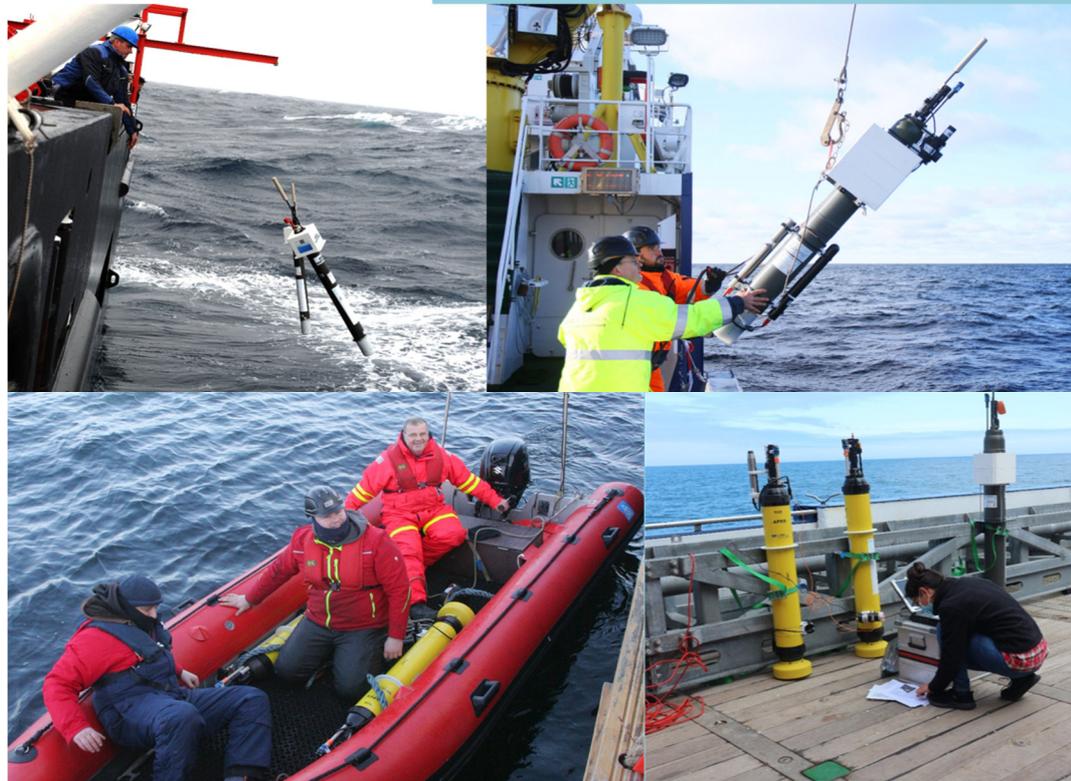




# DArgo2025 Abschlussbericht



GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

Koordination: Dr. Birgit Klein  
Bundesamt für Seeschifffahrt und  
Hydrographie (BSH)  
Laufzeit 08.2020-12.2021

## Inhalt

Verbundpartner.....	3
Einleitung.....	4
Bezug zu den förderpolitischen Zielen (FONA, MARE:N, international) .....	4
Wesentliche Ergebnisse DArgo2025 (08.2020-12.2021).....	6
WP1: Koordination, Diversifizierung der TS-Sensoren, Analysen des Kohlenstoffhaushalts und Koordination mit internationalen Gremien.....	6
Ablauf (AP1 und AP3) .....	6
AP4 Analysen der CTD-Daten des Floatexperiments mit 5 Core-Floats mit SBE41 CTD und 5 Floats mit RBRargo <sup>3</sup> CTD.....	8
AP5 Regelmäßige Qualitätskontrolle der Daten und Abgabe von qualitätskontrollierten Daten an die Datenzentren.....	18
AP2 Zusammenarbeit mit dem IOC.....	19
Zusammenfassung.....	21
Voraussichtlicher Nutzen .....	22
Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt .....	23
WP2: Verbesserte Analysen und Qualitätssicherung für optische Sensoren auf BGC-Argo Floats ..	24
Ablauf .....	24
AP1: Bestellung.....	25
AP2: Integrationsarbeiten und SOP.....	26
AP3: Aufbau einer Qualitätssicherung .....	28
AP4: Aus-und Einbringen von BGC Floats.....	28
AP5: regelmäßige Qualitätskontrollen der Daten .....	30
Zusammenfassung.....	31
Voraussichtlicher Nutzen .....	32
Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt .....	33
WP3: Kohlenstoff-Flüsse und Budgets – Entwicklung von Routinen für Qualitätskontrolle/- absicherung und operationelle Verwertung der Daten .....	34
Ablauf .....	34
AP1: Durchführung einer BGC-Argo Studie mit Auslegung von 5 pH/O <sub>2</sub> -Floats im subpolaren Nordatlantik.....	34
AP2: Evaluation der erreichbaren Qualität von mit BGC-Argo-Floats gewonnenen pH-Daten durch verschiedene Verfahren.....	35
AP3: Entwicklung von Routinen für Qualitätskontrolle/-absicherung von mit BGC-Argo-Floats gewonnenen pH-Daten .....	40

AP4: Entwicklung eines regionalen, saisonal aufgelösten Algorithmus zur Vorhersage der Oberflächenalkalinität im subpolaren Nordatlantik.....	41
AP5 - Implementierung autonomer pH-Messungen auf bestehender nordatlantischer SOOP-Linie .....	42
AP6: Durchführung von Kampagnen zur Diskretprobennahme 4 transatlantischen SOOP-Überfahrten.....	44
AP7: Bewertung der Qualität der floatbasierten pH-Daten im Hinblick auf die Entwicklung operationeller Datenprodukte .....	45
Zusammenfassung.....	46
Voraussichtlicher Nutzen .....	46
Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt .....	46
WP4: Integration des nationalen BGC-Datenmanagements in Argo International, Analysen von Floats mit Nitratsensoren in der Ostsee.....	47
Ablauf .....	47
Sensorbasierte Nitratmessungen (AP3-AP7).....	49
Routinen zur Datenauswertung in der Ostsee (AP6-AP7).....	58
Zusammenfassung.....	62
<i>Koordination mit nationalen und internationalen Gremien (AP1-AP2)</i> .....	63
Voraussichtlicher Nutzen .....	64
Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt .....	65
Erfolgte und geplante Veröffentlichungen.....	66
Literaturangaben.....	67

## Verbundpartner

### **BSH Antragsteller/innen:**

**Name:** Dr. Birgit Klein **Tel.:** 040-3190-3228

**Adresse:** Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie

Bernhard-Nocht-Str. 78

D-20359 Hamburg

**Fax:** 040-3190-5000

**Email:** [birgit.klein@bsh.de](mailto:birgit.klein@bsh.de)

**Name:** Matthias Wunsch **Tel.:** 040-3190-3507

**Adresse:** Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie

Bernhard-Nocht-Str. 78

D-20359 Hamburg

**Fax:** 040-3190-5000

**Email:** [matthias.wunsch@bsh.de](mailto:matthias.wunsch@bsh.de)

### **ICBM Antragsteller:**

**Name:** Prof. Dr. Oliver Zielinski **Tel.:**

**Adresse:** Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) der Carl von Ossietzky Universität

Oldenburg

Ammerländer Heerstraße 114-118

D-26129 Oldenburg

**Fax:**

**Email:** [oliver.zielinski@uol.de](mailto:oliver.zielinski@uol.de)

### **GEOMAR Antragsteller:**

**Name:** Prof. Dr. Arne Körtzinger **Tel.:** 0431-600-4200

**Adresse:** Forschungseinheit Chemische Ozeanographie

GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel

Düsternbrooker Weg 20,

24105 Kiel

**Fax:** 0431-600-134200

**Email:** [akoertzinger@geomar.de](mailto:akoertzinger@geomar.de)

### **IOW Antragsteller:**

**Name:** Dr. Henry Bittig **Tel.:** 0381-5197-118

**Adresse:** Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde

Seestraße 15,

D-18119 Rostock

**Fax:** 0381-5197-302

**E-Mail:** [henry.bittig@io-warnemuende.de](mailto:henry.bittig@io-warnemuende.de)

## Einleitung

Im internationalen Kontext wird an der Erweiterung des erfolgreichen Argo Messprogramm auf ein vollends globales, den gesamten Tiefenbereich abdeckendes und multidisziplinäres Beobachtungssystem gearbeitet, das sich nahtlos in die Satellitenbeobachtungssysteme und in andere in-situ-Elemente des globalen Ozeanbeobachtungssystems integriert. Mit der Erweiterung auf die gesamte Ozeantiefe und um biogeochemische Sensoren wird mit OneArgo ein tiefreichendes Verständnis der ozeanischen Kreisläufe von Kohlenstoff, Nährstoffen und ihrer Rolle für den Zustand der Ökosysteme erreicht. Nach der angestrebten Implementierung des Beobachtungssystem innerhalb der UN Dekade für die Ozeane wird OneArgo eine integrierte Datengrundlage liefern für die Bewertung der Folgen des Klimawandels auf die physikalischen Wassermasseneigenschaften und den Ökosystemzustand des Ozeans. Die neuen Ökosystemparameter erlauben erstmals globale Aussagen zur jahreszeitlichen bis dekadischen Variabilität der biologischen Produktivität, der Versorgung der lichtdurchfluteten Oberflächenschicht mit essentiellen Pflanzennährstoffen aus dem Tiefenwasser, der Versauerung der Ozeane, sich ausbreitende Hypoxie und Suboxie sowie der Aufnahme von CO<sub>2</sub> durch die Ozeane.

Diese bedeutende Erweiterung muss in allen Ländern, die zum Argo-Programm beitragen, auf nationaler Ebene umgesetzt werden, indem neue Float-Typen und Sensoren getestet und optimiert werden. Zudem müssen angemessene Datenverwaltungsstrukturen eingerichtet werden, die den Mehrwert von qualitätskontrollierten und gegebenenfalls nachkalibrierten BGC-Variablen und Datenprodukten gewährleisten und so ein solides Wissen über den Zustand des Ozeansystems liefern. Nicht zuletzt müssen aber auch die erforderlichen Verwertungsketten für die gewonnenen Daten geknüpft und operationelle Datenprodukte entwickelt werden. Um diesen Umsetzungsprozess auf nationaler Ebene zu unterstützen wurden im Verbundprojekt DArgo2025 offene wissenschaftliche und technologische Fragen in Zusammenhang mit dem Einsatz von BGC Floats, der möglichen Diversifizierung von CTD Sensoren und eines nachhaltigen internationalen Datenmanagements für die erhobenen BGC Daten mit speziellem Bezug auf die Ozeanversauerung adressiert. Das Verbundprojekt gliedert sich in vier unterschiedliche Teilprojekte in denen die Verbundpartner am BSH, dem ICBM, IOW und GEOMAR verschiedenen Aspekte der Fragestellungen adressieren.

Die zu behandelnden Fragen des Verbundprojekts DArgo2025 zielten auf (i) eine detaillierte Analyse der Leistung von BGC-Sensoren unterschiedlicher Hersteller, (ii) die Entwicklung von Routinen für Qualitätskontrolle/-sicherung und Auswertung der Daten im Hinblick auf operationelle Datenprodukte zu CO<sub>2</sub>-Senke und biologischer Produktivität des Ozeans, (iii) die Quantifizierung der Genauigkeit und Stabilität von induktiven CTDs, mit dem Ziel der Diversifikation am Markt verfügbarer TS-Sensoren und (iv) die Ausdehnung der Floatbeobachtungen auf die Ostsee inklusive des Einsatzes und Vergleichs von Nitratsensoren.

## Bezug zu den förderpolitischen Zielen (FONA, MARE:N, international)

Das Projekt DArgo2025 liefert einen direkten Beitrag zum MARE:N Programm der Bundesregierung zur Meeres- und Polarforschung für Nachhaltigkeit. Es werden mit dem Einsatz von BGC-Argo Floats im Atlantik und in der Ostsee die dortigen Stoff- und Energieflüsse auf mittleren bis lange Zeitskalen erfassbar gemacht, was die Modellierung von klimarelevanten Prozessen in diesen Gebieten ermöglicht. Die Erprobung unterschiedlicher und fortschrittlicher Sensorik im Bereich der BGC Sensoren (Hyperspektral-Radiometer, Nitratsensoren), aber auch der CTDs (induktive Sensoren) liefert

einen klaren Bezug zu den innovativen Technologien sowie Forschungsinfrastrukturen, Mess- und Beobachtungstechniken.

Auf internationaler Ebene bezieht sich das Projekt direkt auf das UN-Nachhaltigkeitsziel 14 („Ozeane, Meere und Meeresressourcen im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung erhalten und nachhaltig nutzen“) und dem Aktionspunkt 1 der Vereinbarung der G7-Wissenschaftsminister zu Zukunft der Meere und Ozeane vom Mai 2016, zur Überwachung des Klimawandels im Rahmen des globalen Argo-Netzwerkes. Insbesondere der Einsatz von BGC-Argo Floats in der Ostsee liefert einen wichtigen Beitrag zur nachhaltigen Meeresforschung, indem die hier eingesetzten Floats über einen längeren Zeitraum eingesammelt, gewartet und wieder ausgelegt werden können, was die Lebensdauer der Floats erhöht und den Einfluss auf das Ökosystem reduziert. Einen weiteren wichtigen Beitrag liefert das Projekt zu dem internationalen Argo-Programm, welches es vorsieht, die räumliche Abdeckung zu komplettieren und hierbei auch Randmeere einzuschließen.

Insgesamt wird durch das beantragte Verbundprojekt und dessen wissenschaftliche Nutzung ein hochaktuelles und dynamisches, internationales Forschungsfeld durch einen deutschen Beitrag gestärkt und ein Netzwerk aus Universität, Großforschungseinrichtung, Bundesoberbehörde und Unternehmen unterstützt. Es ist eine nachhaltige Steigerung wissenschaftlicher, wirtschaftlicher und hoheitlicher Aktivitäten mit gesellschaftsrelevantem Bezug sowie eine erhöhte internationale Sichtbarkeit zu erwarten

## Wesentliche Ergebnisse DArgo2025 (08.2020-12.2021)

WP1: Koordination, Diversifizierung der TS-Sensoren, Analysen des Kohlenstoffhaushalts und Koordinierung mit internationalen Gremien

**BSH Förderkennzeichen 03F0857A**

**Dr. Birgit Klein, Corinna Jensen, Matthias Wunsch**

CTD Sensoren für die Messung von Temperatur, Leitfähigkeit, Druck (und daraus abgeleitet Salzgehalt) stellen das Kernelement für die autonomen Messungen von Argo Floats dar. Die Anforderungen an die Genauigkeit und Langzeitstabilität der CTD-Sensoren richten sich an den Genauigkeiten schiffsgestützter Sensorik aus, um Daten für die Bewertung des Klimawandels mit entsprechender Genauigkeit liefern zu können. Bisher ist als einziger Hersteller die Firma SBS mit ihren SBE41 CTDs zugelassen, die nun aber auch mit den SBE61 CTDs entsprechend angepasste Instrumente für den Einsatz in Tiefen von 4000 bis 6000 m anbietet (diese werden zurzeit noch validiert). Zur Sicherung des Argo Programms gegen Ausfälle dieser Kernkomponente und die Erweiterung des Marktes wird eine Diversifizierung der Sensoren auch international angestrebt. Die kanadische Firma RBR bietet seit 2015 mit dem RBRArgo<sup>3</sup> einen induktiven CTD Sensor an, der aber nur in begrenztem Umfang in Pilotauslegungen zum Einsatz kam. Die bisherigen begrenzten Felddaten der Floats mit RBR CTD deuten darauf hin, dass diese neu überarbeitete CTD das Potenzial hat, die hohen Genauigkeits- und Stabilitätsanforderungen zu erfüllen. Da die bisherigen Auslegungen in verschiedenen Meeresregionen durchgeführt wurden ist eine statisch robuste Analyse der Genauigkeit und Stabilität aber schwierig. Ziel des Vorhabens ist es mit einem dedizierten Experiment mit ortsnaher Auslegung von Floats mit Standard Sea-Bird CTD und Floats mit RBR CTD die Datenbasis für eine vergleichende statistische Analyse zu erstellen. Daher wurden in einem ‚Schwarm‘ fünf Floats mit einem RBR Sensor und fünf Floats mit Standard Sea-Bird CTD in einer engen räumlichen Abgrenzung ausgelegt.

In Zusammenarbeit mit der Zwischenstaatlichen Ozeanographischen Kommission der UNESCO (IOC) wurden erforderliche Verwertungsketten für die gewonnenen Daten gestärkt. Durch eine finanzielle Unterstützung des IOC für das Global Ocean Acidification Observing Network (GOA-ON) wird die langfristige Sicherung der Auffindbarkeit und Weiterverwendung von marinen Klimadaten zur Karbonatchemie in Portalen ausgebaut.

### Ablauf (AP1 und AP3)

Im AP1 (Beschaffung) wurden innerhalb des Verbundes wurden 14 der 20 bewilligten Floats vom BSH beschafft und zum Teil den Partnern am GEOMAR (WP3), IOW (WP4) und dem ICBM an der Uni Oldenburg (WP2) für die gemeinsame Bearbeitung von Fragestellungen in den jeweiligen Arbeitspaketen bereitgestellt. Die restlichen sechs Floats des Verbundes wurden vom ICBM an der Uni Oldenburg bestellt und dienen dem Test hyperspektraler Sensoren in WP2. In Tabelle WP1.1 sind die im Projekt durch das BSH beschafften Floats aufgelistet zusammen mit fünf weiteren Floats aus dem operationellen Fundus des BSH. Die Abwicklung der Bestellung wurde fristgerecht bis Ende 2020 erledigt (Meilenstein 1), was aufgrund der kurzen Vorlaufzeit nach Bewilligung der Mittel eine Herausforderung darstellte.

WMO-ID	Floattyp und Sensorbestückung	Auslegeposition		Auslegedatum
		Länge	Breite	
6904096*	ARVOR mit SBE CTD	45.50	-21.00	12.01.2021
6904097*	ARVOR mit SBE CTD	45.50	-21.00	12.01.2021
6904098*	ARVOR mit SBE CTD	45.50	-21.00	12.01.2021
6904099*	ARVOR mit SBE CTD	45.50	-21.00	12.01.2021
6904100*	ARVOR mit SBE CTD	45.50	-21.00	12.01.2021
6904101	ARVOR mit RBR CTD	45.50	-21.00	12.01.2021
6904102	ARVOR mit RBR CTD	45.50	-21.00	12.01.2021
6904103	ARVOR mit RBR CTD	45.50	-21.00	12.01.2021
6904104	ARVOR mit RBR CTD	45.50	-21.00	12.01.2021
6904105	ARVOR mit RBR CTD	45.50	-21.00	12.01.2021
6904114	PROVOR CTS4 mit pH und O <sub>2</sub>	59.94	-55.56	15.08.2021
6904115	PROVOR CTS4 mit pH und O <sub>2</sub>	57.05	-50.32	15.08.2021
6904110	PROVOR CTS4 mit pH und O <sub>2</sub>	50.65	-36.72	29.07.2021
6904111	PROVOR CTS4 mit pH und O <sub>2</sub>	50.44	-38.78	29.07.2021
6904112	PROVOR CTS4 mit pH und O <sub>2</sub>	49.24	-41.63	30.07.2021
6904113	APEX, O <sub>2</sub> , Radiometer, Fluorometer, Backscatter	57.05	-50.32	15.08.2021
6904116	PROVOR CTS5 mit O <sub>2</sub> , Radiometer, Fluorometer, Backscatter, zwei Nitratsensoren (OPUS, SUNA)	57.33	20.05	25.03.2021
6904117	PROVOR CTS5 mit O <sub>2</sub> , Radiometer, Fluorometer Backscatter, zwei Nitratsensoren (OPUS, SUNA)	57.33	20.18	01.02.2021
6904118	APEX, O <sub>2</sub> , Radiometer, Fluorometer, Backscatter	-30.43	13.96	24.09.2021

Tabelle WP1.1: vom BSH für DArgo2025 beschaffte Floats mit Auslegepositionen und Datum. Die mit \* gekennzeichneten Floats stammen aus dem Fundus des BSH und wurden dem Projekt beigesteuert.

