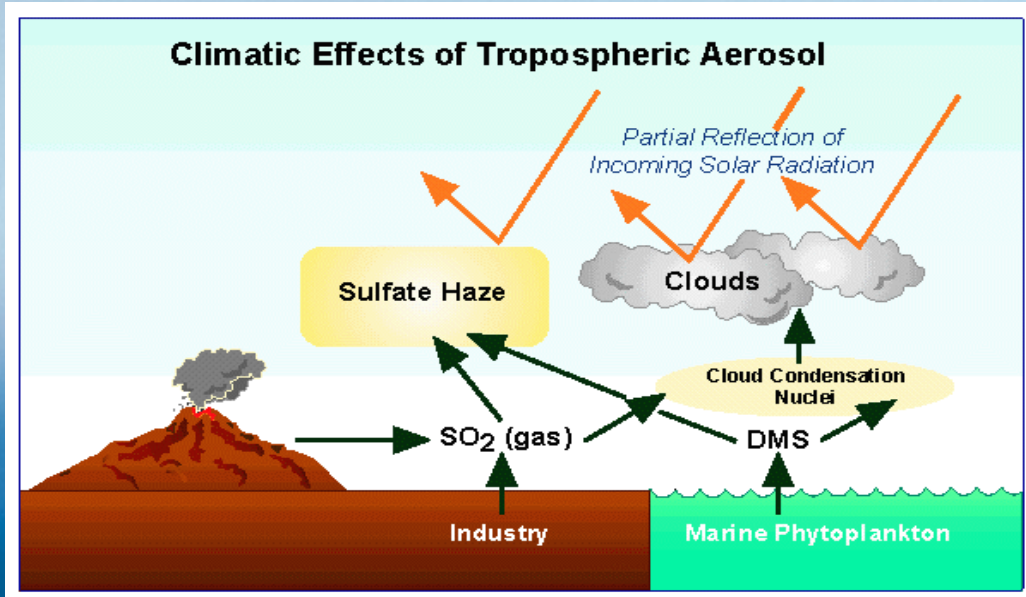
Podsumowanie 2/3

- Kolejnym najważniejszym gazem cieplarnianym jest metan. Jedynie ok. 10% jest pochodzenia morskigo. Większość produkowana jest na lądach, głównie półkuli północnej.
- Koncentracja metanu po stabilizacji kilka lat temu zaczęła znów rosnąć.
- Trzecim najważniejszym antropogenicznym gazem cieplarnianym jest tlenek azotu (NO), produkowany głównie przez rolnictwo, a w mniejszym stopniu silniki spalinowe.
- Znaczenie klimatyczne freonów (głównie CFC-12 i CFC-11) na szczęście maleje gdyż związków tych się już nie używa w przemyśle.
- Freony i tlenek azotu dodatkowo mają niszczący wpływ na dziurę ozonową.