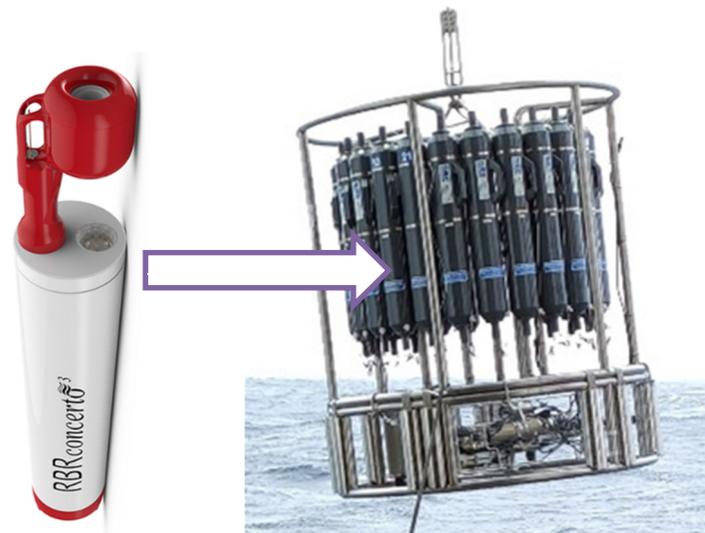
In AP3 wurde die Planung und Organisation der Feldexperimente mit den Floats durchgeführt. Die ursprünglich geplante Auslegung der Floats mit RBR CTD im Kapbecken konnte pandemiebedingt nicht stattfinden, da die Seereise abgesagt wurde. Die Priorität für die Suche nach einer alternativen Auslegungsmöglichkeit hatte eine möglichst frühe Auslegung der RBR Floats für die anschließende Auswertung. Das BSH konnte in diesem Fall auf eine Kooperation mit Dr. Saskia Brix vom Senckenberg Institut zurückgreifen. Der von Saskia Brix gestellte und genehmigte Fahrtantrag für die FS Sonne Reise SO280 (IceDivA) im Januar 2021 in den Nordatlantik wurde um eine Nebennutzung erweitert. Im Nebennutzerantrag wurden zwei Tage Arbeitszeit auf See speziell für die Auslegung der Floats genehmigt und zwei BSH Mitarbeiter konnten für die Durchführung und Auswertung der CTD Messungen an Bord sowie zur Betreuung und Auslegung der Floats mitreisen. Auf der Reise im Januar 2021 wurden alle fünf der aus dem Projekt bestellten Floats mit RBR CTD sowie fünf Floats mit SBE CTD aus dem operationellen Fundus des BSH (Argo Germany) im Forschungsgebiet ausgelegt (Tabelle WP1.1). Die beiden Floats mit doppelten Nitratsensor wurde dem IOW überantwortet und im Februar/März in der Ostsee ausgelegt. Die fünf Floats mit pH Sensor und ein bio-optisches Float wurden gemeinsam mit drei Floats des ICBM auf einer Forschungsreise in den subpolaren Nordatlantik im August ausgelegt und die Auslegung des letzten bio-optisches Float folgte im September im Südatlantik.

AP4 Analysen der CTD-Daten des Floatexperiments mit 5 Core-Floats mit SBE41 CTD und 5 Floats mit RBRargo<sup>3</sup> CTD

### **Vorbereitungen zur Auslegung der Floats und der Vergleichsprofile**

Nach Genehmigung des Nebennutzerantrages für die FS Sonne Reise SO280 wurde die Strategie neu festgelegt für die Auslegung im Nord-Ost-Atlantik. Die bisherige Planung für eine Auslegung im Kapbecken hatte eine Auslegung in Paaren (RBR/SBE) vorgesehen. Da das neue Auslegungsgebiet im Nord-Ost-Atlantik eine höhere Variabilität und damit auch eine höhere Wahrscheinlichkeit der frühzeitigen Trennung der Floats voneinander aufweist, wurde eine Auslegung aller 10 Floats im Schwarm favorisiert. Außerdem wurde angestrebt, sofern möglich, den Schwarm in einem Wirbel auszulegen, um die Floats zusätzlich möglichst lange zusammenzuhalten.

Trotz der Optimierung der Auslegestrategie auf möglichst ortsnahe Messungen aller 10 Floats im Schwarm, war zu erwarten, dass der Vergleich durch Wirbelaktivität im Ozean und dadurch hervorgerufene Dispersion erschwert wird. Daher wurde eine weitere Vergleichsmöglichkeit dadurch geschaffen, dass an der Schiffs-Rosette mit CTD (SBE911) ein autonomer Datenlogger (RBRconcerto) der Firma RBR befestigt wurde. Der Datenlogger wurde leihweise von der Firma RBR zur Verfügung gestellt und hat die gleiche Bau- und Funktionsweise, wie die am Float eingesetzten RBRargo<sup>3</sup> CTDs. Der Datenlogger wurden im Abstand von 50 cm über den Sensoren des Schiffs-CTDs angebracht (Abbildung WP1.1).



*Abbildung WP1.1: Schema für die Anbringung des Daten-Loggers „RBRconcerto“ an der CTD Rosette*

### **Auswertung der Referenzprofile**

Für die Bewertung der Datenqualität der Float-Profile stellen schiffsgestützte CTD Messungen mit einem SBE911 CTD die beste Referenz dar, wenn diese in zeitlicher und räumlicher Nähe zu den Float-Auslegungen erfolgen können. Die zeitliche und räumliche Nähe ist insbesondere für das Auslegegebiet im Nordostatlantik wichtig, da hier eine hohe natürliche Variabilität vorherrscht. Daher wurde die Auslegung des Schwarms von einer Serie von Vergleichsmessungen begleitet (Abb.WP1.2).

Direkt vor Auslegung der 10 Floats wurde am geplanten Auslegort ein Referenzprofil bis zum Meeresgrund gefahren. Das CTD Profil reicht damit über die von den Floats erreichbare Tiefe von 2000 m hinaus und erreicht unterhalb von 2500 dbar Wassermassen geringerer Variabilität. Danach wurden die Floats in Paaren innerhalb weniger Minuten bei geringer Fahrtgeschwindigkeit von 1 bis 2 Knoten ausgelegt. Die Floats waren so programmiert, dass sie direkt nach Auslegung beim Abtauchen ein Messprofil bis 1000 m aufzunehmen, während alle nachfolgenden Profile beim Aufstieg gemessen werden. Das erste komplette Profil von der Profiltiefe in 2000m bis zur Oberfläche, wurde nach 24 Stunden übermittelt für einen vorprogrammierten und für alle Floats gleichen Zeitpunkt. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass die Floats im gleichen Rhythmus alle 48 Stunden auf- bzw. absteigen, um zum einen zeitgleiche Messungen zu erhalten und die Dispersion an der Oberfläche gering zu halten.

Nach Auslegung des Float-Schwarms wurden an vier Positionen mit einem Abstand von ca. 6,5 nm (12km) um die Auslegeposition herum CTD Profile gefahren (Abb. WP1.2). Da der Datenlogger RBRconcerto nur für Wassertiefen bis 2000 m einsetzbar ist, wurden im Wechsel CTD Profile bis 2000 m (mit Datenlogger an der Rosette) und Profile bis zum Meeresboden (ohne Datenlogger an der Rosette) gefahren. Dadurch entstand ein Datensatz aus 9 Referenzprofilen, wobei in einem Abstand von ca. 24 Stunden an der gleichen Position gemessen wurde. Während aller Referenzprofile wurden in unterschiedlichen Tiefen Salzproben genommen, die später zur Kalibrierung des Schiffs-CTDs bzw. des Datenloggers RBRconcerto dienten und die anschließend an die Reise im BSH mit einem Guildline Autosal analysiert wurden.

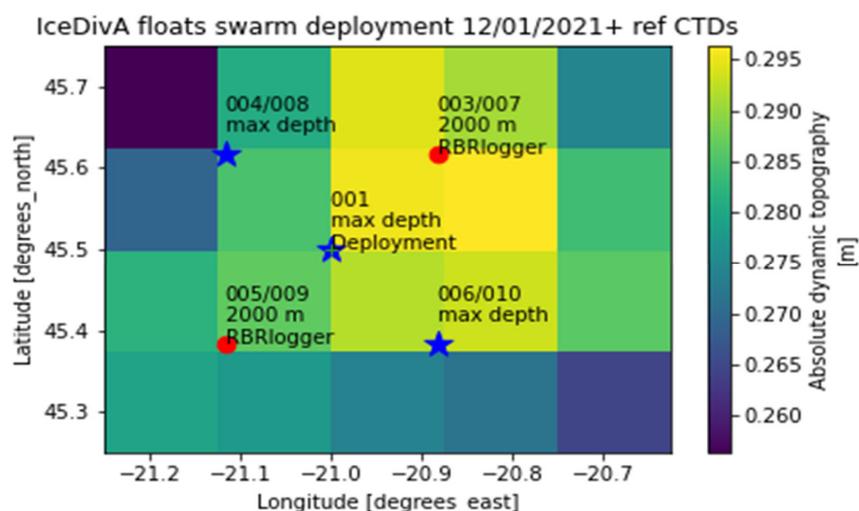


Abbildung WP1.2: Karte mit den Positionen der Referenzprofile. Mit einem roten Punkt gekennzeichnet sind Profile, die nur bis 2000m Tiefe gefahren wurden und zusätzlich zur schiffseigenen CTD einen RBR Datenlogger anmontiert haben. An den mit blauem Stern gekennzeichneten Standorten wurde bis zur maximalen Tiefe gemessen. In Farbskala stellt die dynamische Topographie in Metern dar.

Zum Vergleich der Sensoren des RBRconcerto und der Schiffs CTD untereinander mussten einige kleine Korrekturen angeführt werden. Alle Korrekturen für die SBE911 beziehen sich auf das zweite Sensoren Paar, da das erste fehlerhafte Daten lieferte. Die erste Korrektur der beiden Datensätze beinhaltet eine Synchronisation der Uhren um einige Sekunden. Hierfür wurden die Zeitreihen des Druckes manuell mit einem Zeitversatz versehen, bis die Kurven der beiden Sensoren visuell übereinstimmten. Außerdem wurde eine Korrektur der Druckwerte aufgrund der unterschiedlichen Messniveaus vorgenommen. Daraus folgt ein Aufschlag von +0,5 dbar um die Druckdaten vergleichen zu können. Um konform mit den Prozessierungsschritten der Schiffs-CTD zu sein wurde für den RBR Datenlogger eine Zeitkonstantenkorrektur von 0,35 s zwischen Leitfähigkeit und Temperatur vorgenommen.

Zur Kalibration der Salzgehalte anhand der im Labor gemessenen Salzproben wurden Routinen der Universität Bremen verwendet, die von Reiner Steinfeldt zur Verfügung gestellt wurden. Für die Kalibration der Schiffs-CTD wurden alle dreizehn auf der Reise gemessene Profile genutzt und nicht nur die neun aus dem Schwarmexperiment und neben einem Offset Abhängigkeiten von der Zeit, der Leitfähigkeit, dem Druck und der Temperatur berücksichtigt.

Basierend auf den Differenzen der Leitfähigkeit des CTDs und den Leitfähigkeiten der Salzproben wurden gemäß Formel 1, die in Tabelle WP1.2 aufgelisteten Koeffizienten berechnet.

$$\begin{aligned} \text{Formel 1: Leitfähigkeit}_{\text{korrigiert}} &= \text{Offset} + a_{\text{Zeit}} * \text{Zeit} + a_{\text{Leitfähigkeit}} * \text{Leitfähigkeit} + a_{\text{Druck}} * \text{Druck} \\ &+ a_{\text{Temperatur}} * \text{Temperatur} \end{aligned}$$

	<b>Offset</b>	<b>a<sub>Zeit</sub></b>	<b>a<sub>Leitfähigkeit</sub></b>	<b>a<sub>Druck</sub></b>	<b>a<sub>Temperatur</sub></b>
<b>SBE</b>	-0.059600718743	0.000087959130	0.002044627039	-0.000001342261	-0.002472669106
<b>RBR</b>	0.799547183281	/	-0.027781785477	0.000011930696	0.027423669298

Tabelle WP1.2: Kalibrationskoeffizienten zu Korrektur des Salzgehaltes für die Schiffs-CTD (SBE-911) und den Datenlogger von RBRconcerto.

Die weiteren Vergleiche beziehen sich nur für die Profile (03,05,07,09) da hier der RBRconcerto Datenlogger an der Rosette angebracht war und es dementsprechend gemeinsame Profile mit dem Schiffs-CTD gibt. Die Analyse der Differenzen der unkalibrierten, sowie der kalibrierten Salzgehalte zu den Salzproben ist in Abb. WP1.3 am Beispiel von Station 3 für beide Sensoren als Funktion der Tiefe dargestellt. Hier sind nicht die kontinuierlichen Profile, sondern nur die Messungen während des Fierprofils dargestellt in den Tiefen in denen Schöpfer geschlossen wurden. Dafür wurde für einige Minuten gestoppt, um den Sensoren etwas Zeit zu geben sich an die Umgebungsbedingungen anzupassen. Zudem wurden Stopps in Zonen starker Gradienten wurden aus der Analyse ausgeschlossen.

Speziell für den Datenlogger (RBRconcerto) zeigen die Differenzen zu den Salzproben eine deutliche Abhängigkeit mit der Tiefe zu höheren Salzgehalten in den obersten Schichten und niedrigeren

Salzgehalten in den tieferen Schichten (Abb. WP1.3), während im Fall des Schiffs CTDs kaum eine Druckabhängigkeit erkennbar war. Nach der Kalibration des RBRConcerto schwanken beide Differenzprofile weitestgehend um 0 mit einer Streubreite von  $\pm 0,004$  PSU um die Werte der Salzproben. Die höhere Spannbreite der RBRConcerto Messungen auf den einzelnen Tiefenstufen resultiert aus dem langsameren Response Zeit des Sensors im Vergleich zum SBE911. Die unkalibrierten Salzgehalte der Schiffs-CTD zeigten einen nahezu konstanten Offset von 0,005 zu den Vergleichsproben aus dem Salinometer und streuten nach der Kalibration in einem Bereich von  $\pm 0,002$  um die Referenzproben.

Damit liegen die Differenzen der Geräte zu den Salzproben nach Kalibration für das Schiffs-CTD innerhalb bzw. für den Datenlogger nur knapp außerhalb der vom Hersteller jeweils angegebenen Genauigkeitsgrenzen von  $\pm 0.003$  PSU. Im Vergleich zueinander waren dementsprechend keine gravierenden Differenzen zwischen den Herstellern zu erkennen.

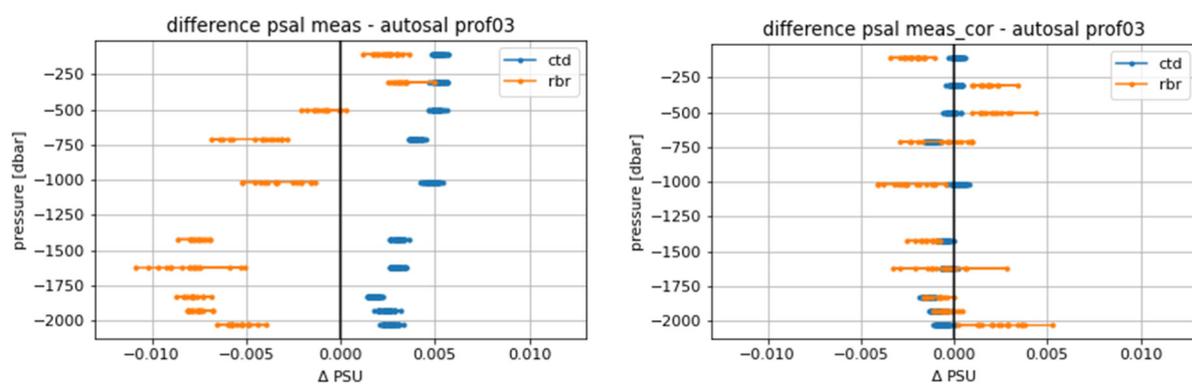


Abbildung WP1.3: Vertikalprofile der Differenzen der unkalibrierten (links) und kalibrierten (rechts) Salzgehalte für die Schiffs-CTD (blau) und den RBR Datenlogger (orange) zu den Salzproben. Die Abbildung ist stellvertretend für Profil 03 (Station NE1), die anderen Profile zeigen ähnliche Muster.

### Auswertung der Floatmessungen

Die Daten aller zehn Floats (im Folgenden auch „Schwarmfloats“) wurden nach Auslegung regelmäßig überprüft. Das Float mit der WMO-Nummer 6904101 zeigte nach dem ersten Profil ab einer Tiefe von 800m einen technischen Fehler und konnte auch nach mehrfachem Neustart durch den Hersteller nicht in Betrieb genommen werden. Ein weiteres Float (WMO 6904097) zeigte zunächst keinen Fehler, sendete allerdings nur in sehr unregelmäßigen Abständen Daten. Nach einem Neustart durch den Hersteller konnte dieser Fehler behoben werden. Durch die auf Werkseinstellung zurückgesetzten Missionsparameter und zwischenzeitlich fehlerhafte Funktionsweise hat das Float nicht im gleichen Rhythmus Daten übermittelt, wie die restlichen acht Floats. Es nahm jedoch eine ähnliche Zugbahn.

Alle Floats wurden am nördlichen Rand des Wirbels ausgelegt und haben sich antizyklonal um das Zentrum des Wirbels ausgebreitet (Abb. WP1.4). Alle Floats umrundeten den Wirbel mindestens einmal. Nach 30 Zyklen war die erste Umrundung komplett. Zu diesem Zeitpunkt wurde der Profilyklus auf eine Dauer von 240 Stunden = 10 Tage (Argo Standard) heruntergesetzt, um dem allgemeinen Argo Standard zu entsprechen.

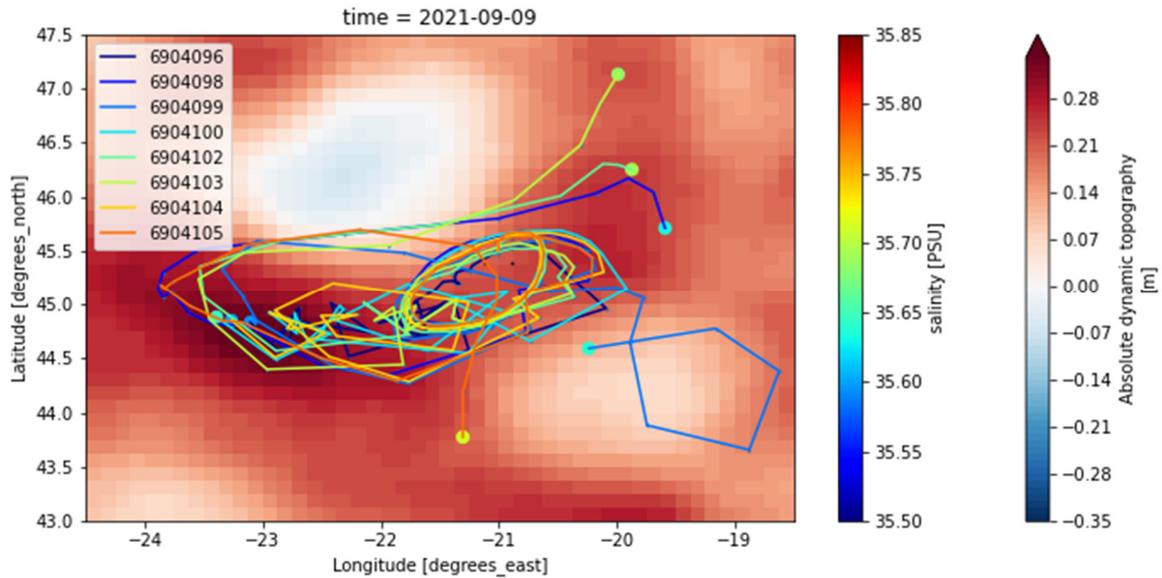


Abbildung WP1.4: Trajektorien des Float-Schwarms von Auslegung (12.01.2021) bis zum 09.09.2021. An den Endpunkten der Trajektorie ist jeweils der zuletzt gemessene Oberflächensalzgehalt in einer Farbskala angegeben. Im Hintergrund ist die absolute dynamische Topographie in Metern am 09.09.2021 abgebildet. Datensatz: SEALEVEL\_EUR\_PHY\_L4\_NRT\_OBSERVATIONS\_008\_060 Datensatz von CMEMS zur Verfügung gestellt.

In den ersten Profilen, in denen der Schwarm noch sehr nah beisammen war, sind die Vergleich am wenigsten von räumlicher Variabilität beeinflusst und direkte Vergleiche aller Profile sowie der Referenzdaten (Abb. WP1.5) zeigen generell ähnliche Vertikalstrukturen. Aber auch schon in den Referenzprofilen, die nur im Abstand von einem Tag gemessen wurden, ist tiefreichende Variabilität erkennbar.