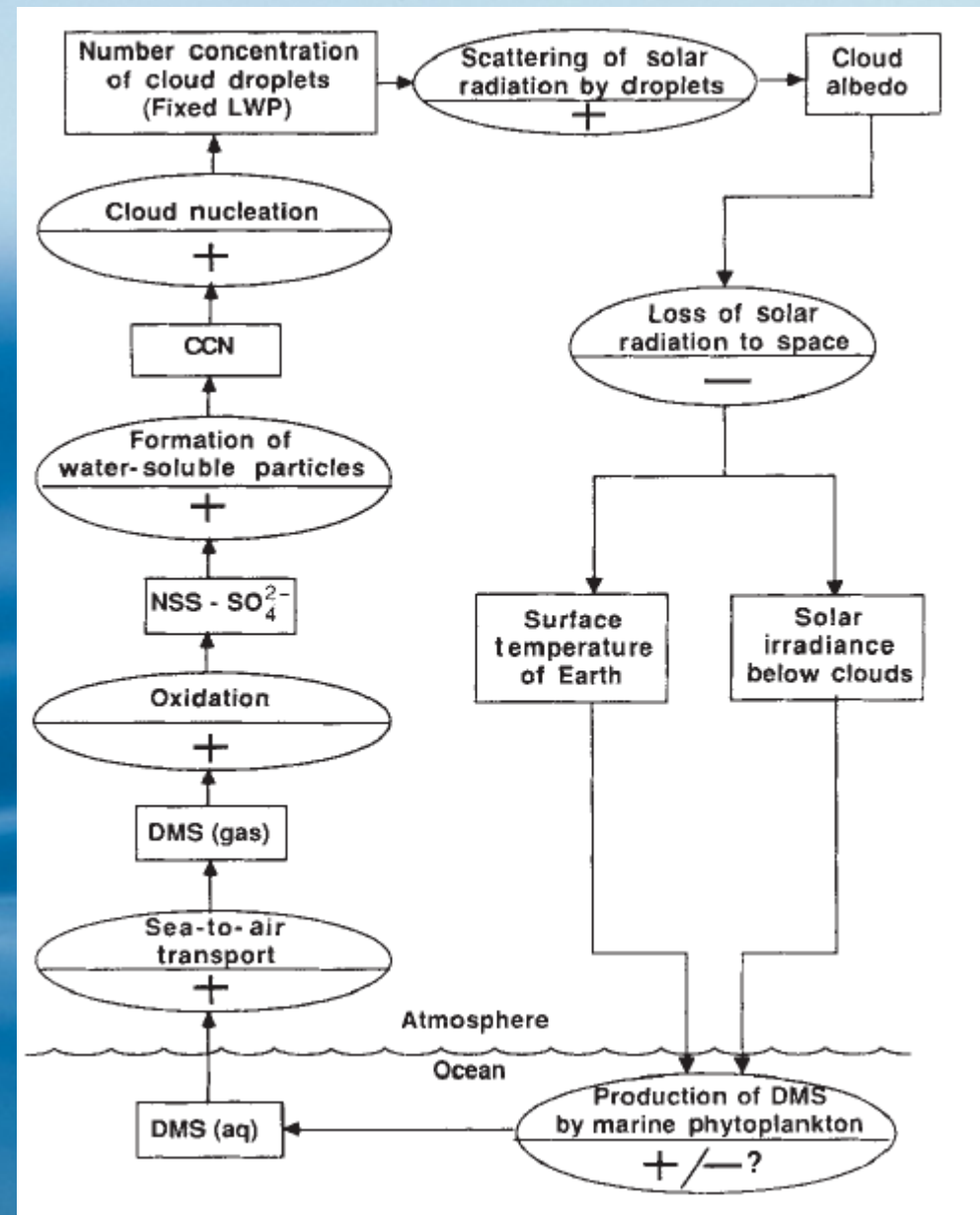


CO_2 to nie wszystko: koncentracja trzech innych gazów cieplarnianych (Shine & Sturges 2007)

DMS a klimat: hipoteza CLAW

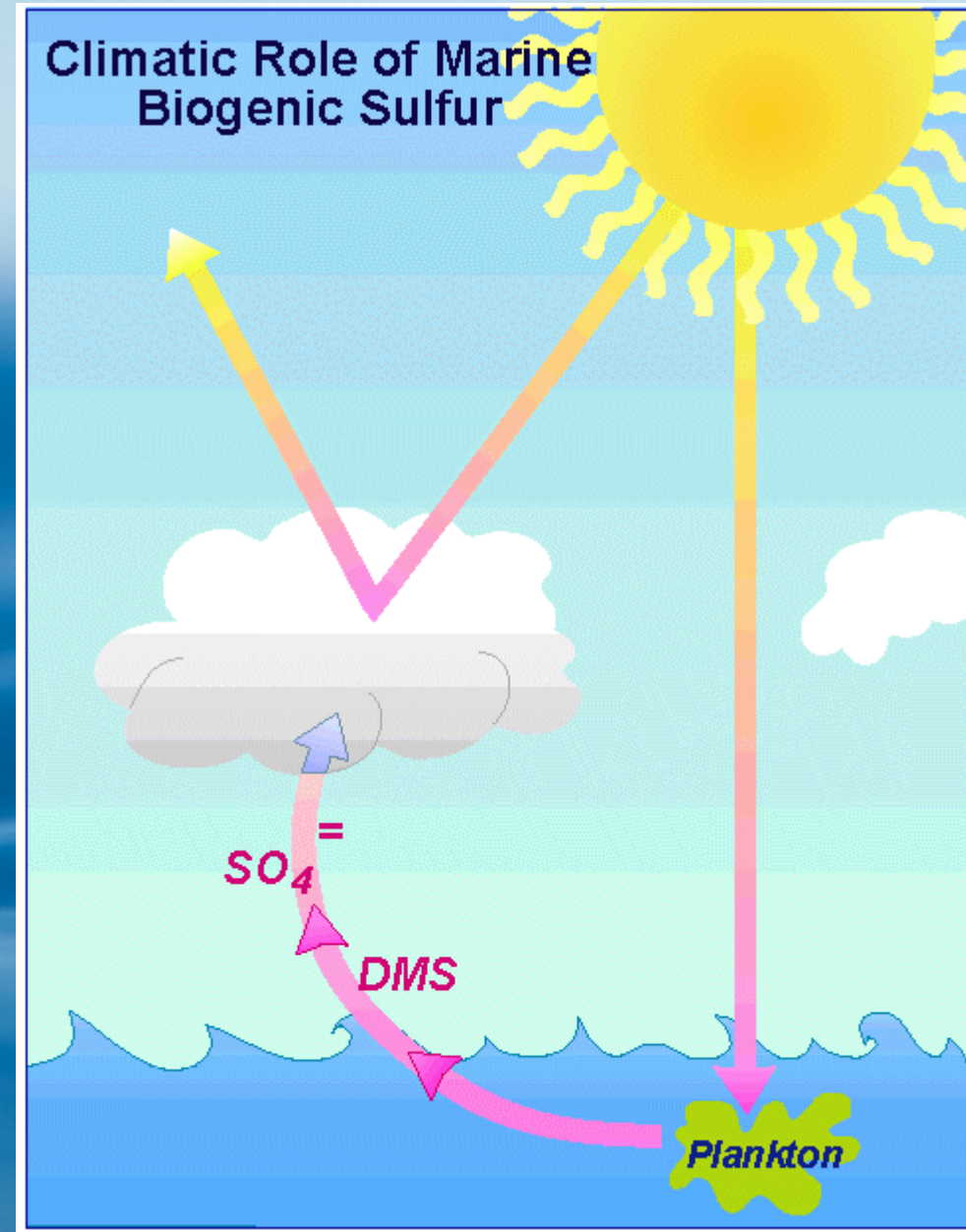
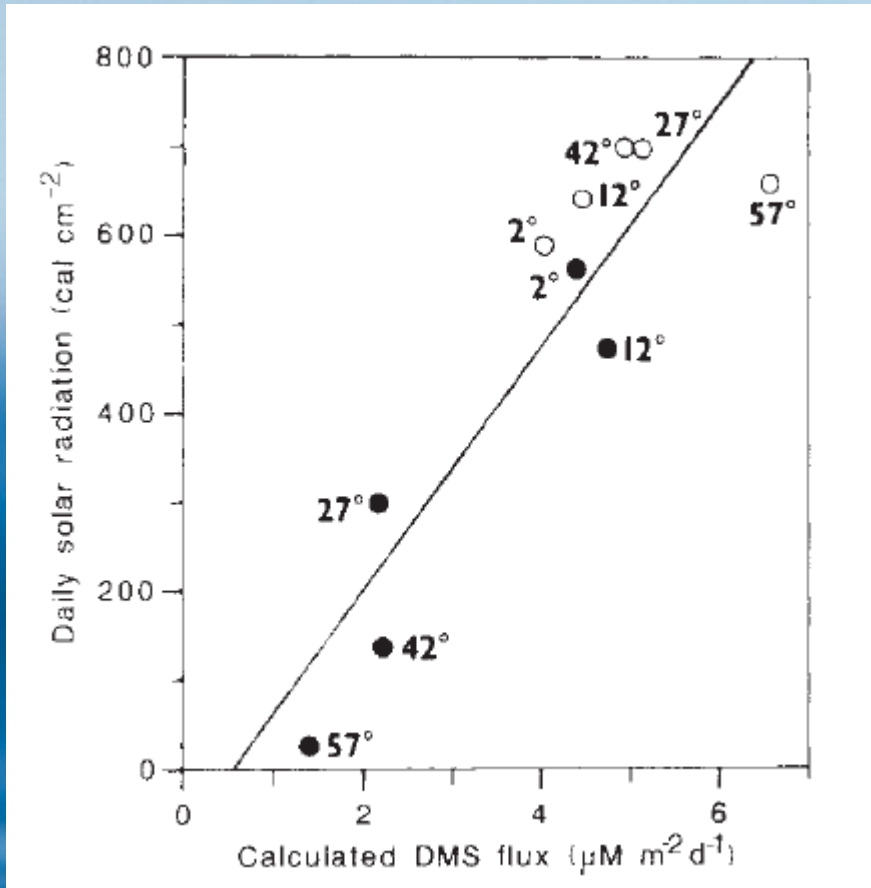


Od roku 1972 (Lovelock et al.) wiemy, że źródłem siarki w atmosferze jest w dużym stopniu siarczek dimetylowy (DMS) produkowany przez fitoplankton. Siarka ta jest zaczynem aerozolu i jądrami kondensacji chmur, chłodząc planetę. W 1987 CLAW zaproponowali mechanizm sprzężenia zwrotnego, w którym fitoplankton reguluje klimat.



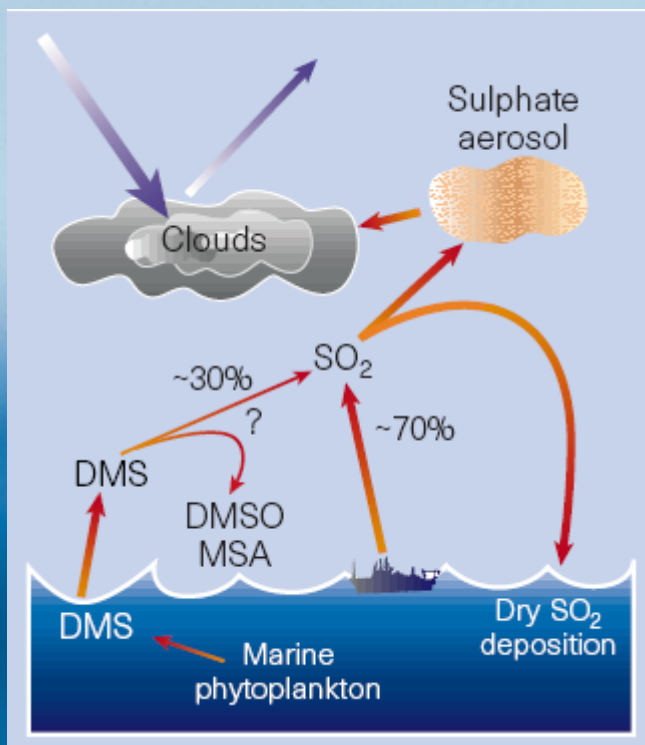
CLAW = Charlson, Lovelock, Andreae & Warren 1987 (Nature)

Sprzężenie zwrotne odkryte?