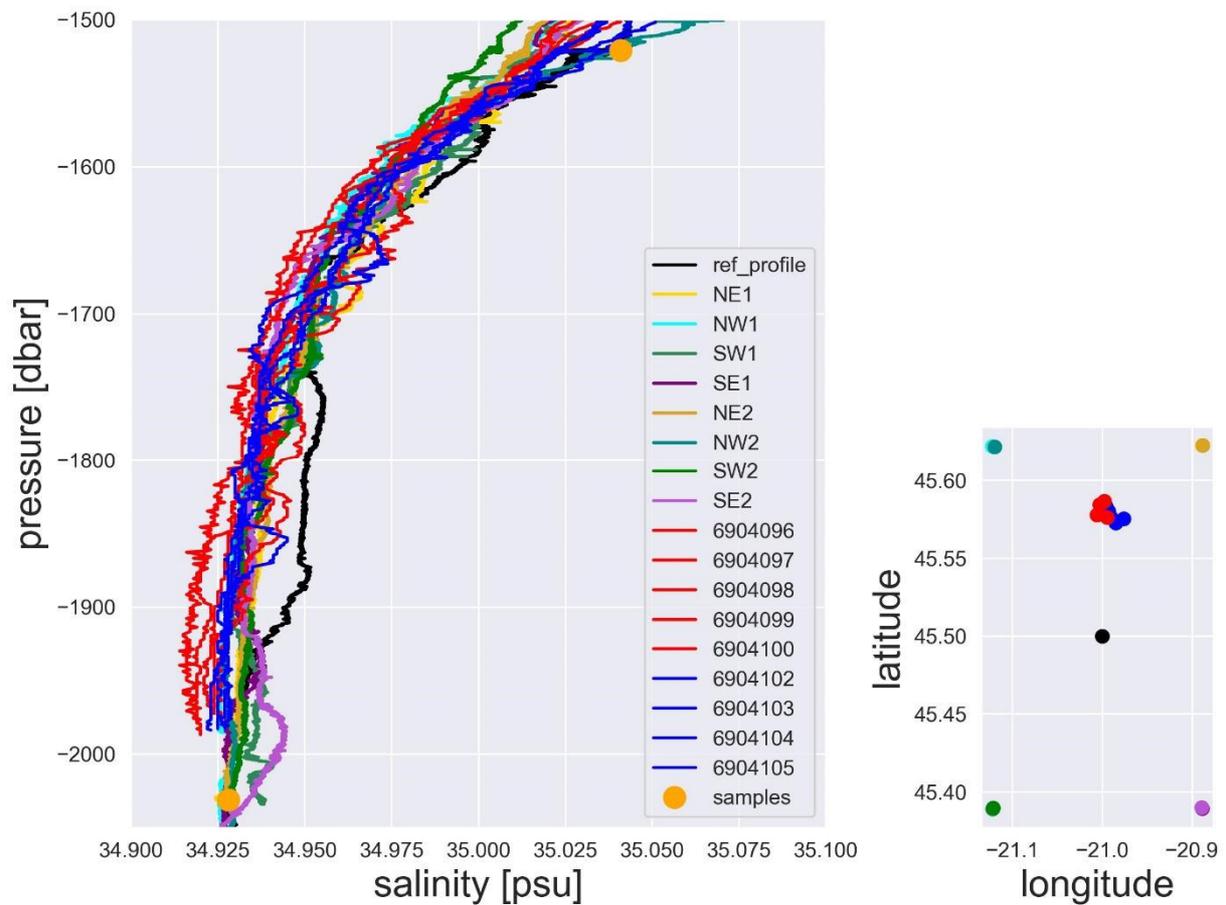


Abbildung WP1.5: Links: Vergleich der unkorrigierten Salzgehaltsdaten der Schwarmfloats mit kalibrierten Referenz-Salzgehaltprofilen der Schiffs-CTD. RBR Floats sind in blau dargestellt und die SBE Floats in rot. Die Werte der salinometrierten Wasserproben sind ebenfalls abgebildet. Rechts: Positionen der Referenz-Profile während der Auslegung. Das Profil an der Auslegeposition ist in schwarz dargestellt, sowie die Profile der zwei Umläufen in einem Abstand von etwa 6 Seemeilen um die Auslegeposition mit dem Farbcode aus der Legende.

Im näheren Vergleich der Float-Profile an der Oberfläche und am Boden zeigen sich aber deutliche Unterschiede zwischen den beiden CTD Typen. Hier zeigt sich im Vergleich der Floats mit RBRargo<sup>3</sup> CTD und solcher mit SBE41 CTD ein ähnliches Verhalten wie bei den Analysen der Sensoren an der Rosette. In den oberen Schichten zeigen die RBR Floats einen höheren Salzgehalt als die SBE Floats und in den untersten Schichten einen niedrigeren Salzgehalt (Abb.WP1.6).

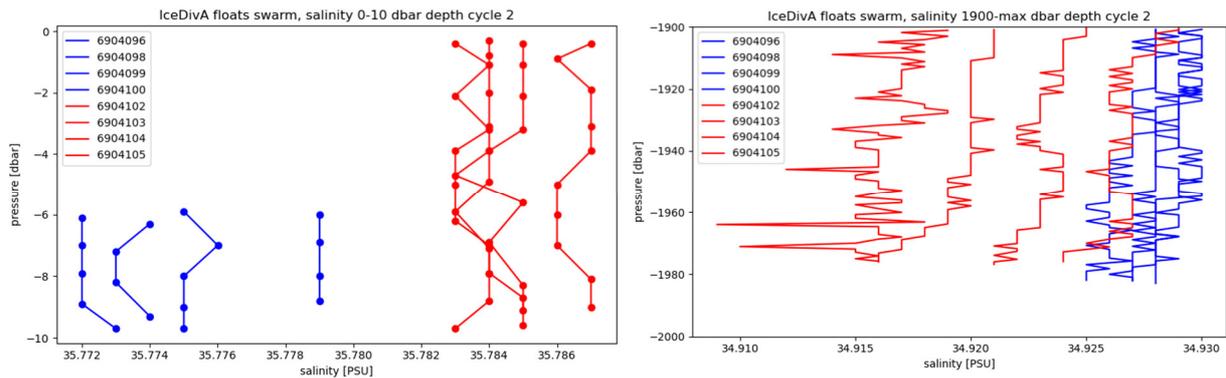


Abbildung WP1.6: Unkorrigierte Salzgehaltprofil der Schwarmfloats in den obersten 10 m (links) und untersten 100m (rechts). Die SBE Floats sind in blau und die RBR Floats in rot gekennzeichnet.

Nach Rücksprache mit dem Hersteller bezüglich dieses Sachverhaltes wurde von RBR ein neuer Satz Kalibrierkoeffizienten übermittelt, der eine bessere und gerätespezifische Korrektur der Druckabhängigkeit der jeweiligen Leitfähigkeitszelle ermöglichen sollte. Die Notwendigkeit für eine individuelle Druckkorrektur der Leitfähigkeitszelle war auch in den Analysen der internationalen RBR Arbeitsgruppe festgestellt worden. Für Geräte, die RBR nach April 2021 ausgeliefert hat, wird diese individuelle Druckabhängigkeit durch eine Kalibration der Geräte in einem Drucktank ermittelt. RBR CTDs, die ausgeliefert wurden bevor RBR die Kalibration im Drucktank eingeführt hat, können aber durch eine in-situ Kalibration angepasst werden, sofern zeitnahe CTD Profile Messungen zur Auslegung durchgeführt wurden, wie dies bei unserem Schwarmexperiment der Fall war.

Aus den zu Verfügung stehenden Drucktankmessungen hat RBR die Korrektur in Form eines kubischen Splines mit den Koeffizienten  $x_2$  bis  $x_4$  angepasst, die Druckterme bis zur dritten Potenz berücksichtigen (Formel 2). Im Fall der Schwarmfloats und der zur Verfügung stehenden Referenzprofile bis 2000 m, konnte daher ein neuer Satz von Kalibrierkoeffizienten  $x_{2neu}$  bis  $x_{4neu}$  ermittelt werden und entsprechend Formel 2 aus den Floatmessungen  $C_{meas}$ ,  $P_{meas}$  und den alten und neuen Koeffizienten eine korrigierte Leitfähigkeit berechnet werden. Wobei  $C_{meas}$  und  $P_{meas}$  für die gemessene Leitfähigkeit (C) und den Druck (P) stehen. Die ursprünglichen Koeffizienten  $x_{2old}$ ,  $x_{3old}$ ,  $x_{4old}$  und die neuen Koeffizienten  $x_{2new}$ ,  $x_{3new}$ ,  $x_{4new}$  sind in Tabelle WP1.3 und WP1.4 aufgelistet. Es wurden für jedes RBR CTD individuell neue Koeffizienten berechnet für die vier der fünf Floats, die Daten senden.

Formel 2:  $C_{cor}$

$$= C_{meas} * (1 + x_{2old} * P_{meas} + x_{3old} * P_{meas}^2 + x_{4old} * P_{meas}^3) / (1 + x_{2new} * P_{meas} + x_{3new} * P_{meas}^2 + x_{4new} * P_{meas}^3)$$

WMO	All floats
x2old	1.8732E-06
X3old	-7.7689E-10
X4old	1.489E-13

Tabelle WP1.3: Ursprüngliche Korrekturkoeffizienten (Geräteunabhängig)

<b>WMO</b>	<b>6904102</b>	<b>6904103</b>	<b>6904104</b>	<b>6904105</b>
<b>x2new</b>	1.61E-06	1.44E-06	1.82E-06	1.35E-06
<b>x3new</b>	-5.43E-10	-4.87E-10	-6.14E-10	-4.55E-10
<b>x4new</b>	9.11E-14	8.18E-14	1.03E-14	7.63E-14

*Tabelle WP1.4: Erste Neubestimmung der Korrekturkoeffizienten für RBRArgo3 vom August 2021*

Die im August 2021, durch RBR Neuberechneten gerätespezifischen Kalibrierkoeffizienten zeigen deutliche Unterschiede mit starken Variation in den individuellen Werten der Koeffizienten, speziell in x4. Da die bereits beschriebene Druckabhängigkeit des Salzgehaltes zu niedrigeren Salzgehalten in den RBR Floats in der Tiefe führt, wurde eine positive Korrektur der Floatdaten in der Tiefe erwartet. Nach Anwendung der Koeffizienten aus Tabelle WP1.4 wurde jedoch der Salzgehalt eines Floats weiter erniedrigt, was ebenso wie die Variation in den Koeffizienten für eine ungenügende Anpassung sprach. Eine erneute Rücksprache mit RBR und die dort zwischenzeitlich gewonnenen Erkenntnisse aus den Kalibrationen aus dem Drucktank führten dann zu einer endgültigen Anpassung der Koeffizienten wie in Tabelle WP1.5 dargestellt. Die so korrigierten Daten erfüllten nun die erwarteten Anforderungen. Nach Korrektur lagen die Messdaten aller Floats (Abb. WP1.7) nah beieinander und der Fehler zu der Salzprobe in einer Tiefe von 2030 dbar lag bei  $\pm 0.001$  g/kg.

<b>WMO</b>	<b>6904102</b>	<b>6904103</b>	<b>6904104</b>	<b>6904105</b>
<b>x2new</b>	1.4668E-06	1.4493E-06	1.5803E-06	1.4144E-06
<b>x3new</b>	-4.6620E-10	-4.6065E-10	-5.0228E-10	-4.4955E-10
<b>x4new</b>	7.4827E-14	7.3936E-14	8.0617E-14	7.2155E-14

*Tabelle WP1.5 wie Tabelle WP1.4 mit den endgültigen Korrekturen.*

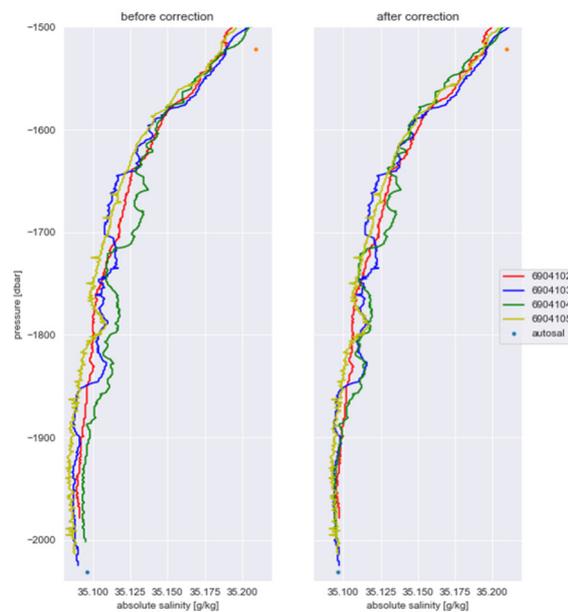


Abbildung WP1.7: Vergleich der ersten Salzgehaltprofile der RBR Floats vor (links) und nach (rechts) der Korrektur mit den Koeffizienten aus Tabelle WP1.5. Gezeigt sind nur die untern 500 m zusammen mit den Vergleichsproben aus der Rosette (blauer und orangener Punkt).

Eine Bewertung der Langzeitstabilität der Salzgehaltsdaten von Argo Floats und notwendiger Korrekturen wird im Argo Programm mittels eines Software Pakets (OWC, Cabanes et al. 2016; Owens und Wong, 2009) durch Vergleich zu bereitgestellten Klimatologien durchgeführt. Dabei werden zu jedem Float-Profil in einer vorgegebenen zeitlichen und räumlichen Entfernung alle verfügbaren Referenzdaten ausgewählt und Abweichungen zwischen Referenzdaten und Floatmessungen in Form von Zeitreihen dargestellt. Die Salzgehaltszeitreihen der Floats mit RBR CTD wurden sowohl mit ihren ursprünglichen Kalibrierkoeffizienten (Tab. WP1.3) als auch mit der finalen Form der Koeffizienten (Tab.WP1.5) analysiert, ebenso wie die Zeitreihen der restlichen 5 Floats aus dem Schwarm mit SBE CTD. Für die Floats mit SBE CTD wurden die Rohdaten des Salzgehalts analysiert (PSAL), für die Floats mit RBR CTD wurden die notwendigen Korrekturen der Leitfähigkeitsmessungen nach Herstellervorgaben aus den Tab.WP1.3, WP1.5 erstellt.

In Tabelle WP1.6 ist anhand der Ergebnisse der Qualitätskontrollen für die ersten 40 Zyklen mit der OWC Software zu sehen, dass alle Floats konsistent niedrigere Salzgehalte als die Klimatologie zeigen und daher eine Korrektur in der Größenordnung von etwa +0,02 benötigen würden, um mit der Klimatologie konform zu sein. Dieser Offset resultiert aber aus der Auslegung der Floats in einem salzarmen Wirbel und stellt keine Fehl-Kalibrierung der Sensoren dar. Untereinander gibt es jedoch leichte Unterschiede in der Größenordnung des Offsets. Nach der ersten Korrektur lagen die aus der DMQC vorgeschlagenen Offsets für die RBR Floats noch unter denen der SBE Floats. Mit der endgültigen RBR Korrektur lagen alle Offsets näher beieinander. Innerhalb der ersten 40 Zyklen konnte bei keinem der Geräte eine signifikante Drift der Korrekturwerte festgestellt werden.

Float WMO	CTD Typ	$\Delta S$ in DMQC mit Original Koeffizienten	$\Delta S$ in DMQC mit individuellen Koeffizienten aus Tab.4	$\Delta S$ in DMQC mit individuellen Koeffizienten aus Tab.5
6904096	SBE41CP	+0.0262	n.a	n.a
6904097	SBE41CP	+0.0270	n.a	n.a
6904098	SBE41CP	+0.0221	n.a	n.a
6904099	SBE41CP	+0.0182	n.a	n.a
6904100	SBE41CP	+0.0258	n.a	n.a
6904101	RBR	-----	-----	-----
6904102	RBR	+0.0251	+0.0229	+0.0192
6904103	RBR	+0.0302	+ 0.0212	+0.0206
6904104	RBR	+0.0254	+ 0.0318!	+0.0226
6904105	RBR	0.0150 + 0.0255 (mean)	+ 0.0097	+0.0120

*Tabelle WP1.6: DMQC Offset je Gerät ohne, mit der ersten sowie nach finalen Korrektur der RBR Daten. Mittelwerte der Abweichung  $\Delta S$  (Referenz-Float) sind über die ersten 40 Zyklen berechnet und die OWC Läufe wurden mit den Referenzdaten Stand 2021 durchgeführt.*

Abbildung WP1.8 zeigt den zeitlichen Verlauf der Salzgehaltsmessungen aller Floats bis zum Zyklus 40 im Vergleich. Dazu wurden die Daten der Vertikalprofile auf gleiche Theta Niveaus interpoliert. Die Vergleiche auf Temperaturflächen anstatt der sonst üblichen Isopyknen ist notwendig, da die Rohdaten des Salzgehalts nicht als gesichert gelten kann und für die Berechnung der Dichte daher nicht zur Verfügung steht. Für den Vergleich wurden unter anderem Flächen bei einer potentiellen Temperatur von 4°C gewählt, da diese Temperatur unterhalb des Mittelmeeraustroms in größeren Tiefen der Profile zu finden ist und somit geringere räumliche und zeitliche Variabilität zeigt. Für den hier dargestellten Zeitbereich war diese Temperaturfläche in Tiefen von 1600 dbar bis 1800 dbar zu finden. In Abbildung WP1.8 ist zu sehen, dass nach der Kalibration die Floatdaten zu Beginn in einem Streubereich von und innerhalb der von Argo angestrebten Genauigkeit in einem Streubereich von  $\pm 0.005$  liegen. Im Verlauf der Floatausbreitung wird die Streuung größer, es ist aber kein größerer systematischer Unterschied zwischen den Herstellern zu erkennen. In der Abbildung ist auch zu erkennen, dass die Floats nach einer Erhöhung der Mess-Frequenz nach Zyklus 30 nicht mehr so eng im Wirbel verbleiben und weiter auseinandertreiben. Bis zu diesem Zeitpunkt zeigt keines der Geräte Drift im Salzgehalt.

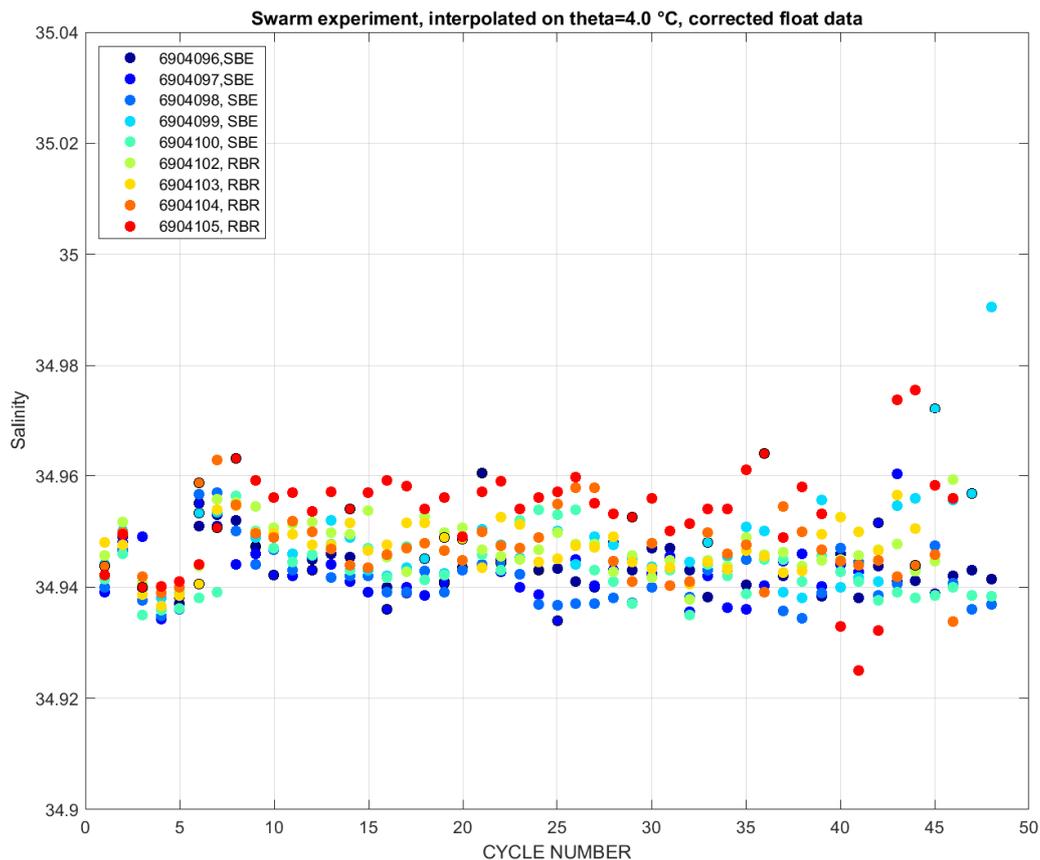


Abbildung WP1.8: Salzgehalt der Schwarmfloats (RBR Floats mit Korrektur nach Tab. WP1.5) auf Flächen von 4°C potentieller Temperatur für die ersten 47 Zyklen.