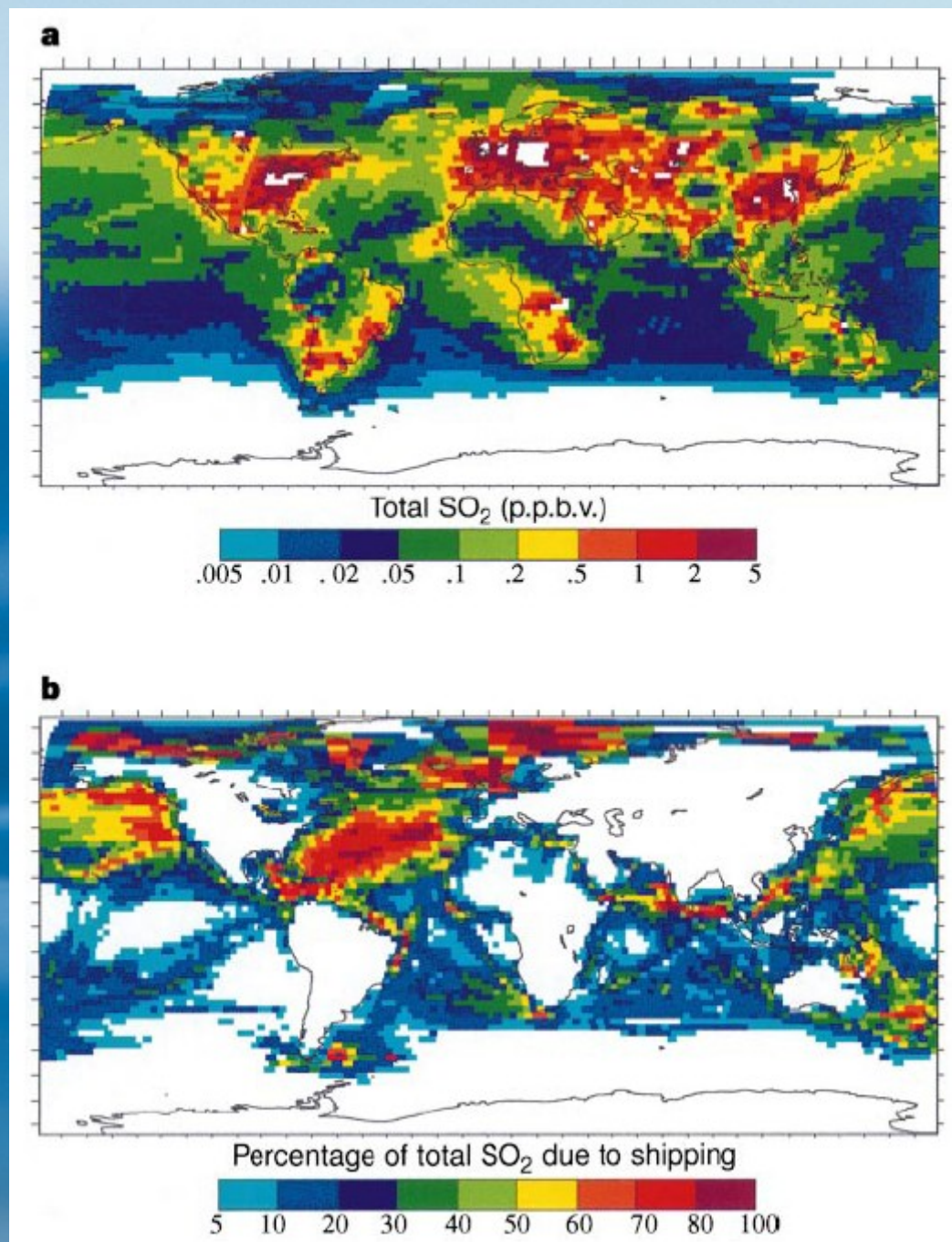


Bates, Charles i Gammon (1987) zauważyli silną korelację pomiędzy dozą oświetlenia powierzchni morza a koncentracją DMS, co mogłoby potwierdzać jeden z elementów postulowanego sprzężenia zwrotnego.

Żegluga: równie ważna jak fitoplankton?



Bilans siarki wypuszczanej ze spalinami statków morskich wykazał, że na wielu akwenach (szczególnie półkuli północnej) są to większe ilości niż siarka pochodząca z DMS. Globalne wymuszenie (chłodzące – zwiększenie pokrywy chmur) związane z ruchem statków szacuje się na -0.11 W/m^2 .



Jak dużo produkuje fitoplankton, a ile my?

Source	Global sulfur emissions ^a (TgS y ⁻¹) (Mean, range)	Contribution to emissions (%)	Contribution to sulfate burden ^b (%)
Man-made	70 (60–100)	70	37
Volcanic	7 (4–16)	7	18
Biogenic ^c	22 (15–50)	23	42 ^d

^aAfter Refs 4, 50, 51.