#### AP5 Regelmäßige Qualitätskontrolle der Daten und Abgabe von qualitätskontrollierten Daten an die Datenzentren

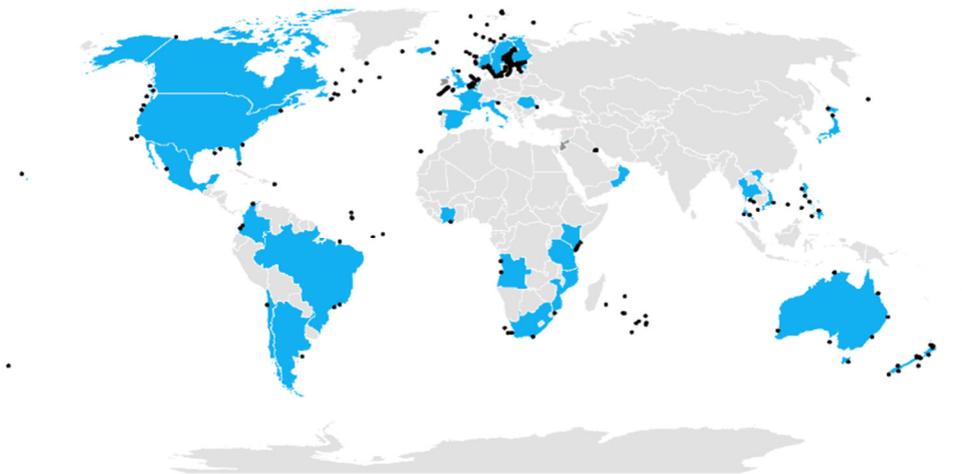
Die Daten aller Floats des Projekts werden kontinuierlich in Echtzeit am Argo Datenzentrum Coriolis erstellt und sind innerhalb von 24 Stunden verfügbar unter ihrer WMO Nummer verfügbar (<ftp://ftp.ifremer.fr/ifremer/argo>). Während des Projekts wurden die TS Daten aller 20 Dargo2025 Floats kontinuierlich überwacht und intern Läufe mit der OWC Software durchgeführt. Zum Teil wurden auch schon qualitätsgeprüfte TS Daten in D-files abgegeben, wenn die Zeitreihen entsprechend geringe Variabilität zeigen. Die Schwarmfloats befinden sich noch im Einfluss des salzarmen Wirbels mit entsprechenden Abweichungen zur Hintergrund Hydrographie und werden nötigenfalls angepasst, sobald sie sich weiter im Atlantik ausgebreitet haben und die Bearbeitungsregeln für die RBR Floats durch das ADMT finalisiert sind. Die Floats in der Ostsee werden ihre Korrekturen ebenfalls erst erhalten, wenn das ADMT den entsprechenden Qualitätskontrollen für die Ostsee zugestimmt hat. Alle Floats werden über das Projektende hinaus bis zu ihrem Lebensende vom BSH betreut.

## AP2 Zusammenarbeit mit dem IOC

Das IOC der UNESCO erhielt aus den Projektmitteln einen Beitrag, um die Aktivitäten zur Unterstützung der Mitgliedstaaten in Bezug auf die Versauerung der Ozeane aufrechtzuerhalten und weiter auszubauen. Die betraf insbesondere Maßnahmen im Zusammenhang mit dem Globalen Ozeanversauerungs-Beobachtungsnetz (GOA-ON) und der Methodik zur Erstellung des Indikators für SDG 14.3.1. Damit konnte das IOC seit 2020, trotz der beispiellosen Herausforderungen durch die Corona Pandemie für die Umsetzung geplanter Aktionen, eine Vielzahl von Aktivitäten durchführen. Es wurden neue Partnerschaften, neue Kommunikations- und Verbreitungswege entwickelt und genutzt, um die angestrebten Ergebnisse für den Zeitraum 2020-2021 zu erreichen. Diese sind im folgenden in den Punkten a) bis i) aufgeführt.

### a) Datenerhebung für den SDG Indikator 14.3.1 (Ozeanversauerung)

Das IOC hat in seiner Rolle als Aufsichtsbehörde für den SDG-Indikator 14.3.1 seit 2019 Daten zur Ozeanversauerung von den Mitgliedstaaten gesammelt und Mitgliedstaaten und Forscher aufgefordert, relevante Daten für den Indikator zu übermitteln. Darüber hinaus hat das Sekretariat eine Reihe von Webinaren über den Prozess der Dateneinreichung abgehalten. Alle eingegangenen Datensätze (Abb. WP1.9) wurden analysiert, zusammengestellt und die Daten an die Vereinten Nationen für den Bericht über die Ziele für nachhaltige Entwicklung und den Bericht des UN-Generalsekretärs übermittelt. Die Versauerung der Ozeane wurde im SDG-Bericht 2020 (<https://unstats.un.org/sdgs/report/2020/goal-14/>) an prominenter Stelle erwähnt. Die Zahl der Länder, die Datensätze für den SDG-Indikator 14.3.1 einreichen, ist von 8 Ländern im Jahr 2020 auf 36 im Jahr 2022 gestiegen. Die Zahl der Stationen, für die pH-Daten gemeldet wurden, stieg auf 308 im Jahr 2022 (178 Stationen im Jahr 2021).



*Abbildung WP1.9: Kartendarstellung der Messstellen für die Oberflächenkarbonatchemie des Ozeans, die für die Berichterstattung über die Ozeanversauerung 14.3.1 erhalten wurden. Die schwarzen Punkte stellen die Standorte der Probenahmestationen dar, an denen Daten gesammelt wurden. Blau - Länder, deren Daten in Übereinstimmung mit der SDG 14.3.1 Indikator-Methodik gemeldet wurden; dunkelgrau - Länder, die Beobachtungsdaten zur Ozeanversauerung melden, die nicht in Übereinstimmung mit der SDG 14.3.1 Indikator-Methodik erhoben wurden.*

#### b) IOC SDG 14.3.1 Datenportal

Gemeinsam mit dem Internationalen Ozeanographischen Daten- und Informationsaustauschprogramm (IODE) entwickelte das IOC ein Datenportal für die Einreichung, Sammlung, Validierung, Speicherung und gemeinsame Nutzung von Daten und Metadaten zur Ozeanversauerung (<https://oa.iode.org/>). Das Online-Tool enthält sowohl Hintergrund Informationen zur Indikator-Methodik für SDG 14.3.1 als auch Daten- und Metadaten-Vorlagen. Die Dateneinreicher können zwischen verschiedenen Lizenzen für die gemeinsame Nutzung ihrer Datensätze wählen, die dann durchsucht und heruntergeladen werden können.

#### c) IOC SDG 14.3.1 Verbundsystem für Daten

Das IOC-Sekretariat entwickelt zusammen mit PML Applications und IODE ein Datensystem, das relevante nationale und internationale Datenbanken und Speicher für Meereskohlenstoff miteinander verbindet und den Datenaustausch zwischen ihnen ermöglicht. Es wird erwartet, dass dieses System die Einreichung von Daten durch die Datenautoren erleichtern wird, da es die Notwendigkeit beseitigt, Datensätze für die Einreichung in mehrere Datenbanken umzuformatieren. Ein ERDDAP-Server wurde eingerichtet und die ersten Datensätze von SOCAT und ICOS wurden dem Server hinzugefügt.

#### d) Aktivitäten des Globalen Netzwerks zur Beobachtung der Ozeanversauerung (GOA-ON)

Das IOC unterstützt weiterhin das dezentrale Sekretariat des Globalen Netzwerks zur Beobachtung der Versauerung der Ozeane (GOA-ON). Das Netzwerk zählt jetzt 973 Mitglieder aus 105 Ländern und Gebieten, die in 9 regionalen Zentren organisiert sind. Gemeinsam mit den GOA-ON Ko-Vorsitzenden wird ein interaktives Tool zur Anzeige der SDG 14.3.1-Indikator-Datensätze entwickelt, um Trends bei den Ozeanversauerungsmustern für längerfristige Beobachtungen aufzuzeigen.

#### e) GOA-ON Woche der Ozeanversauerung

Das GOA-ON-Sekretariat organisierte im September 2020 und 2021 zwei Webinar-Veranstaltungen zur Woche der Ozeanversauerung mit Vorträgen von Forschern. Die Veranstaltungen der OA-Woche wurden durch monatliche Webinare ergänzt. Die Aufzeichnungen aller Veranstaltungen und Webinare der OA-Woche sind auf dem GOA-ON YouTube-Kanal (<https://unstats.un.org/sdgs/report/2020/goal-14/>) verfügbar. Das IOC unterstützt auch weiterhin das Team des dezentralen Sekretariats des Globalen Netzwerks zur Beobachtung der Ozeanversauerung.

#### f) Programm der UN-Dekade "Ozeanforschung für nachhaltige Entwicklung" (2021-2030)

Der von GOA-ON geleitete Vorschlag "Ocean Acidification Research for Sustainability - Providing society with the observational and scientific evidence needed to sustainably identify, monitor, mitigate and adapt to ocean acidification; from local to global scales", abgekürzt OARS (<http://goa-on.org/oars/overview.php>), wurde offiziell als Programm der UN-Dekade Ozeanforschung für nachhaltige Entwicklung anerkannt. Das Programm zielt darauf ab systematische Beweise für die Auswirkungen der Ozeanversauerung auf die Nachhaltigkeit der Meeresökosysteme zu liefern, die Kapazitäten für die Ozeanversauerung zu verbessern, die Beobachtung von Veränderungen in der Meereschemie zu verstärken. Zudem wird angestrebt die Kommunikation mit politischen Entscheidungsträgern und Gruppierungen zu verbessern, durch relevante Informationen um die

Ozeanversauerung abzuschwächen und Maßnahmen für die Anpassung zu entwerfen. Dies soll Entwicklung und Bewertung von Strategien zum Ausgleich künftiger Auswirkungen erleichtern.

#### g) IOC und Ozeanversauerung auf der COP26

Das IOC-Sekretariat hat zusammen mit GOA-ON und anderen Partnern zahlreiche Veranstaltungen zum Thema Ozeanversauerung während der COP26 in Glasgow 2021 ausgerichtet, organisiert und daran teilgenommen. Die Ergebnisse und Teilnehmerliste sind im GOA-ON Newsletter für März ([http://goa-on.org/documents/newsletters/GOA-ON\\_newsletter\\_Mar2022.pdf](http://goa-on.org/documents/newsletters/GOA-ON_newsletter_Mar2022.pdf)) veröffentlicht.

#### h) Schulungskurse und Kapazitätsentwicklung

Das IOC-Sekretariat hat mit Unterstützung des Projektbüros der Ocean Teacher Global Academy (OTGA, <https://classroom.oceanteacher.org/>) in Oostende einen Online-Schulungskurs zur Ozeanversauerung auf der OTGA Plattform entwickelt. Ursprünglich war der Kurs als Präsenzveranstaltung gedacht und wurde wegen der Corona als vollständiger Online-Kurs angeboten. Der Kurs umfasst 7 Module mit Vorträgen von Experten auf den Gebieten der Karbonatchemie, Datenmanagement, biologischen und chemischen Beobachtungen bis hin zur Planung von Laborexperimenten. Ein Modul, das vom IOC-Sekretariat unterrichtet wird, befasst sich mit dem SDG-Indikator 14.3.1 und dem Prozess der Datenerfassung, -formatierung und -einreichung für diesen Indikator.

#### i) WMO-Erklärung zum Zustand des Weltklimas - Beitrag zur Ozeanversauerung

Das IOC leistet weiterhin einen Beitrag zum Thema Ozeanversauerung in der jährlichen Erklärung zum Zustand des Weltklimas der Weltorganisation für Meteorologie (WMO). Die IOC-Beiträge basieren auf Daten, die für den SDG 14.3.1-Indikator eingegangen sind, und heben die Bandbreite der im globalen Ozean beobachteten pH-Werte und die Notwendigkeit nachhaltiger Beobachtungen mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung hervor, um Vorhersagen über die Geschwindigkeit und das Ausmaß des Wandels zu ermöglichen, die Variabilität zu verstehen und über Abschwächungs- und Anpassungsstrategien auf den relevanten Ebenen zu informieren.

### Zusammenfassung

Die im WP1 genannten Projektziele in den einzelnen Arbeitspaketen wurden erfolgreich abgearbeitet und die gesammelten Einsichten können in nachfolgenden Projekten (C-Scope) und in den operationellen Betrieb des Argo Programms einfließen.

Die Daten des Schwarmexperiments mit RBRArgo<sup>3</sup> CTDs und SBE41 CTDs haben einen ausgezeichneten Datensatz zur Bewertung der RBRArgo<sup>3</sup> CTDs geliefert, der auch schon in die Schlussfolgerungen der internationalen RBR Arbeitsgruppe eingeflossen ist. Die Vergleiche zwischen Referenzdaten der Schiffs-CTDs, dem autonomen Datenlogger RBRconcerto und den Floatdaten haben übereinstimmend gezeigt, dass die Leitfähigkeitszellen eine individuelle Anpassung ihrer Druckabhängigkeiten brauchen. Alle aktuell produzierten RBRArgo<sup>3</sup> CTDS erhalten eine Kalibrierung im Drucktank. Für die in-situ Anpassung der Daten des Floatschwarms konnte diese Anpassung über die Schiffs-CTD Profile erfolgen und es liegen somit optimierte Koeffizienten vor. Anweisungen zur Prozessierung der RBRArgo<sup>3</sup> Daten

aus dem Projekt und den anderen internationalen Pilotstudien werden im Moment in die Argo Qualitätsmanuals eingearbeitet und dann in die Erstellung der qualitätskontrollierten Daten einfließen. Weitere Anweisungen für dynamische Korrekturen („Thermal inertia“) wurden von der internationalen RBR Arbeitsgruppe erarbeitet und ebenfalls zurzeit implementiert. Die bisher gesammelten Zeitreihen des Floatschwarms zeigen bislang zufriedenstellende Langzeitstabilität, eine abschließende Bewertung dazu lässt sich aber in der Zukunft treffen, wenn die Floats Lebenszeiten von mehr als 2 Jahren erreicht haben. Die gute Qualität der RBRArgo<sup>3</sup> CTDs und die nun vorhandenen Erfahrungen zur Nachbearbeitung der Daten haben zur Empfehlung an die nationalen Argo Programme geführt sich aktiv an der Implementierung des RBRArgo<sup>3</sup> CTDs zu beteiligen und 10% ihrer Floats mit diesem CTD Typ auszustatten für abschließende Test mit einer vergrößerten Datenbasis.

Das IOC hat innerhalb der Projektlaufzeit vielfältige Aktivitäten in Bezug auf den SDG Indikator zur Ozeanversauerung (14.3.1) durchgeführt. Diese dienten der Stärkung und Erweiterung der Teilnahme der Mitgliedstaaten an der Erhebung von Daten und der Abgabe in das zugehörige Datenportal. Der Aufbau von Kapazitäten wurde durch diverse Webinare und Öffentlichkeitsarbeit begleitet. Diese Arbeiten konnten trotz der Beeinträchtigung durch die Pandemie erfolgreich abgearbeitet werden und haben zu einer nachhaltigen Stärkung der Datenerhebung für SDG14.3.1 geführt.

### Voraussichtlicher Nutzen

Zu Beginn des Projektzeitraumes gab es nur einen zugelassenen Hersteller (Sea-Bird Scientific) für die CTD Sensoren der Argo Floats. Einige wenige Floats mit einem RBR CTD waren bereits in der Vergangenheit ausgelegt worden, die Datenbasis war aber zu gering, um die Implementation des RBR CTDs in das Argo Programm voranzutreiben. Mit Pilotprojekten am BSH sowie an anderen internationalen wissenschaftlichen Einrichtungen konnte der Markteinstieg für den weiteren Hersteller RBR verbessert werden und die Diversifikation der Sensoren vorangetrieben werden. Eine höhere Diversität der Sensoren sorgt für eine höhere Qualitätssicherheit bei eventuellen herstellerbedingten Problemen und monopol bedingten Abhängigkeiten. Der Wegfall der Monopolstellung des bisherigen Herstellers SBS kann außerdem die zukünftige Preisgestaltung positiv beeinflussen. Die in diesem Projekt erworbenen Floats liefern auch nach Projektende weiterhin Daten und werden weiterhin vom BSH qualitätsbetreut.

Im Verlaufe des Vorhabens wurde regelmäßig Kontakt zu dem Hersteller etabliert. Dieser ausgebaute enge Kontakt kann für weitere Zusammenarbeiten und Weiterentwicklung der Geräte genutzt werden.

Die gewonnenen Daten aus der Auslegung bieten eine einzigartige Möglichkeit die Floatdispersion in einem Wirbel wissenschaftlich auszuwerten. Während des nationalen Argo User Meetings im Juni 2022, wurden die Daten vorgestellt und die Möglichkeit zur Kooperation in der Auswertung ausgelotet.

Mit der Teilnahme an Treffen der G7 im Rahmen der FSOI (Future of the Seas and Oceans) Initiative konnte DArgo2025 international eine gute Sichtbarkeit erreichen. Ebenso wurde beim Argo Steering Teams (AST) und dem Data Management Teams (ADMT) und um Rahmen des EU-geförderten Euro-Argo RISE Projekts über die Erkenntnisse aus DArgo2025 berichtet.

Auf nationaler Ebene wurde die Implementation der OneArgo Strategie durch die Ergebnisse aus dem DARGO2025 Verbund nachhaltig gestärkt. In den Haushaltsberatungen 2022/2023 wurde eine

kontinuierliche Aufstockung des Argo Budgets durch das BMDV von 2023-2026 beschlossen und Mittel für den Kauf von BGC-Floats und Deep Floats bereitgestellt.

#### Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt

Während des Vorhabens erschien eine Veröffentlichung zur Genauigkeits- und Langzeitstabilitätsbewertung der induktiven Leitfähigkeitszellenmessungen an RBR Floats (*Nezlin, et al., 2020*). Innerhalb der Studie wurden die Daten von vier zu dem Zeitpunkt verfügbaren RBR Floats analysiert und analog zur Argo delayed-mode quality control (DMQC) mit klimatologischen Referenzdaten verglichen. Innerhalb dieses kleinen Ensembles wurde gute Langzeitstabilität des Salzgehaltes festgestellt, nur in einem Gerät wurde ein Offset außerhalb des von Argo vorgegebenen Genauigkeitsrahmen gefunden. Diese Abweichungen wurden jedoch eher auf die hohe Variabilität in dem Einsatzgebiet zurückgeführt, als auf tatsächliche fehlerhafte Messungen des Sensors. Die Studie kommt zu dem Schluss, dass die induktive RBR-Zelle eine praktikable Option für Salzgehaltmessungen im Rahmen des Argo-Programms darstellt. In EU-Projekt EARise wurden in zwei Arbeitspaketen ebenfalls Untersuchungen zum Status der RBR CTDs durchgeführt. Ein Bericht im WP2 (<https://www.euro-argo.eu/EU-Projects/Euro-Argo-RISE-2019-2022/Deliverables>) über die technische Integration des RBR CTDS (Siiriä et al. 2020) auf Arvor Floats wurde während der Projektzeit vorgelegt, während der Bericht über die Analyse der Feldexperimente erst Ende 2022 ansteht (Siiriä et al. 2022). In dem Feldexperiment wurde im Dezember 2020 ein Float ausgelegt, das mit drei verschiedenen CTD-Sensoren ausgestattet wurde, um einen direkten Vergleich herzustellen. Hierbei handelte es sich um zwei verschiedene Sea-Bird Sensoren (SBE61, SBE41) und einen RBR Sensor (RBRArgo<sup>3</sup>). Diese Daten werden zurzeit noch ausgewertet.

Im Rahmen der internationalen RBR Arbeitsgruppe (RBR Task Team) wurden die gesammelten Daten aller aktuellen Floats mit RBR CTD ausgewertet, und Korrekturmethode für die statischen und dynamischen Fehler erarbeitet. Hierzu ist eine Veröffentlichung im JTECH Journal in Bearbeitung von Mathieu Dever et. al (2022). Darauf basierend wurden Empfehlungen für die Nutzung und Kennzeichnung der Messdaten von RBR bestückten Argo-Floats im Argo Datenstrom herausgegeben. Ein wichtiger Bestandteil dieser neuen Empfehlungen ist die Kennzeichnung der RBR Messdaten vergleichbar zu SBE Daten als qualitativ gut, während sie bisher als schlechte bzw. nicht qualitätsgeprüfte Daten gekennzeichnet wurden.

## WP2: Verbesserte Analysen und Qualitätssicherung für optische Sensoren auf BGC-Argo Floats

**ICBM Förderkennzeichen: 03F0857B**

**Prof. Dr. Oliver Zielinski, B.Sc. Hendrik Bünger, M.Sc. Ahlem Jemai, M.Sc. Rohan Henkel, M.Sc. Daniela Voß**

Optische Messverfahren stellen ein wesentliches Element moderner autonomer Beobachtungsmethoden dar, so auch im internationalen Argo-Programm. Neben den Kernparametern Temperatur, Leitfähigkeit und Druck (auch als Core-Argo bezeichnet) haben sich radiometrische, photometrische und fluorometrische Sensoren etabliert, die der Erfassung biogeochemischer Zustandsgrößen dienen (als BGC-Argo bezeichnet). Ein Ziel dieses Vorhabens ist es, diese bestehenden Messverfahren auf BGC-Argo Floats in einer kombinierten Analyse der unterschiedlichen bio-optischen Sensoren zu bewerten und erweiternde qualitätssichernde Mechanismen zu entwickeln. Hierdurch werden neue Möglichkeiten zur Erfassung von multi- und hyperspektralen radiometrischen sowie fluorometrischen und Rückstreu-Daten geliefert, welche insbesondere die Messung von Algen sowie von suspendiertem und gelöstem Material ermöglichen. Zusätzlich bietet der Einsatz dieser Kombination an Sensoren die Option weitere Parameter abzuleiten (z.B. funktionale Phytoplanktongruppen oder die chemische Zusammensetzung des gelösten organischen Materials) und statistische Vergleiche zwischen allen Parametern auszuführen, welche die Grundlagen für die Entwicklung von neuen Qualitäts- und Datenmanagementverfahren liefern. Weitere Einsätze dieser Floats in der Ostsee (sehr hohe biogeochemische Gradienten und Dynamik) und dem Nordatlantik (insbesondere im subpolaren Bereich) werden die räumliche Abdeckung dieser Regionen komplettieren, was direkt zu den Zielen des Argo Programms beiträgt. Gleichzeitig werden neue Märkte für Innovationen aus Deutschland eröffnet und die Sichtbarkeit des deutschen Argo im internationalen BGC-Argo Programm erhöht.

### Ablauf

Die im Rahmen des Jahres 2020 für das Projekt umgesetzten Tätigkeiten umfassen die Arbeiten in „AP1: Bestellungen“ und „AP2: Integrationsarbeiten und SOPs“. Insbesondere AP1 wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet, zusammen mit den hiermit verbundenen Anforderungen an die Ausstattung der BGC-Argo Floats und den Umfang des bio-optischen Kalibrier- und Qualitätssicherungsplatzes. Dazu gehörte die korrekte Auswahl der Float Sensorik mit RAMSES und OCR Radiometern, um die hyperspektralen RAMSES Radiometer zusammen mit dem multispektralen OCR Radiometer in ausgewählten Gebieten ausbringen zu können. Für den bio-optischen Kalibrier- und Qualitätssicherungsplatz sind genauere Anforderungen erstellt worden, welche die Abdeckung der zu kalibrierenden Sensoren auf APEX Floats und deren Umfang betrifft. Das erste Arbeitspaket wurde mit der Bestellung der sechs BGC-Argo Floats vier RAMSES Radiometer und zwei Satlantic OCR 4-Kanal Radiometer), den nachträglich bestellten TriOS Sensoren RAMSES und OPUS sowie dem Baubeginn des bio-optischen Kalibrierplatzes erfolgreich in 2020 durchgeführt. In AP2 konnten die 6 BGC-Argo Floats zu Beginn 2021 geliefert werden und die Organisation zu den Auslegungsgebieten wurde aufgenommen.

Die durchgeführten Tätigkeiten in 2021 umfassen den Abschluss von „AP2: Integrationsarbeiten und SOPs“, „AP3: Aufbau einer Qualitätssicherung optischer BGC-Sensoren“, „AP4: Aus- und Einbringen

von BGC-Argo Floats“ und dem „AP5: Regelmäßige Kontrolle der Daten und Abgabe von qualitätskontrollierten Daten an die Datenzentren“. Für die in AP2 beschriebene Planung der Auslegungsgebiete konnten trotz gegebenen Einschränkungen und Verschiebungen durch die Corona Pandemie geeignete Fahrten in den jeweiligen Gebieten (Ostsee und Labradorsee) in Zusammenarbeit mit BSH und IOW gefunden werden. Die in AP2 genannte Fertigstellung des bio-optischen Kalibrierplatzes konnte nicht planmäßig abgeschlossen werden, da sich durch die Corona Pandemie längere Lieferverzögerungen ergeben haben und neue Anforderungen an ein Arbeitsschutz-konzept (AQC) für die Kalibrierlampe entstanden sind. Das AQC-Projekt wurde dementsprechend am DFKI ohne Mehrkosten verlängert, um die nötigen Bauteile zu erhalten und die neuen Anforderungen im weitreichenden Umfang bearbeiten zu können. Eine Fertigstellung des bio-optischen Kalibrier- und Qualitätssicherungsplatzes ist in 2022 geplant. Die in AP3 beschriebenen Arbeiten sind zum Teil mit der Fertigstellung des Kalibrierplatzes verbunden, welche die genauere Überprüfung der Float-Sensorik ermöglichen soll, und werden im kompletten Umfang nach Eingang des Kalibrierplatzes durchgeführt. Für die weiteren Arbeiten aus AP3 wurde mit dem Aufbau der Qualitätssicherung von bio-optischen Sensoren, speziell den Fluorometer und Radiometer Daten, begonnen. Dazu gehören erste Qualitätskontrollen von gesammelten Daten der bereits ausgelegten Floats, welche genauer auf „Drift“ und „Peaks“ untersucht worden sind. Während der in AP4 genannten Abstimmung der Auslegungsgebiete konnten genaue Zeiträume und Fahrten für die Auslegung von fünf der sechs im Projekt beschafften BGC-Argo Floats gefunden werden. Die ersten Auslegungen wurden in Zusammenarbeit mit dem IOW während der Monitoringfahrt EMB261 in der Ostsee im 1. Quartal 2021 durchgeführt und die zweite während MSM102 zusammen mit dem BSH in der Labradorsee. Zusätzlich konnten mehrere BGC-Argo Floats geborgen werden, was einen direkten Beitrag zur Nachhaltigkeit schafft und den deutschen Beitrag in Argo durch mehrfache Ein- und Ausbringungen, besonders in der Ostsee, weiter stärkt. Der Beginn einer Qualitätssicherung aus AP3 wurden in AP5 weiter ausgebaut und erste Methoden zur Überprüfung der hyperspektralen Radiometer Daten wurden weiterentwickelt. Außerdem wurden erste Erkenntnisse an die Datenzentren weitergeleitet, mit Fokus auf radiometrische und fluorometrische Messungen und deren Qualitätskontrolle. Der Meilenstein M3 konnte nur teilweise erfüllt werden, es konnten bereits qualitätsüberprüfte Daten weitergegeben werden, jedoch sind noch weitere Arbeiten zu Eignungsdarstellung der Qualitätssicherungsverfahren nötig, darunter die finale Einbindung von Methoden für die hyperspektralen Messungen in den Datenstrom.

Des Weiteren wurde in diesem Zeitraum damit begonnen Kontakte und Partnerschaften mit bestehenden Float Anwendern in Deutschland und dem internationalen Umfeld weiter zu etablieren um einen wissenschaftlichen Austausch zu forcieren sowie die allgemeine Wahrnehmung des deutschen Argo Programms in der Ostsee zu stärken. Hierzu wurden für das Jahr 2021 eine Reihe von Meetings mit Anwendern am BSH, Hamburg, dem Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW) und dem Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel (GEOMAR) durchgeführt.

#### AP1: Bestellung

Zu Projektbeginn wurde die Auswahl und Beschaffung der technischen Infrastruktur für eine erfolgreiche Umsetzung der Projektziele getätigt. Hierfür wurden insgesamt sechs BGC-Argo Floats bei Teledyne über Bornhöft bestellt, welche mit einer AANDERAA Optode, dem Wet-Labs FLBBCD und einem Radiometer ausgestattet sind. Hiervon sind vier Radiometer die vom ICBM zur Integration

gestellten RAMSES ACC UV/VIS Radiometer und zwei OCR-504 4-Kanal Radiometer von Satlantic. Für die Floats wurde den Auslegungsplanungen entsprechende Zielgebiete gewählt und Ballast sowie Mission Parameter an diese Zielgebiete angepasst. Von den sechs Floats sind drei Floats für die Ostsee tariert und die restlichen drei für die Labradorsee, wo in Absprache mit dem BSH eine Auslegung im 3. Quartal 2021 während der MSM102 erfolgt ist. Der bio-optische Kalibrierplatz wurde speziell für die Arbeit mit APEX Floats konstruiert und beinhaltet einer Kalibrierstation für die RAMSES Radiometer von TriOS sowie ein Testbecken für das WetLabs FLBB Fluorometer. Der gesamte Aufbau wurde über die Firma Bornhöft zum Bau beim DFKI in Oldenburg in Auftrag gegeben. Durch geringere Ausgaben für die Bestellung der Floats konnten zusätzliche Sensoren bei TriOS Mess- und Datentechnik bestellt werden, welche zwei OPUS Spektralphotometer zur Nitrat Messung und drei RAMSES ACC VIS hyperspektral Radiometer umfasst, diese sollen als Referenz dienen und auf Floats und anderen Plattformen zum Einsatz kommen. Zu Beginn 2021 wurde außerdem ein Referenz ECO Triplet FLBB Sensor für den Einbau in die Kalibrierstation im Projekt bestellt.

Die Rechnungserstellung ist bei allen Bestellungen erfolgt und die Anlieferung in AP2 zum Großteil umgesetzt.

WMO-ID	Floattyp und Sensorbestückung	Auslegeposition		Auslegedatum
		Länge	Breite	
7900585	APEX O <sub>2</sub> , Radiometer (OCR-504), Fluorometer, Backscatter	50.44	-38.77	29.07.2021
7900588	APEX O <sub>2</sub> , Radiometer (RAMSES), Fluorometer, Backscatter	50.44	-38.77	29.07.2021
7900589	APEX O <sub>2</sub> , Radiometer (RAMSES), Fluorometer, Backscatter	57.05	-50.32	15.08.2021
7900586	APEX O <sub>2</sub> , Radiometer (RAMSES), Fluorometer, Backscatter	57.32	20.06	25.03.2021
7900587	APEX O <sub>2</sub> , Radiometer (RAMSES), Fluorometer, Backscatter	57.30	20.19	25.03.2021
7900584	APEX O <sub>2</sub> , Radiometer (OCR-504), Fluorometer, Backscatter	-----	-----	-----
7900579*	APEX O <sub>2</sub> , Radiometer (OCR-504), Fluorometer, Backscatter	57.32	20.05	25.03.2021
7900580*	APEX O <sub>2</sub> , Radiometer (OCR-504), Fluorometer, Backscatter	57.30	20.19	25.03.2021

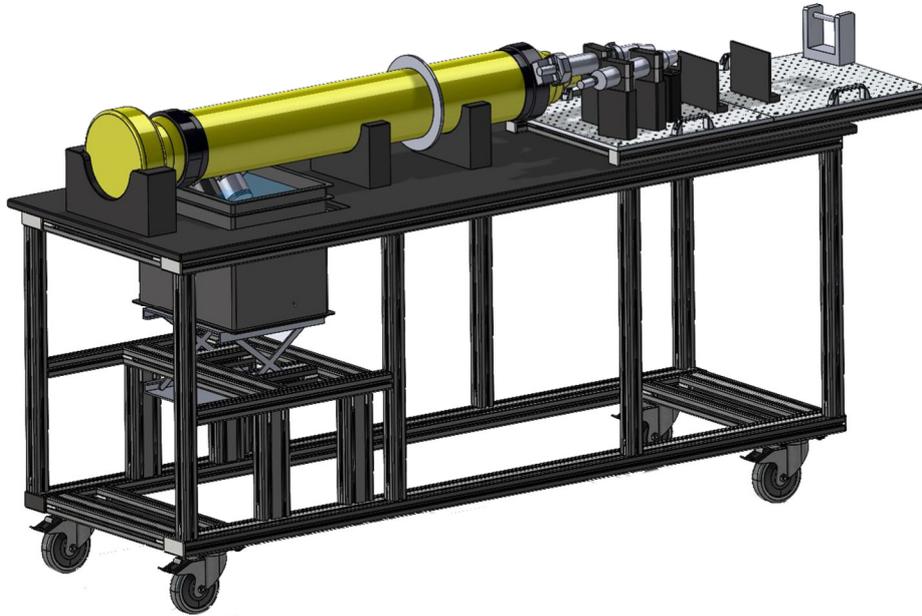
Tabelle WP2.1: vom ICBM für DArgo2025 beschaffte Floats mit Auslegepositionen und Datum. Die mit \* gekennzeichneten Floats stammen aus dem Fundus des ICBM (BGC-Argo) und wurden dem Projekt beigesteuert.

## AP2: Integrationsarbeiten und SOP

Die sechs bestellten BGC-Argo Floats sind im Dezember 2020 am ICBM in Wilhelmshaven geliefert und eingehend gesichtet worden. Mit der Verzögerung beim Kalibrierplatz wurde hiermit der Meilenstein M1 zum größten Teil erfolgreich abgeschlossen.

Für den bio-optischen Kalibrier- und Qualitätssicherungsplatz (AQC: Adaptive Quality Control) wurde zusammen mit dem DFKI mit der Planung begonnen. Neben einer geeigneten Ablage für ein auf der Seite liegendes APEX BGC-Argo Float soll das AQC über eine Ausstattung zur Kalibrierung des kopfmontierten RAMSES Radiometers verfügen sowie ein Tauchbecken für das unten am Float sitzende FLBB Fluorometer, welches mit dem zusätzlich bestellten Referenz FLBB Fluorometer im

Wasserbecken verwendet wird. Zur Kalibrierung des RAMSES Radiometers wird ein Radiometer gleicher Ausführung zur Referenzierung und eine Kalibrierlampe verwendet, auf beide Radiometer gerichtet sind.



*Abbildung WP2.1: Vom DFKI erstellter Entwurf für den bio-optischen Kalibrier- und Qualitätssicherungsplatz für BGC-Argo Floats*

In dem Wasserbecken können mithilfe eines Magnetrührers unterschiedliche Wassermassen gemischt werden um die drei vom FLBB gemessenen Parameter (Backscatter, Chl-a, CDOM) zu kontrollieren. Für das AQC wurde ein Entwurf vom DFKI entwickelt (siehe Abb. WP2.1), welcher alle Anforderungen zur Überprüfung und Kalibrierung der Sensoren erfüllt. Durch die hohe Anforderung an Qualität wurde eine spezielle 1000W Halogen-Kalibrierlampe ausgewählt, welche ein festes Spektrum besitzt mit dem sich die Qualität der Radiometer bestimmen lässt und so die Kalibrierung ermöglicht. Durch die hohe Leistung der Lampe und einem breiten Spektrum von 250 bis 2500 nm muss ein zusätzliches Konzept zum Arbeitsschutz entwickelt werden, welches die „STOP“-Regeln verfolgt. Da eine Substitution nicht möglich ist wurde sich vom DFKI auf Methoden zu technischen, organisatorischen und persönlichen Schutzmaßnahmen fokussiert. Diese zusätzlichen Leistungen zusammen mit durch die Corona Pandemie ausgelösten Verzögerungen bei Lieferketten hatten eine Verlängerung des AQC-Projektes am DFKI zu Folge, sodass eine Fertigstellung erst in 2022 erfolgen wird und damit der Meilenstein M2 nicht während der Projektlaufzeit abgeschlossen werden konnte.

Für die Auslegung der 6 BGC-Argo Floats wurde zusammen mit den Projektpartnern ein erster Plan erstellt, bei dem 3 Floats in der Labradorsee zusammen mit dem BSH auf der Fahrt MSM102 ausgelegt werden sollen und 4 weitere (1 Zusätzliches Float aus einem vorangehenden Projekt) im März 2021 in der Ostsee in enger Zusammenarbeit mit dem IOW während einer Monitoring Fahrt. Hier wurde sich darauf fokussiert, ein passendes Gebiet für die Floats in der Flachen Ostsee zu finden und nach Betrachtung aller Möglichkeiten wurde sich dazu entschieden, die Floats im Gotlandbecken der Ostsee auszulegen. Im Bereich des Gotland Beckens, welche eines der tieferen Gebiete der Ostsee ist, ergeben

sich für die speziell tarierten Floats optimale Bedingungen, da die voreingestellte Tauchtiefe von 70 m bis 80 m hier problemlos erreicht werden kann.

#### AP3: Aufbau einer Qualitätssicherung

Durch die in AP2 beschriebenen Verzögerungen in der Fertigstellung vom bio-optischen Kalibrier- und Qualitätssicherungsplatzes konnten eine genaue Überprüfung der Float Sensorik noch nicht durchgeführt werden. Für den Aufbau einer Qualitätssicherung für die bio-optischen Sensoren wurde mit der Überprüfung von gesammelten Daten von aktiven Floats begonnen, hierzu zählt die erste Kontrolle zur allgemeinen Qualität von Datensätzen, dies umfasst die Identifizierung von „Drift“ und „Peaks“ welche über mehrere Messungen vom Float sichtbar werden. Diese Kontrolle kann mit Fertigstellung des Kalibrierplatzes und unter Verwendung von geborgenen BGC-Floats genauer bewertet und ausgebaut werden.

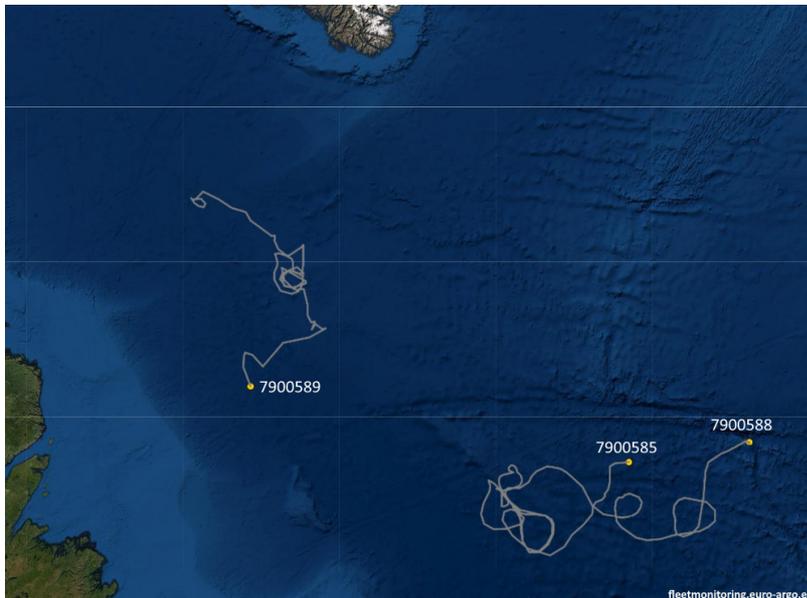
#### AP4: Aus-und Einbringen von BGC Floats

Der in AP2 ausgearbeitete Plan für die Auslegung von fünf BGC-Argo Floats wurde erfolgreich in AP4 ausgeführt. Die erste Auslegung fand während der Monitoring Fahrt EMB261 des Leibniz-Instituts für Ostseeforschung Warnemünde (IOW) im Gotland Becken der Ostsee statt (Abb. WP2.2). Hierfür sind jeweils zwei RAMSES zusammen mit zwei OCR BGC-Floats (aus einem vorangehenden Projekt) in Paaren ausgelegt worden, um während der anfänglichen Zeit, in der die Floats dicht beieinander treiben, die Möglichkeit zu haben beide Sensoren zu vergleichen. Zusätzlich wurde für den Großteil der Float-Lebenszeit ein Zyklus von 2 Tagen gewählt, welcher es ermöglicht Daten in besonders hoher zeitlicher Auflösung zu sammeln und auszuwerten.



Abbildung WP2.2: Ausgelegtes RAMSES und OCR Float-Paar. Foto: Michael Naumann, IOW

Die zweite Auslegung im Projekt erfolgte während der Maria S. Merian Fahrt MSM102 in der Labradorsee (Abb. WP2.3), bei welcher drei BGC-Argo Floats (zwei RAMSES und ein OCR) zusammen mit einem OCR BGC-Float vom BSH auch jeweils in Paaren ausgelegt wurden. Hier wurde der gleiche Zyklus von 2 Tagen für die ersten Monate gewählt und später auf 5 Tage erhöht, um die Lebenszeit der Float zu verbessern.