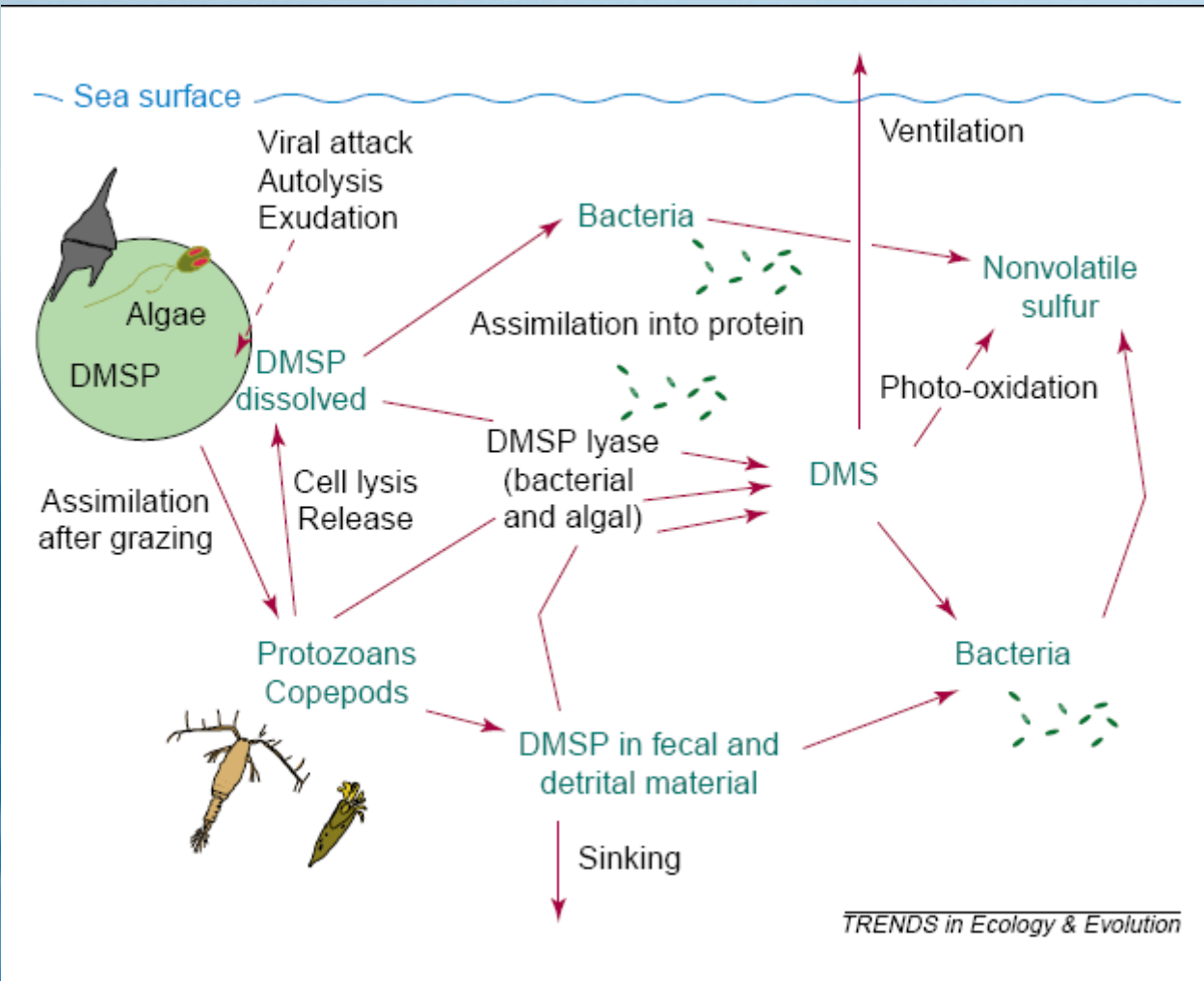
^bContribution to the integrated SO₄²⁻ content of the entire atmosphere column, after Ref. 52.

^cIncludes all terrestrial and oceanic biogenic emissions, of which >90% is oceanic DMS.

^dThe biogenic (mostly DMS) contribution to sulfate burden averages 42% but varies greatly among large regions: <10% Northern mid-latitude continents; <50–70% Extratropical oceans NH; >80% Tropics and SH. NH: Northern Hemisphere; SH: Southern Hemisphere.

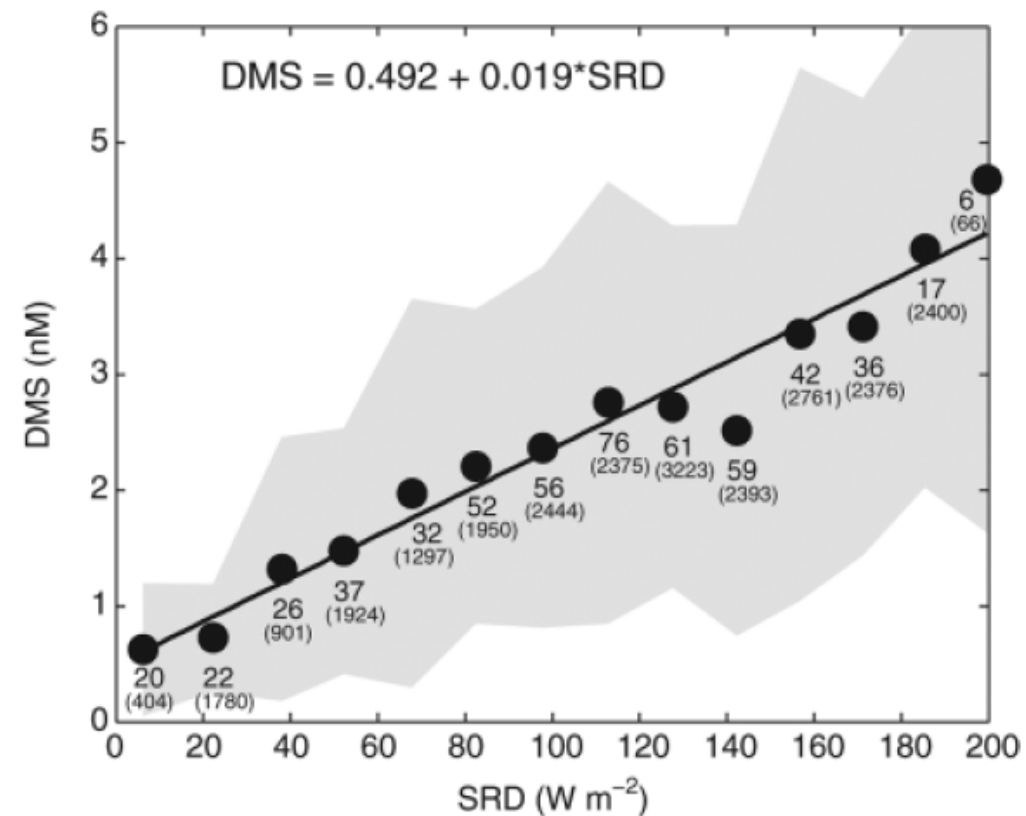
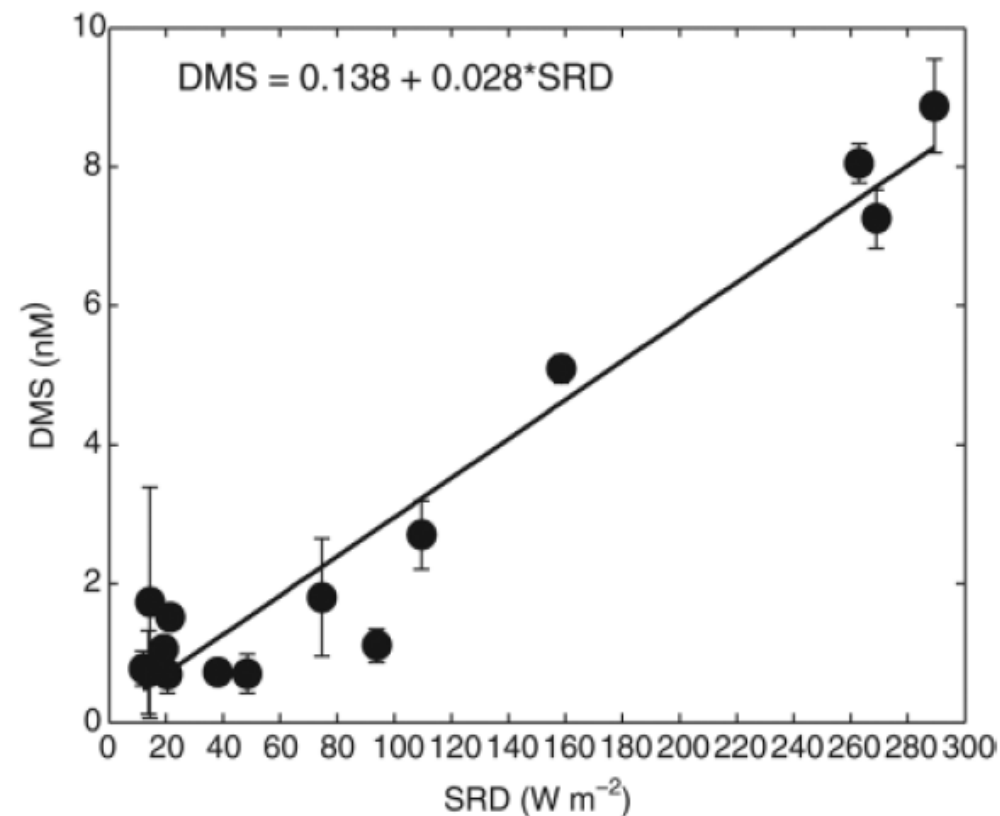
Źródła biogeniczne siarki (z czego 90% to DMS) stanowią 23% emisji ale aż 42% zawartości siarki w atmosferze. Źródła antropogeniczne to 70% emisji i 37% zawartości siarki w atmosferze. Wulkany, odpowiednio 7 i 18%.