*Abbildung WP2.3: Im Projekt ausgelegte BGC-Floats in der Labradorsee mit Trajektorie. Benennung der Floats mit zugehöriger WMO Nummer*



*Abbildung WP2.4: Im Projekt ausgelegte BGC-Argo Floats in der Ostsee mit Trajektorie und zugehöriger WMO Nummer*

Als Beitrag für einen Nachhaltigen Einsatz von Argo Floats konnte bereits in der Ostsee ein RAMSES und OCR Paar geborgen werden. Dies erfolgte in Zusammenarbeit mit der Taltech Universität Estland, welche ein RAMSES Float vor der Küste Estlands bergen konnten und der Voice of the Ocean Foundation, die ein OCR Float aus einem vorangehenden Projekt nahe Gotland eingebracht haben (Abb. WP2.4-WP2.6). Beide Floats wurden im April 2022 nach einem erfolgreichen Einsatz und etwa 165 gesammelten Zyklen geborgen, was die Möglichkeit eröffnet die Floats nach Wartung und Kalibrierung wieder für einen Einsatz in der Ostsee zu verwenden.

Als weiteren Beitrag zur Nachhaltigkeit wurde im Projekt die Wartung von drei BGC-Floats über Bornhöft in Auftrag gegeben. Dies konnte durch eine Umwidmung von im Projekt ungenutzten Mitteln, teils durch die Corona Pandemie bedingt, umgesetzt werden und bietet so die Möglichkeit erste Erfahrungen für einen erfolgreichen Aus- und Einbringzyklus von BGC-Floats zu sammeln. Die Wartung wird über Bornhöft organisiert und bei Teledyne umgesetzt, welche einen Batteriewechsel, Justierungen und ausgewählte Sensorkalibrierungen durchführen. Nach dem Rücktransport der gewarteten Floats können die restlichen Sensoren mit dem bio-optischen Kalibrierplatz kalibriert werden und im Anschluss bereit für eine neue Auslegung.



Abbildung WP2.5: Kurz vor der Bergung im Wasser treibendes BGC-Float Fotos: Aleksandra Mazur, Voice of the Ocean Foundation



Abbildung WP2.6: Kurz nach der Bergung auf dem Boot gesichert BGC Float. Foto: Aleksandra Mazur, Voice of the Ocean Foundation

#### AP5: regelmäßige Qualitätskontrollen der Daten

Erste Schritte für den Aufbau einer regelmäßigen Qualitätskontrolle von bio-optischen Daten auf BGC-Argo Floats wurde im Projektzeitraum durchgeführt. Hierfür wurden Erkenntnisse aus dem vorangehenden Projekt „SpectralArgo-N, 03F0825A“ verwendet, um von BGC-Floats gesammelte, primär hyperspektrale, Daten zu kontrollieren und Methoden zu entwickeln, welche eine auf lange Zeitskalen durchführbare Qualitätsprüfung zulässt. Begonnen wurde dabei auch mit der Implementation von regelmäßigen Dunkelprofilen auf BGC-Floats mit Radiometern, als Vergleichsprofile ohne Lichteinfall (Abb. WP2.7, WP2.8). Zusätzlich wurden erste kontrollierte Daten von optischen Sensoren an die Datenzentren weitergegeben. Mit den in AP4 geborgenen Floats kann dazu eine Qualitätsüberprüfung durchgeführt werden. Diese sieht vor, die Sensoren nach über einem Jahr Einsatz mit großer Genauigkeit qualitativ zu bewerten, um Rückschlüsse auf Konsistenz in der Sensorqualität nach einer Auslegung in der Ostsee zu erhalten.

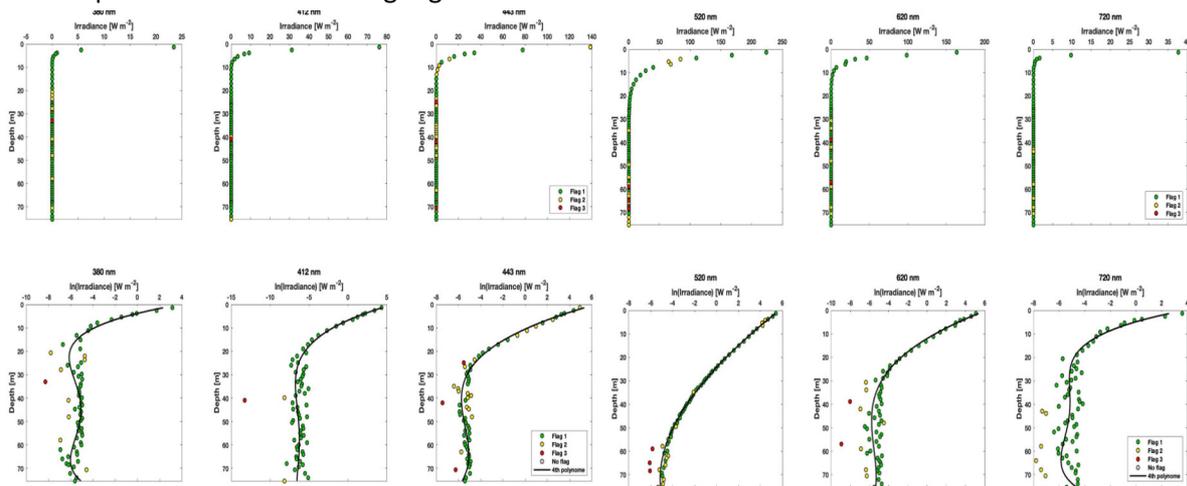


Abbildung WP2.7: Beispielhafte Qualitätskontrollen für Float 7900587 in der Ostsee. Die RAMSES  $E_d$  Profile wurden gemäß der BGC-Argo Qualitätsvorgaben nach Organelli et al. (2016) durchgeführt. Residuen eines Fits 4.ter Ordnung wurden als Outlier geflaggt.

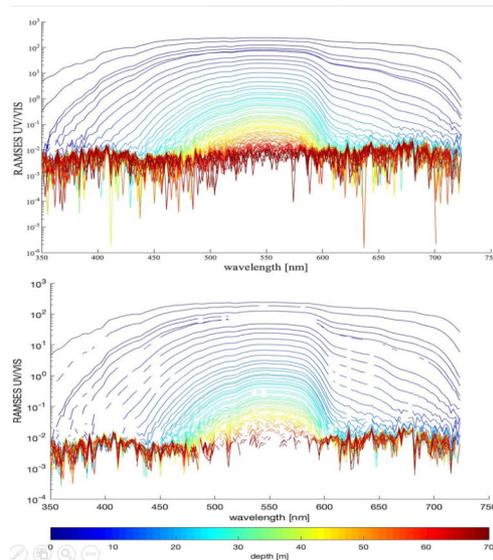


Abb. WP2.8: Darstellung der Prozessierung von RAMSES Spektren. Oben: Rohdaten, unten : qualitäts-kontrollierte Daten mit Datenlücken durch die als fehlerhaft geflaggte Daten. Für die Füllung der Datenlücken in einem nachfolgenden Schritt wurden testweise Interpolation/Extrapolation durch Spline-Glättung oder gleitenden Medianfilter getestet. Diese Methoden müssen noch mit den internationalen BGC-Argo Gruppen abgesprochen werden.

Mit der Durchführung einer Qualitätsbewertung von bio-optischen Parametern auf BGC-Argo Floats und der Abgabe von ersten Qualitätskontrollierten Daten konnte der Meilenstein M3 zum Teil abgeschlossen werden. Nach Endgültiger Qualitätskontrolle werden die ausführlichen D-Files an die Datenzentren weitergeleitet, um Meilenstein M3 abzuschließen

### Zusammenfassung

Die im Projekt „DArgo2025optik“ genannten Projektziele der jeweiligen Arbeitspakete wurden zum Großteil erfolgreich während der Laufzeit abgeschlossen und gesammelten Erkenntnisse können in nachfolgenden Projekten verwendet und ausgebaut werden.

Alle in AP1 genannten Bestellungen konnten zeitnah zu Projektbeginn in 2020 getätigt werden, dies umfasst sechs BGC-Argo Floats (vier RAMSES und zwei OCR Radiometer) sowie den Bio-optischen Kalibrier- und Qualitätssicherungsplatz, welcher speziell für APEX Floats vom DFKI entwickelt wird. Durch geringere Ausgaben im Projekt konnten zusätzliche Sensoren (zwei OPUS, drei RAMSES und ein ECO FLBB) bestellt werden. Diese Sensoren werden auf weiteren Plattformen und als Referenz verwendet werden.

Bei den Integrationsarbeiten und SOPs aus AP2 sind alle in AP1 bestellten Floats Ende 2020 eingetroffen. Für den bio-optischen Kalibrierplatz musste jedoch wegen Lieferverzögerung und zeitlichen Einschränkungen durch die Corona Pandemie das Projekt zum Bau am DFKI verlängert werden. Wegen der zusätzlichen Leistungen zu einem umfangreichen Arbeitsschutzkonzept konnte der Kalibrierplatz nicht während der Projektlaufzeit fertiggestellt werden. Die Arbeiten die sich auf die Kontrolle und Qualität von Sensoren bezogen wurden vorerst in geringerem Umfang durchgeführt und werden mit Eintreffen des Kalibrierplatzes zu Ende gebracht.

Da die umfangreiche Qualitätssicherung optischer BGC-Sensoren aus AP3 sich auf den bio-optischen Kalibrierplatz bezieht konnte nicht alle Tätigkeiten im Projektzeitraum durchgeführt werden. Erste qualitätssichernde Maßnahmen wurden in Form von Überprüfungen auf aktiven Floats befindlichen Sensoren durchgeführt. Hierfür wurden erste Methoden für die „Drift“ und „Peak“ Identifizierung erarbeitet, welche genauer mit Eintreffen des Kalibrierplatzes und den geborgenen Floats ausgebaut werden können.

Dem für AP4 geplanten Aus- und Einbringen von BGC-Floats wurde in dem Projekt besondere Aufmerksamkeit gewidmet, um den deutschen Beitrag zu Argo weiter zu stärken und zusammen mit Bergungen eine Routine für den Nachhaltigen Einsatz von BGC-Floats aufzubauen. Hierfür wurden insgesamt fünf der sechs Floats in Gebieten der Labradorsee und Ostsee ausgelegt, wo durch die Paarweise Auslegung von ein RAMSES und ein OCR auch die weitere Auswertung der hyperspektralen Radiometer vorangetrieben wurde. Für bereits geborgene Floats wurde eine Wartung bei Teledyne in Auftrag gegeben, um die Floats im Anschluss wieder auslegen zu können. Zusammen mit zwei zusätzlich geborgenen BGC-Floats aus der Ostsee werden so Methoden entwickelt, welche ein konstantes Aus- und Einbringen von Floats ermöglichen, als direkten deutschen Beitrag zum Nachhaltigen Einsatz von Argo Floats.

Für eine regelmäßige Qualitätskontrolle in AP5 wurde erste Schritte zusammen mit Erkenntnissen aus vorangehenden Projekten eingeleitet, welche es ermöglichen Radiometrische Daten besser zu verarbeiten und verfügbar zu machen. Dazu zählt die Einführung eines regelmäßigen Dunkelprofils von Radiometer Floats und die Auswertung von Daten bereits geborgener Floats, welche mit dem Eintreffen des Kalibrierplatzes durchgeführt werden können.

Der Meilenstein M1 „Beschaffungen abgeschlossen“ wurde Ende 2020 mit der Lieferung aller BGC-Floats zum Teil abgeschlossen. Durch Verzögerungen beim Kalibrierplatz wird dieser erst 2022 geliefert werden können.

Meilenstein M2 bezieht sich direkt auf die Fertigstellung und den Einsatz des bio-optischen Kalibrier- und Qualitätssicherungsplatzes und konnte durch Verzögerungen nicht erfolgreich abgeschlossen werden.

Mit der ersten Kontrolle und Abgabe von bio-optischen Daten konnte der Meilenstein M3 zum Teil abgeschlossen werden. Nach Eingang des Kalibrierplatzes wird die Qualität der Sensoren umfangreich kontrolliert, damit eine Weitergabe der relevanten Erkenntnisse und D-Files an die Datenzentren erfolgen kann.

Erste Publikationen (Jemai et al., 2021) der gesammelten Erkenntnisse mit Bezug auf den Einsatz von hyperspektralen Daten aus „SpectralArgo-N, 03F0825A“ und „BGC-Argo-Germany-N, 03F0835A“ konnten auf der OCEANS 2021 Konferenz geteilt werden.

### Voraussichtlicher Nutzen

Die wesentlichen im Projekt gesammelten Erkenntnisse für mögliche wirtschaftliche Erfolgsaussichten beziehen sich primär auf den Ausbau der Qualitätssicherung von bio-optischen Sensoren. Mit dem am

DFKI für APEX BGC-Floats entwickelten und konstruierten bio-optischen Kalibrier- und Qualitätssicherungsplätze können erstmals genaue Qualitätskontrollen von APEX Floats in Deutschland durchgeführt werden, was eine Unabhängigkeit vom Hersteller beim Kalibrieren der relevanten Sensoren ermöglicht.

Durch den weiteren Ausbau der hyperspektralen Radiometer der Firma TriOS auf Argo Floats wird die Positionierung von deutschen Technologien weiter gestärkt und gleichzeitig ein Qualitätsstandard von hochauflösenden Sensoren geschaffen. Dies ist für den steigenden Einsatz von Observatorien für die Umweltbeobachtung zunehmend wichtig und wird durch das Projekt DArgo2025optik direkt und indirekt unterstützt.

#### Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt

Im Projektverlauf wurden auf der OCEANS 2021 Konferenz Erkenntnisse zur Qualitätskontrolle von hyperspektralen Daten auf BGC-Argo Floats präsentiert (Jemai, et al., OCEANS 2021). Es wurden Verfahren dargestellt, welche beeinträchtigte Datenpunkte identifiziert und für die weitere Qualitätskontrolle als solche kennzeichnet. Hiermit wurde die offizielle Implementierung von hyperspektralen Messungen auf BGC-Argo Floats gezeigt und der Grundstein für den Ausbau einer Qualitätssicherung dieser Daten gelegt.

Des Weiteren konnte durch engen Kontakt zum Hersteller der APEX BGC-Argo Floats Routinen ausgearbeitet werden, welche einen Reibungsloseren Ablauf bei zukünftigen Einsätzen ermöglicht. Dazu können die ausgetauschten Informationen zur Weiterentwicklung der Argo Plattformen verwendet werden.

Mit den gesammelten Erfahrungen bei der Bergung und Wartung von BGC-Floats können, zusammen mit dem AQC Kalibrierstand, Routinen angewendet werden, welche einen nachhaltigen und langfristigen Einsatz von BGC-Argo Floats ermöglicht.

## WP3: Kohlenstoff-Flüsse und Budgets – Entwicklung von Routinen für Qualitätskontrolle/-absicherung und operationelle Verwertung der Daten

**GEOMAR Förderkennzeichen: 03F0857C**

**Prof. Dr. Arne Körtzinger, Dr. Tobias Steinhoff, Dr. Katharina Seelmann, Tobias Hahn**

Die floatbasierte Messung des pH-Werts, einem Schlüsselparameter des marinen CO<sub>2</sub>-Systems, im Rahmen von BGC-Argo birgt das gewaltige Potential einer synoptischen Erfassung des marinen Kohlenstoffkreislaufs in einer bisher nicht denkbaren Weise und stellt somit eine substantielle Erweiterung unserer Beobachtungsmöglichkeiten des marinen Kohlenstoffkreislaufs und der ozeanischen CO<sub>2</sub>-Senke dar. Um eine hohe Datenqualität sicherzustellen, müssen jedoch zuverlässige und erprobte Routinen zur Qualitätskontrolle/-sicherung der Daten sowie zu ihrer systematischen Auswertung und Überführung in operationelle Datenprodukte entwickelt werden. Identifizierte Probleme der zurzeit praktizierten Kalibrierung float-basierter pH-Daten erfordern vertiefte Studien zu den Limitationen der verwendeten Verfahren sowie die Entwicklung neuer Ansätze der Qualitätssicherung. Eine Kopplung von BGC-Argo mit dem ‚Surface Ocean CO<sub>2</sub> NETwork‘ (SOCO<sub>2</sub>NET) von Ship-of-Opportunity (SOOP) Messplattformen besitzt hohes Synergiepotential sowohl im Hinblick auf Datenqualität (Kreuzvalidierung und Kalibrierung) als auch auf die wissenschaftliche Aussagekraft (Verknüpfung zweier getrennter Beobachtungssysteme für Ozeanoberfläche und Ozeaninneres). Am Beispiel der Kombination von BGC-Argo (fünf pH/O<sub>2</sub>-Floats) und SOCO<sub>2</sub>NET-Beobachtungen (bestehende SOOP-Linie) im subpolaren Nordatlantik sollte dieses methodische und wissenschaftliche Synergiepotential erarbeitet und demonstriert werden.

### Ablauf

Die Beschaffung der Floats erfolgte über das BSH und die Auslegepositionen wurden gemeinsam festgelegt. Während der Laufzeit von DArgo2025 wurden insgesamt sechs BGC-Floats mit Sauerstoff- und pH Sensoren ausgelegt. Für das defekte und nur für einen kurzen Zeitraum aktive Float WMO 3901667, das im Rahmen des OA-TWS-IOC-Projektes in 2018 beschafft und ausgelegt wurde, kam das kostenlos vom Hersteller bereitgestellte Ersatzfloat WMO 7900566 während der Merian Reise MSM94 im Sommer 2020 zum Einsatz. Das Float wurde in der zentralen Labradorsee in der Nähe der beiden noch aktiven Floats (WMO 3901668 und 3901669) ausgelegt. Der Datenfluss des neu ausgelegten Floats wurde in die Datenroutinen am GEOMAR integriert.

### AP1: Durchführung einer BGC-Argo Studie mit Auslegung von 5 pH/O<sub>2</sub>-Floats im subpolaren Nordatlantik

Während der Merian Reise MSM106 im Juli/August 2022 wurden die fünf weiteren BGC Floats mit pH- und O<sub>2</sub>-Sensoren (aus DArgo2025) im Nordatlantik ausgelegt (Abb. WP3.1). Drei der Floats wurden im Korridor der vom GEOMAR betriebenen SOOP-Linie ausgelegt und zwei in der Konvektionsregion der zentralen Labradorsee. Die Floats in der Labradorsee sollten die Zeitreihe, die im OA-TWS-IOC-Projekt in 2018 begonnen wurde, nahtlos fortsetzen. Die Auslegung der drei Floats entlang der SOOP-Linie diente als Basis für direkte Vergleiche der vom Float gemessenen pH-Daten und der auf der SOOP-Linie mit einem autonomen pH-System gewonnenen pH-Daten mit dem Ziel einer unabhängigen Evaluation der gegenwärtig mit Argo-Floats erreichten pH-Qualität (s. AP2 und AP5).

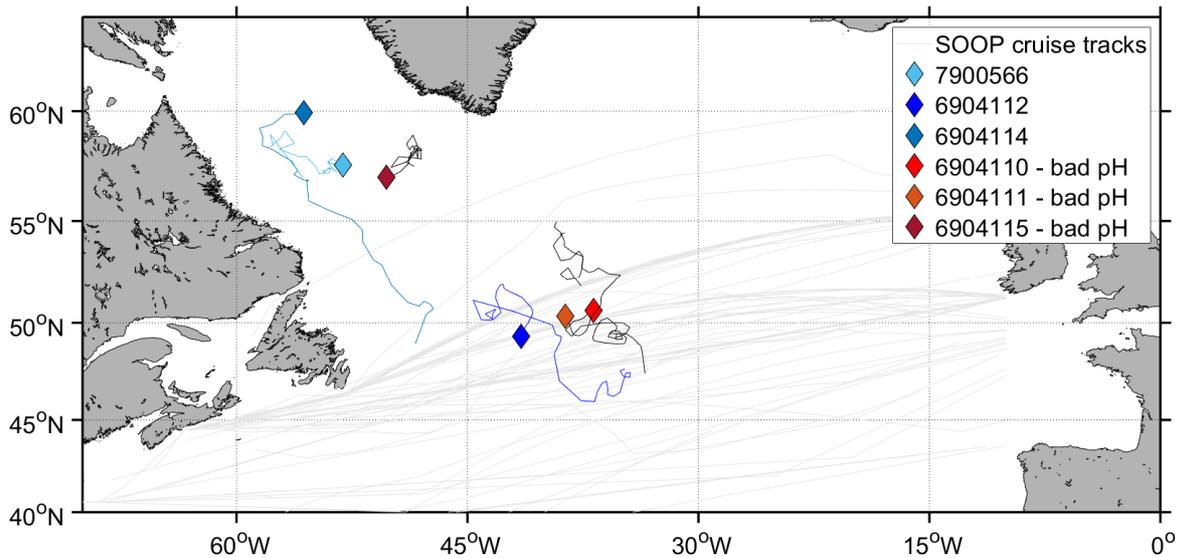


Abbildung WP3.1: Karte des Nordatlantiks. Die grauen Linien zeigen die Fahrtrouten der letzten Jahre für die seit 2003 vom GEOMAR betriebene nordatlantische SOOP Linie. Die Rauten zeigen die Auslegepositionen der Floats und die Linien ihre jeweilige Driftstrecke seit Auslegung. Die Floats mit defekten pH-Sensoren sind in Rottönen und schwarzen Driftstrecken dargestellt, während die Floats mit funktionierenden pH-Sensoren in Blau dargestellt sind.