Problemy z hipotezą CLAW



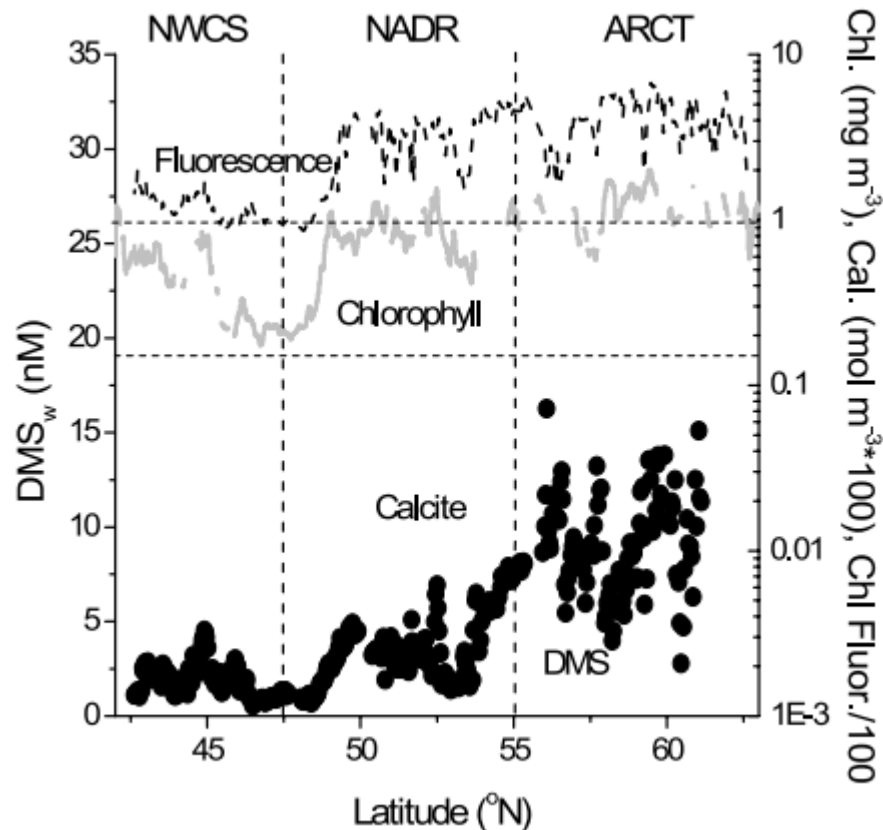
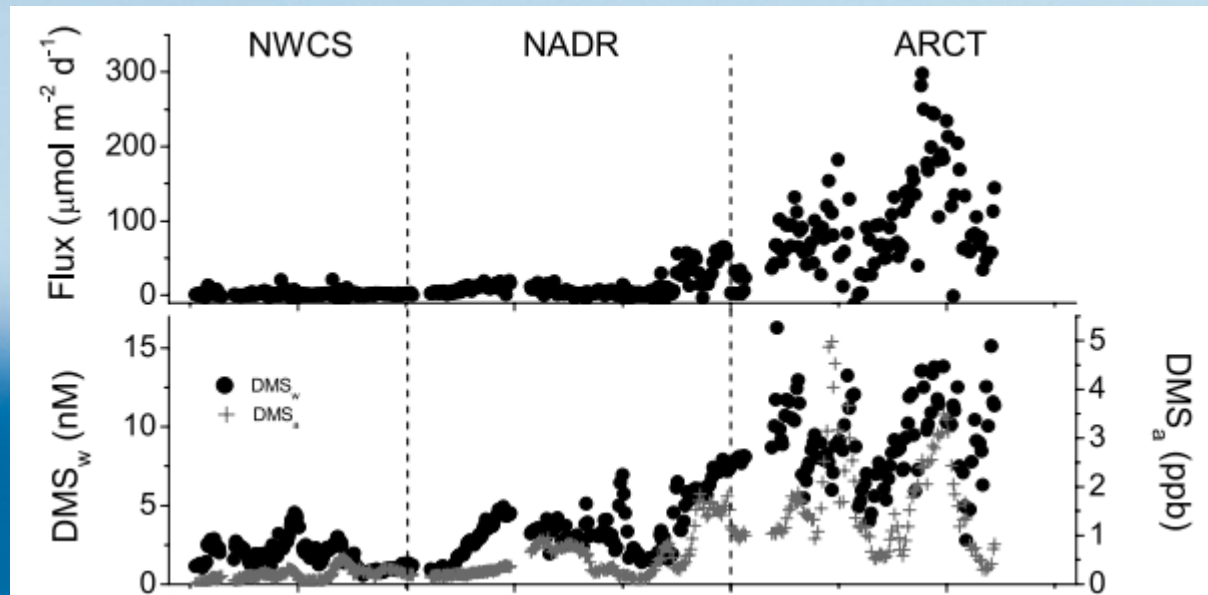
- Hipoteza CLAW nie ma sensu ewolucyjnego: nawet jeśli gatunki produkujące DMS pomagałyby sobie chłodząc morze, pomagałyby także konkurentom, którzy nie wkładają energii w produkcję DMS.
- DMS, a właściwie jego prekursor DMSP - mający wieloraką rolę biologiczną, m.in. jako antyoksydant (Sunda et al. 2002) wypuszczany jest przez komórki planktonu głównie w wyniku ich śmierci.
- Sam DMS jest produktem rozkładu DMSP głównie przez bakterie, które nie mają żadnego ewolucyjnego zysku z jego produkowania.

A jednak DMS silnie koreluje z oświetleniem...



Koncentracja DMS w wodach powierzchniowych koreluje bardzo silnie z dozą oświetlenia (po lewej: $r^2=0.94$ dla Morza Śródziemnego; po prawej $r^2=0.95$ dla oceanu światowego). Częściowo można to wytłumaczyć jego działaniem przeciwutleniającym w komórkach. Jednak tak wysoka korelacja przy tak skomplikowanym cyklu DMS daje do myślenia. A może jednak...

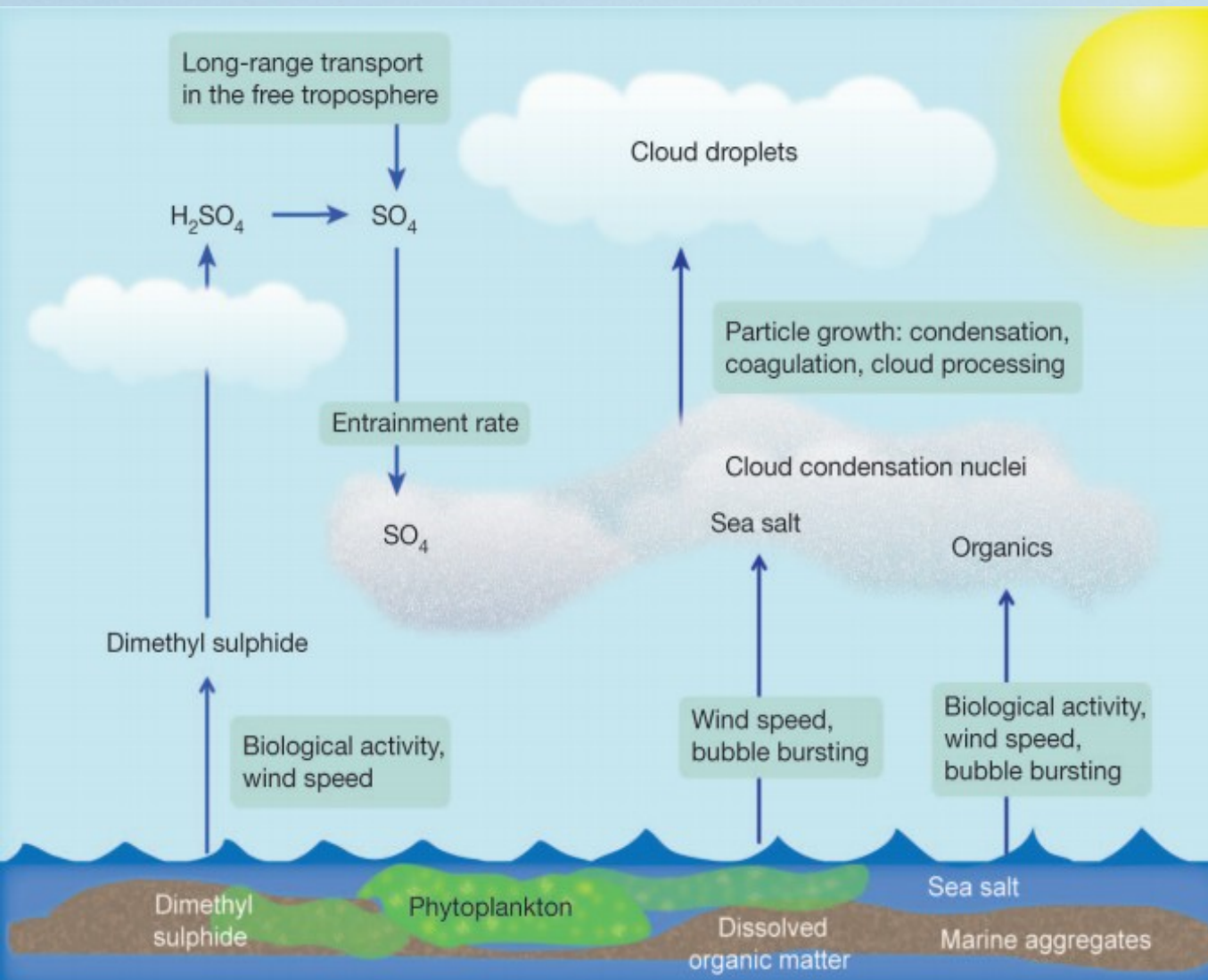
Zakwity fitoplanktonu źródłem DMS



Bezpośrednie pomiary koncentracji i strumieni DMS (metodą kowariancji wirów) pokazują, że zakwit planktonu jest źródłem znacznie większego strumienia DMS niż dotychczas oceniano.

Na wykresie wartości fluorescencji, koncentracji chlorofilu oraz koncentracji DMS na długim przekroju przez Północny Atlantyk. Uwaga: na wykresie po lewej ewidentnie brakuje obiecanych węglanów (calcite). *Marandino et al. 2008 (GRL)*

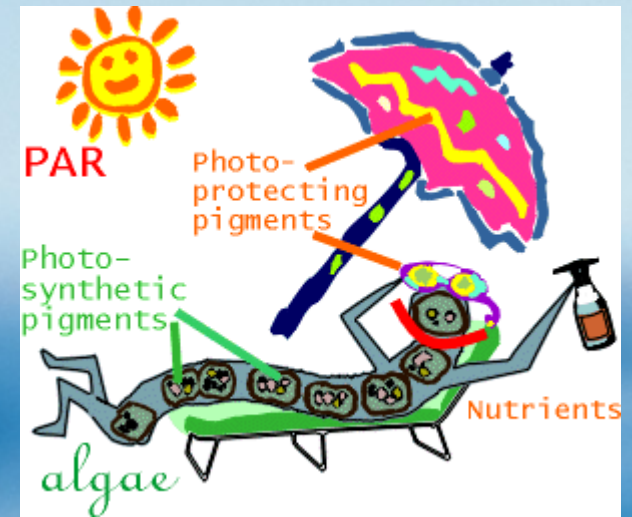
W dodatku jądra kondensacji w chmurach to nie tylko DMS



W artykule poświęconym “rozprawieniu się” z teorią CLAW, Quinn i Bates pokazują, że wg. Nowych badań jądra kondensacji chmur to głównie sól morska i substancje organiczne wynoszone do atmosfery w skutek łamania się fal.

Podsumowanie 3/3

- Ponad 40% siarki w atmosferze, (chłodzącej Ziemię przez rozpraszanie promieniowania słonecznego oraz zwiększanie albeda i powierzchni chmur) jest pochodzenia biologicznego, głównie siarczek dimetylowy (DMS) pochodzenia morskiego.
- W latach 1980ch stworzono hipotezę naturalnej regulacji temperatury ziemi przez fitoplankton produkujący DMS.
- Hipoteza ta krytykowana była jako naiwna ewolucyjnie (altruizm planktonu).
- DMS nie jest nawet bezpośrednim produktem planktonu a raczej bakterii rozkładających inny związek (DMSP) wydostający się do środowiska po śmierci komórek planktonu.
- Koncentracja DMS jest jednak tak wysoce skorelowana z oświetleniem, że nie sposób tego w pełni wyjaśnić nawet fotoochronną rolą DMSP, będącego przeciwutleniaczem.



*Fitoplankton w czasie produkcji
DMSP, prekursora DMS ?
(rys. Mirka Ostrowska, IOPAN)*