Ende 2021 stellte sich heraus, dass Sea-Bird Scientific (der zurzeit einzige Hersteller der auf Floats einsetzbaren pH-Sensoren) Qualitätsprobleme mit der Referenzelektrode einiger pH Sensoren hat. Dieses zeigt sich in unbrauchbaren pH-Messungen, die meist nach etwa 10 bis 20 Zyklen auftreten. Dieser Umstand war vor der Auslegung im Sommer 2021 nicht bekannt, so dass drei der in 2021 ausgelegten Floats in der Tat rasch unbrauchbare pH-Werte liefern (betroffen sind zwei Floats entlang der SOOP-Linie und ein Float in der zentralen Labrador See, vgl. Abb. WP3.1). Auch die verbleibenden zwei Floats zeigen insgesamt eine Datenqualität, die deutlich unter der früherer Floats (z.B. WMO 3901668/9) liegen.

## AP2: Evaluation der erreichbaren Qualität von mit BGC-Argo-Floats gewonnenen pH-Daten durch verschiedene Verfahren

Interne Sensoralgorithmen wandeln das in den elektrochemischen pH-Sensoren (ISFET-Technologie) gemessene elektrische Potenzial in den pH-Wert auf der Gesamtprotonenskala um, wobei laborgestützte Kalibrierungskoeffizienten verwendet werden. Dieser pH-Wert wird automatischen Echtzeitprüfungen unterzogen, die eine Wertebereichsprüfung (7,3-8,5) und eine Spikeprüfung umfassen, um Daten außerhalb des Bereichs liegende Datenpunkte und Ausreißer als schlechte Daten zu kennzeichnen. Diese Echtzeitdaten (RT) liefern in der Regel jedoch keinen pH-Wert in Forschungsqualität. Daher müssen alle Float-pH-Daten eine nachträgliche Korrektur erhalten, die als Teil der Qualitätskontrolle im "delayed mode" berechnet wird (und als - gegebenenfalls regelmäßig aktualisierte - Echtzeitkorrektur implementiert werden kann). Die folgenden Korrekturen werden im Zusammenhang mit der Qualitätskontrolle von Float-pH-Werten diskutiert:

### Korrektur des Pumpeffekts (nur Apex Floats)

Die Apex-Floats wechseln bei den pH-Messungen während des Profilierens vom nicht kontinuierlich gepumpten zum kontinuierlich gepumpten Messmodus, was zu einem stufenartigen Offset führen kann, der durch die Entwicklung eines Strömungspotentials im Sensor entsteht. Dieser Offset war bei allen unseren Apex-Floats sichtbar und hatte eine Größe von etwa 0,003 pH-Einheiten (Abb. WP3.2).

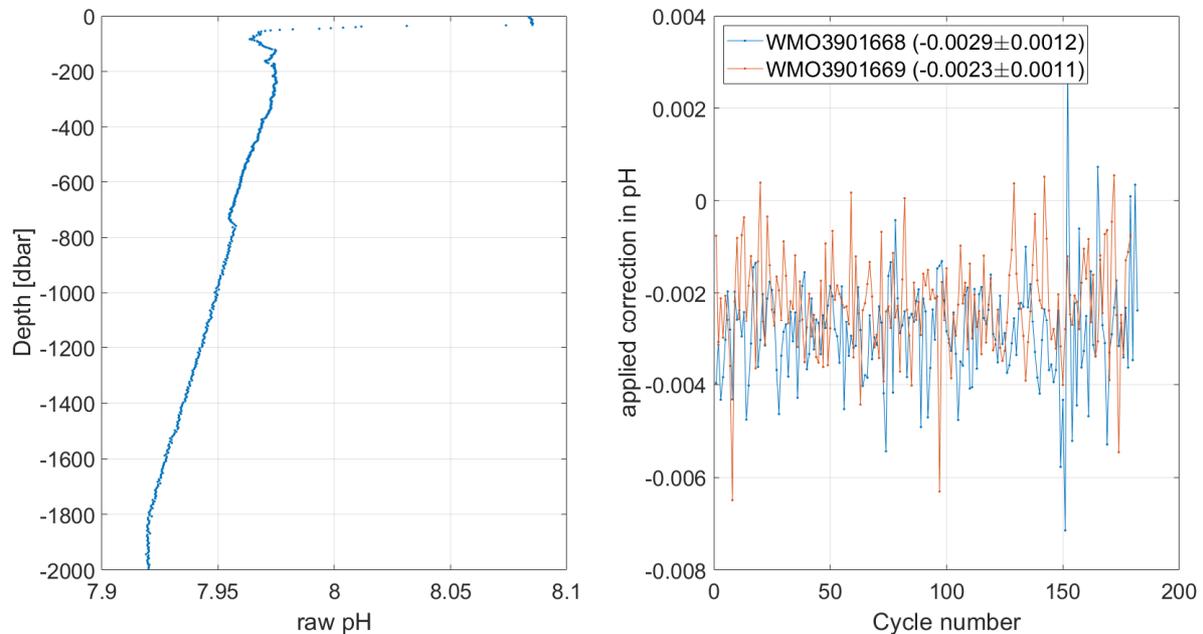


Abbildung WP3.2: Links: Beispiel für den stufenförmigen Sprung im pH-Profil, der auftritt, wenn die CTD-Pumpe während der Profilierung bei 750 dbar kontinuierlich eingeschaltet wird (Apex-Float). Rechts: Zeitreihen des Pumpenoffsets während der Lebensdauer der Floats WMO 3901668 und WMO 3901669.

Zur Korrektur des Pumpeffekts wurden zwei lineare Regressionen an Datenabschnitte oberhalb (700-730 dbar) und unterhalb (760-840 dbar) der Tiefe, in der die Pumpe eingeschaltet wurde (750 dbar), angepasst. Beide linearen Regressionen wurden dann auf 750 dbar extrapoliert und die Differenz zwischen den beiden extrapolierten Werten wurde als Pumpen-Offset verwendet. Der Pumpen-Offset scheint sowohl zwischen Floats der gleichen Bauart als auch innerhalb der Lebensdauer eines bestimmten Floats recht stabil zu sein. Die Unsicherheit, die durch die Korrektur des Pumpen-Offsets entsteht, wird daher in der Größenordnung von 0,001 pH-Einheiten angenommen (Abb. WP3.2).

### Berechnung des pH-Offsets

Der unkorrigierte Float-pH-Wert weist in der Regel einen signifikanten Offset zum pH-Wert der Referenzprofile auf, wobei der pH-Wert bei allen Floats und allen Profilen durchweg zu niedrig war. Für die Korrektur verwendeten wir zwei Referenzmethoden:

- lokal interpolierte pH-Regressionmethode (LIPHR) nach Carter et al. (2018)
- CANYON-B/CONTENT-Methode nach Sauzede et al. (2017), modifiziert für CO<sub>2</sub>-System nach Bittig et al. (2018).

Die Berechnungen wurden mit zwei Arten von Softwarecode durchgeführt: dem am MBARI entwickelten SAGE GUI (SOCCOM Assessment and Graphical Evaluation graphical user interface) von Maurer et al. (2021) und einem von Dr. Tobias Steinhoff am GEOMAR entwickelten Matlab-Code. Der letztgenannte Code bietet zwei Berechnungsmodi: einen Profil-für-Profil-Modus, bei dem individuelle Korrekturen für jedes Profil berechnet werden, und einen Segmentmodus, bei dem Korrekturen für geeignete Segmente aufeinanderfolgender Profile (bestimmt durch eine Kostenfunktion) mittels linearer Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden. Direkte Vergleiche dieser Softwarecodes ergaben nur sehr geringfügige Unterschiede ( $<0,001$  pH-Einheiten). Nach Sichtung der Daten ist für uns noch allerdings noch nicht ganz klar, ob die Segment- oder die Punkt-für-Punkt-Methode die bessere Wahl ist. Während unserer Studie waren die Differenzen zwischen die beiden Methoden jedoch sehr gering ( $0,0001$  pH-Einheiten) und daher vernachlässigbar. Die Ergebnisse der Berechnungsvarianten sind für ein Beispielprofil in Abb. WP3.3 dargestellt. Bereits hier ist zu erkennen, dass die LIPHR-Methode korrigierte pH-Werte liefert, die sich von den nach der CANYON-B/CONTENT-Methode korrigierten Daten deutlich unterscheiden (Größenordnung  $0,03$  pH-Einheiten), was eine nicht tolerierbare Größenordnung ist.

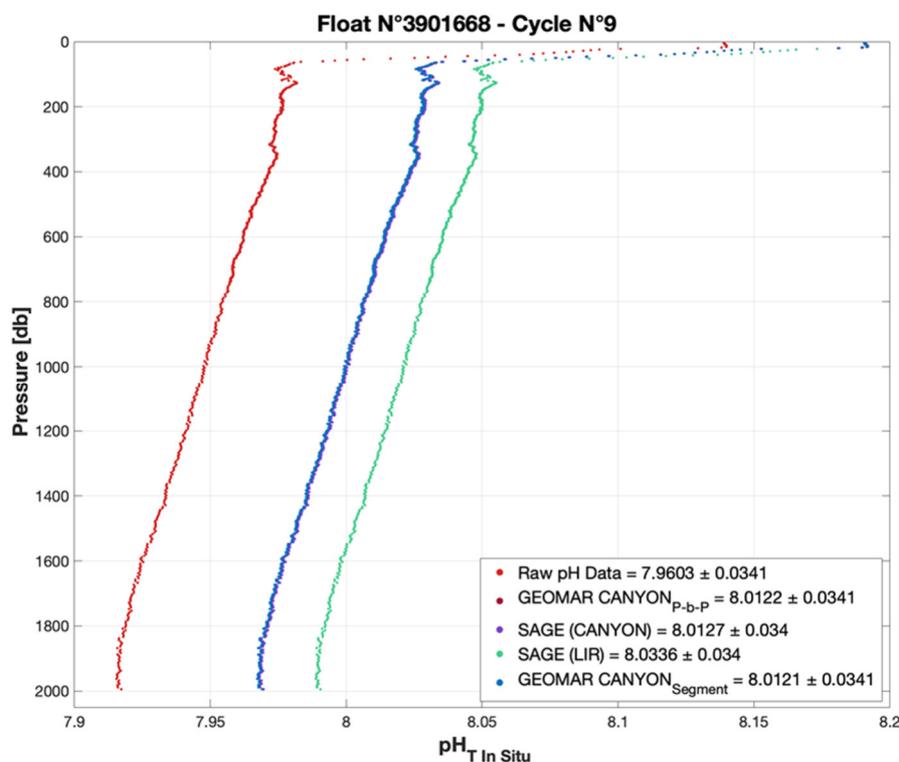


Abbildung WP3.3: Beispiel eines Float-pH-Profiles (WMO 3901668, Profil 9). Dargestellt sind Rohdaten des pH-Wert (hellrot), der mittels SAGE gegen LIPHR korrigierte pH-Wert (grün), der mittels SAGE gegen CANYON-B/CONTENT korrigierte pH-Wert (violett), der mit GEOMAR-Software gegen CANYON-B/CONTENT korrigierte pH-Wert unter Verwendung der Punkt-für-Punkt-Methode (dunkelrot) und der Segment-Methode (blau). Die von Carter et al. (2018) vorgeschlagene Anpassung zur Korrektur des Fehlers, der durch die weit verbreitete Verwendung des nicht gereinigten pH-Indikators m-Kresolpurpur entsteht, wurde aus Vergleichbarkeitsgründen nicht angewendet. Auf den GEOMAR-Algorithmus wurde eine Temperaturkorrektur angewendet, die die Art und Weise nachahmt, wie der Offset auf das Referenzpotenzial  $K_0$  des pH-Sensors in SAGE angewendet wird. Man beachte, dass die blaue und die violette Linie im Diagramm übereinstimmen, da die beiden Korrekturen mit einer Genauigkeit von  $0,0006$  pH-Einheiten übereinstimmen. Auch die beiden GEOMAR-Methoden (Punkt-für-Punkt und Segment) stimmen mit einer Genauigkeit von  $0,0001$  pH-Einheiten überein und sind nicht voneinander zu unterscheiden.

Für die weitere Analyse und Diskussion haben wir uns vor diesem Hintergrund dazu entschieden, die Korrekturen jeweils mit Hilfe der SAGE GUI und der GEOMAR-Software (im Segmentmodus) für den Druckbereich 1480-1520 dbar und gegen die CANYON-B/CONTENT-Referenzmethode zu berechnen. Die resultierenden Korrekturen wurden gleichmäßig auf das gesamte pH-Profil angewendet (Abb. WP3.4). Die berechneten absoluten Abweichungen (= Korrekturen) waren bei den Apex pH-Floats 2018 und 2020 am geringsten (<0,06 pH-Einheiten) und im Laufe der Zeit relativ stabil (grüne, cyanfarbene und blaue Punkte). Im Gegensatz dazu zeigen die Offsets der Floats aus 2021 eine schnelle und starke anfängliche Drift mit einer Stabilisierung bei 0,15 bis 0,2 pH-Einheiten (mit Ausnahme von Float WMO 69041114, bei dem eine weitere Verschlechterung bei den jüngsten Profilen sichtbar ist). Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erfahrungen anderer internationaler Arbeitsgruppen und bestätigt sich durch Informationen des Herstellers der pH-Sensoren, bei denen größere Herstellungsprobleme über einen erheblichen Bereich von Seriennummern eingeräumt werden. Alle unsere fünf in 2021 ausgelegten pH/O<sub>2</sub>-Floats sind - allerdings in unterschiedlich Stärke - von diesen herstellerseitigen Sensordefekten betroffen, was zu erheblichen Verschlechterungen ihrer Datenqualität führt.

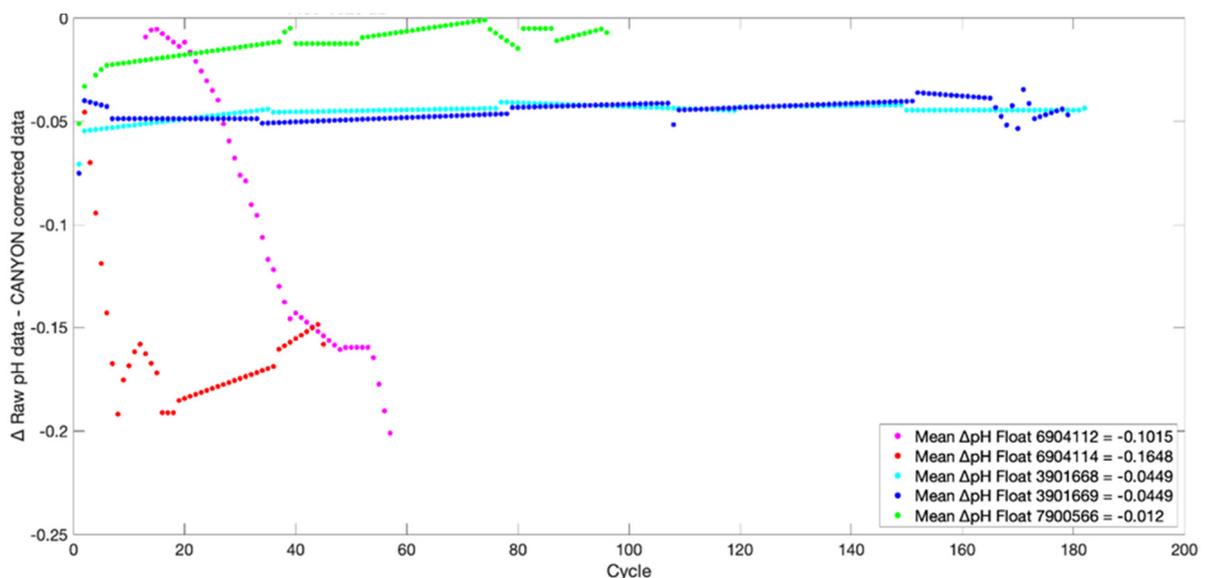


Abbildung WP3.4: Unterschiede zwischen den pH-Rohdaten und den nach der CANYON-B/CONTENT- Methode über den Druckbereich 1480-1520 dbar korrigierten pH-Daten als Funktion der Zyklusnummer.

Unsere Ergebnisse zeigen zudem, dass die Wahl der Referenztiefe für die Bestimmung der pH-Korrektur im subpolaren Nordatlantik kritisch ist, wo tiefe Konvektion, regelmäßige Wassermassenbildung und dekadische Schwankungen auch die Wassermassen in Tiefen unterhalb von 1000 m beeinflussen. Die Wahl eines zeitlichen stabilen Referenzhorizonts ist daher erschwert bzw. unmöglich. Aus Gründen der Vergleichbarkeit haben wir uns dennoch an die etablierten Verfahren gehalten (1480-1520 dbar Referenz). Diese Situation führt jedoch zu erheblichen Unsicherheiten bei der pH-Korrektur und erfordert eine unabhängige Überprüfung der erreichten pH-Genauigkeit an der Oberfläche.

#### Vergleich von SOOP-basierten und floatbasierten pH-Messungen im Oberflächenozean

Durch die Installation des Contros HydroFIA™ pH-System (siehe AP5 "Implementierung autonomer pH-Messungen auf bestehender nordatlantischer SOOP-Linie") an Bord der MS Atlantic Sail auf der SOOP-

Linie im Nordatlantik, können wir die pH-Messungen der Floats im Oberflächenwasser mit den Messungen an Bord der SOOP-Linie vergleichen, wenn geeignete Crossovers gefunden werden. Für die Suche nach Crossovers zwischen der SOOP-Linie und Floatprofilen (Abb. WP3.1) wurden einfache Suchfenster für Zeit und Entfernung verwendet. Der Ansatz muss zwischen dem Interesse, so viele Crossovers wie möglich zu finden, und dem Interesse, die Crossovers so repräsentativ wie möglich zu machen, optimiert werden. Dieses Gleichgewicht muss sicherlich weiter untersucht werden, wobei die Dekorrelationslängenskala des Oberflächen-pH-Wertes (oder  $p/f\text{CO}_2$ ) zu berücksichtigen ist. Auch zusätzliche Crossover-Kriterien (z.B. maximale Temperaturdifferenz) und Verfahren (z.B. Korrektur des SOOP-pH-Werts auf die Temperatur des Float-pH-Werts) müssen vermutlich entwickelt werden. In dieser Hinsicht betrachten wir unsere Analyse, die das Aufzeigen des generellen Potentials dieser Methode zum Ziel hatten, noch als vorläufig und optimierbar.

Wir haben für unsere Analysen Zeitfenster von  $\pm 3-7$  Tagen und Entfernungen von 100-200 km Radius gewählt. SOOP-Daten innerhalb des jeweiligen Suchfensters um den Zeitpunkt und Ort an dem ein Float an der Oberfläche war, wurden extrahiert und gemittelt. Ebenso wurden die pH-Daten der durchmischten Deckschicht (typischerweise die oberen 15 m) des betreffenden Floatprofils extrahiert und gemittelt. Die Standardabweichungen dieser Mittelwerte geben einen Hinweis auf die Kohärenz der extrahierten Datenabschnitte und damit auf ihr statistisches Gewicht.

Für das Jahr 2021 haben wir mehrere Crossovers für Profile von vier pH/O<sub>2</sub>-Floats (WMO 3901669, WMO 6904110, WMO 6904111, WMO 6904112) und unserer SOOP-Linie im subpolaren Nordatlantik gefunden. Weitere Crossover wurden in 2022 identifiziert und warten auf die endgültige Verarbeitung und Qualitätskontrolle der dazugehörigen SOOP-Daten. Mit den Daten aus 2022 können die statischen Analysen noch erheblich vertieft werden (WP3.5).

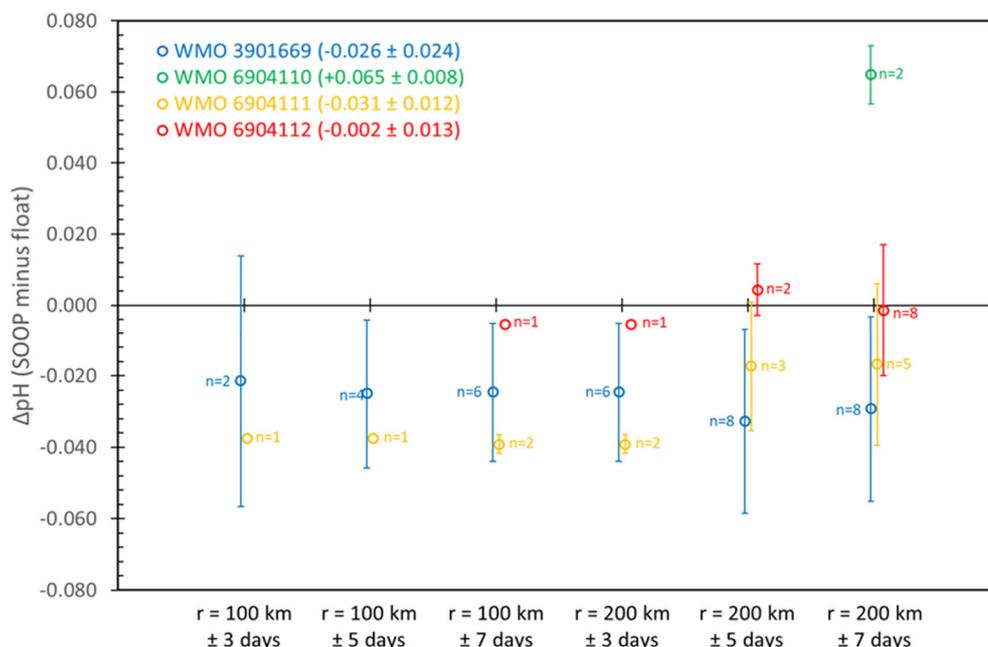


Abbildung WP3.5: Abweichung zwischen dem SOOP pH-Wert und dem Float pH-Wert bei den Crossovers (beide final korrigiert). Die 6 unterschiedlichen Kriterien, die bei der Crossover-Suche angewendet wurden, sind unten in der Abbildung dargestellt. Für jeden Satz von Kriterien ist der durchschnittliche pH-Offset ( $\pm 1\sigma$ ) zusammen mit der Anzahl der gefundenen Crossovers angegeben. Es wurden keine weiteren Auswahlkriterien angewendet. Die Legende gibt für jedes Float den durchschnittlichen Offset ( $\pm 1\sigma$ ) über alle Auswahlkriterien hinweg an.

Obwohl die Ergebnisse nur relativ kurze Zeiträume (1-3 Monate) regionaler Crossover mit der SOOP-Linie im Jahr 2021 darstellen, können bereits zwei Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Mit größeren Mengen an SOOP-Float Crossoverdaten und optimierten Crossoverkriterien kann eine unabhängige Qualitätskontrolle und vielleicht eine systematische Korrektur des pH-Werts der Floats im Oberflächenozean erreicht werden. Das SOOP-Netzwerk könnte somit in die DMQC-Routine für den Float pH-Wert integriert werden. Algorithmen zur Synchronisierung von Floatprofilen mit SOOP-Linienplänen und projizierten Crossovers könnten sogar eingesetzt werden, um diese Crossovers systematisch zu erzeugen.
2. Relativ gut übereinstimmende Ergebnisse für jedes einzelne Float deuten darauf hin, dass der pH-Wert der Floats an der Oberfläche um bis zu mehreren Hundertstel einer pH-Einheit verfälscht sein kann. Die vier in dieser begrenzten Analyse vertretenen Floats zeigen eine Spanne von praktisch keinem Offset ( $0,002 \pm 0,013$ ) bis zu  $+0,06$  und  $-0,03$  pH-Einheiten. Angesichts einer Unsicherheit im  $p\text{CO}_2$  von etwa  $10 \mu\text{atm}$  bei Berechnung aus dem pH mit einer Unsicherheit von  $0,01$ , muss der Absolutfehler für pH im Oberflächenozean  $<0,01$  sein, um für die Berechnung des  $\text{CO}_2$ -Flusses zwischen Atmosphäre und Ozean anhand von pH-Messungen genutzt werden zu können (und Eingang in die SOCAT-Datenbank zu finden). Diese ersten Ergebnisse rechtfertigen daher weitere und anspruchsvollere Analysen, um den pH-Wert der Floats an der Oberfläche besser einzugrenzen. Zumindest im subpolaren Nordatlantik scheint die Korrektur des pH-Wertes in der Tiefe keine angemessene Genauigkeit an der Oberfläche zu liefern. Diese Ungewissheit könnte zum Teil auf die regionale Schwierigkeit zurückzuführen sein, eine zuverlässige Referenz in der Tiefe zu finden.

### AP3: Entwicklung von Routinen für Qualitätskontrolle/-absicherung von mit BGC-Argo-Floats gewonnenen pH-Daten

Die in AP2 dargestellten Defizite in den etablierten Prozeduren sind erheblich und erfordern Veränderungen. Allein die Unterschiede von  $0.03$  zwischen den beiden vorgeschlagenen Referenzverfahren LIPHR und CANYON-B/CONTENT deuten auf systematische Probleme hin. Sie belegen die Notwendigkeit einer unabhängigen Validierung der Float pH-Daten im Oberflächenozean, um für die Bestimmung der ozeanischen  $\text{CO}_2$ -Senke sinnvoll genutzt werden zu können. Unsere ersten Ergebnisse aus den SOOP-Float Crossoveranalysen stimmen uns optimistisch, dass hieraus ein Referenzverfahren entwickelt werden kann. Dazu sind jedoch zur besseren statistischen Absicherung mehr Daten und zur Schärfung der Methode optimierte Auswahlkriterien und Crossoverkorrekturen erforderlich. Angesichts der aufgeworfenen Fragen und des weiteren Handlungsbedarfs können wir am Ende des DArgo2025-Projektes daher noch keine finale Prozessierungsroutine vorschlagen. Vielmehr bietet die eingehende Analyse der beschriebenen pH-Datenprozessierung eine Grundlage, um die aufgezeigten offenen Fragen und erheblichen Qualitätseinschränkungen im internationalen Nutzerkreis zu diskutieren. Es ist geplant, einen eintägigen Workshop mit Wissenschaftler\*innen aus der internationalen Community in 2022 zu organisieren, wo diese Punkte diskutiert werden sollen.

#### AP4: Entwicklung eines regionalen, saisonal aufgelösten Algorithmus zur Vorhersage der Oberflächenalkalinität im subpolaren Nordatlantik

Der Betrieb der autonomen TA-Messungen musste unmittelbar zu Beginn des DArgo2025-Projekts neu organisiert werden, da die hierfür eingestellte Mitarbeiterin aufgrund einer angezeigten Schwangerschaft nicht mehr im Labor und bei den Wartungsarbeiten auf dem Schiff eingesetzt werden konnte und ab Januar 2021 in Mutterschutz ging. Durch Einstellung einer Vertretung konnte für die Aufrechterhaltung des operationellen Betriebs eine Übergabe durch die freigestellte Mitarbeiterin und eine Sicherstellung des Betriebs bis Ende 2020 erreicht werden. In der Phase des Mutterschutzes und der sich unmittelbar anschließenden Elternzeit wurde die Vertretungskraft dann über das gesamte Jahr 2021 beschäftigt. Sie hat sich in dieser Zeit vor allem dem operationellen Betrieb der pH- und TA-Messungen auf der Atlantic Sail gewidmet, inkl. Vor- und Nachbereitung der 5-wöchentlichen Wartungsreisen nach Hamburg sowie der Erstinspektion der gewonnenen Daten. Dabei waren verschiedentlich im Betrieb auftretende Probleme zu beheben.

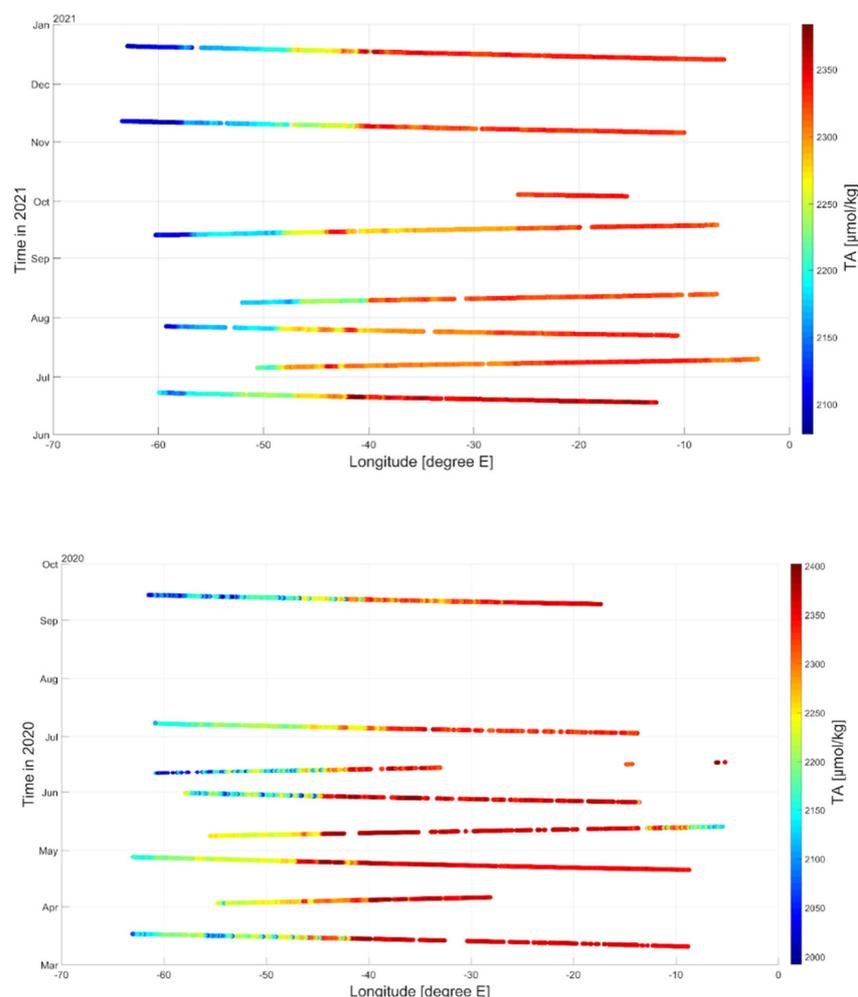


Abbildung WP3.6: Hovmöller-Diagramme der autonomen TA-Messungen während 2020 (unten) und 2021 (oben) auf der nordatlantischen ICOS SOOP-Linie (DE-SOOP-Atlantic Sail).

Die Erarbeitung einer neuen regional und saisonal aufgelösten TA-Parametrisierung konnte von der Vertretungskraft hingegen nicht angegangen werden. Dieses lag vor allem an einer größeren Datenlücke (Abbildung WP3.6), die sich im Übergang 2020-2021 (11/2020 - 05/2021) durch wiederkehrende Probleme mit der Meerwasserentsorgung auf der MS Atlantic Sail und den in dieser Zeit sehr eingeschränkten Zugang zum Schiff ergeben hatte. Damit fehlen Daten aus dem wichtigen Zeitfenster Winter/Frühjahr 2020/2021, die für die saisonale Abdeckung wichtig sind. Im gleichen Zeitraum 2021/2022 konnten die Messungen erfolgreich durchgeführt werden, weshalb der Datensatz inzwischen die erforderliche raumzeitliche Abdeckung für die Erstellung einer Parametrisierung besitzt. Diese soll im Folgeprojekt C-SCOPE erstellt werden.

#### AP5 - Implementierung autonomer pH-Messungen auf bestehender nordatlantischer SOOP-Linie

Das CONTROS HydroFIA pH System von 4H-JENA zur automatischen Messung des pH-Wertes von Meerwasser konnte wie geplant beschafft und im Labor aufgebaut und getestet werden. Die Tests ergaben eine Reproduzierbarkeit (precision) von  $\pm 0,002$  pH-Einheiten. Vergleichsmessungen mit anderen Laboren ergaben einen „Offset“ von 0,003 pH-Einheiten. Das Gerät wurde nach Anpassung an der Peripherie (u.a. blasenfreie Versorgung mit gepumptem Meerwasser) im Frühjahr 2021 auf der SOOP-Linie MS Atlantic Sail installiert und ist seitdem mit nur geringfügigen Unterbrechungen im Routinebetrieb (Abb. WP3.7, Abb. WP3.8).

Die Unterbrechungen sind auf unterschiedliche Probleme mit dem pH-System, der Stromversorgung und vor allem der blasenfreien Versorgung mit Meerwasser auf dem Handelsschiff zurückzuführen. Da während der Überfahrten kein Personal für Wartungsarbeiten zur Verfügung steht, können etwaige Probleme immer nur im 5-Wochen-Abstand in Hamburg bearbeitet werden. Da zudem aufgrund der Covid-Pandemie kein Personal auf dem Handelsschiff eingeschifft werden kann - nicht einmal für kurze Strecken zwischen europäischen Häfen - muss die Wartung innerhalb der wenigen Stunden des Hafenaufenthalts in Hamburg durchgeführt werden. Dazu mussten wir mitunter ein dreiköpfiges Wartungsteam schicken.

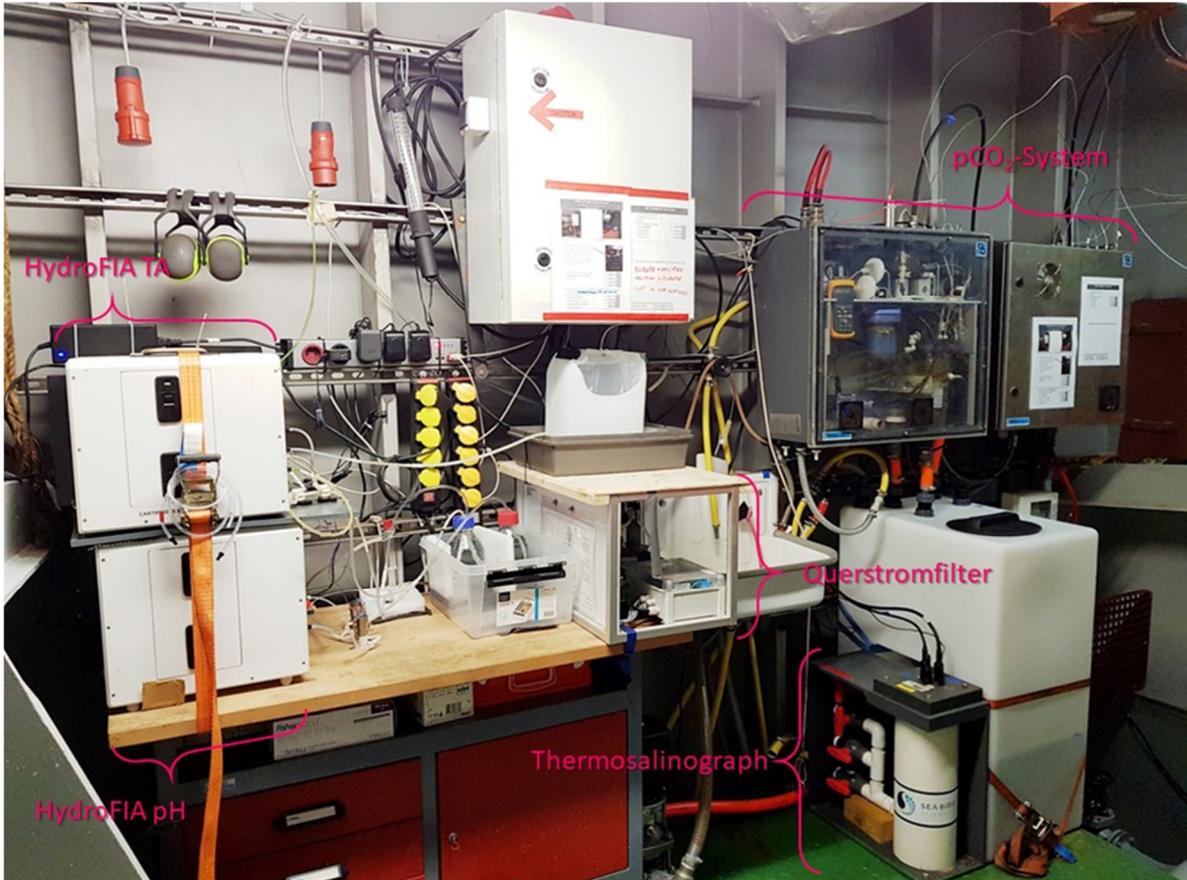


Abbildung WP3.7: Messgeräteaufbau an Bord der SOOP-Linie MS Atlantic Sail. Rechts im Bild sieht man das GO-System zur Messung von  $p\text{CO}_2$  im Oberflächenwasser. Mittig sieht man den Querstromfilter, der die beiden Contros HydroFIA Geräte (TA und pH, links) mit partikelfreiem Wasser versorgt.

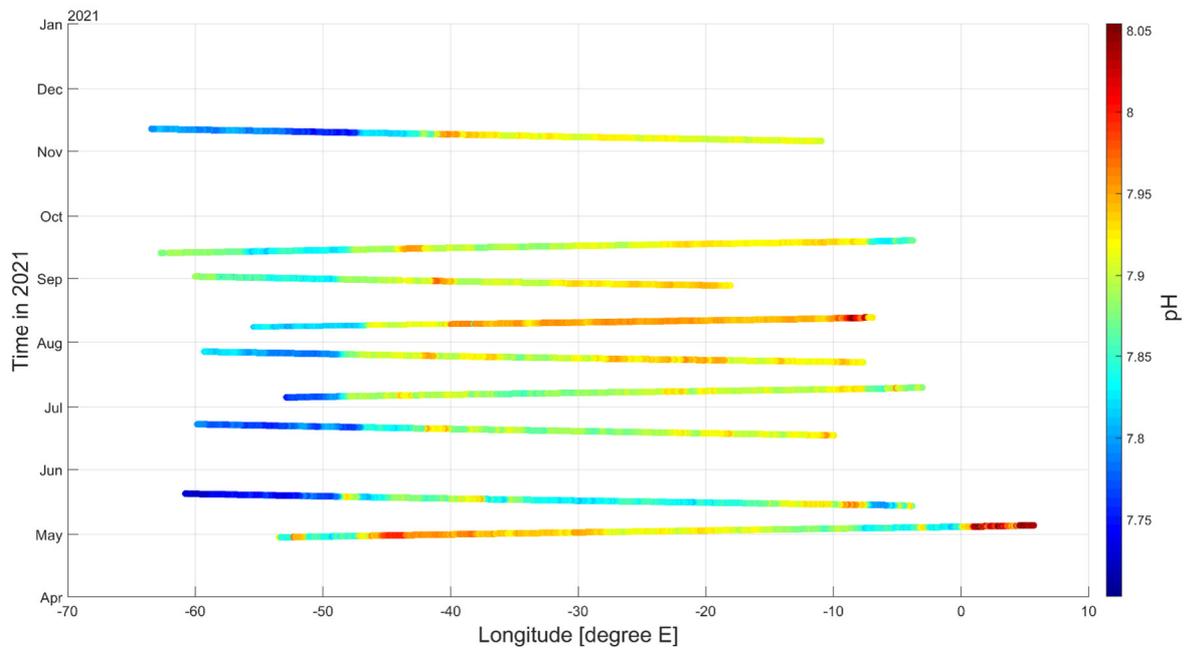


Abbildung WP3.8: Hovmöller-Diagramm der autonomen  $\text{pH}$ -Messungen während 2021 auf der nordatlantischen ICOS SOOP-Linie (DE-SOOP-Atlantic Sail).

Auf der SOOP-Linie wurde der pH-Wert in Abständen von 15 Minuten im autonomen Modus gemessen. Der kontinuierliche Zufluss von sauberem und blasenfreiem Meerwasser erfolgte über einen Cross-Flow-Filter, um eine Partikelkontamination des optischen Pfads im Messgerät zu vermeiden. Vor und nach jeder 5-wöchigen Rundreise (je zwei Atlantiküberquerungen) wurde das Gerät im Hafen mit frischem CO<sub>2</sub>-Referenzmaterial (CRM) kalibriert, das vom Dickson Lab bereitgestellt wurde (Batch 190, Genauigkeit  $\pm 0,0014$  pH-Einheiten). Diese Vor- und Nachkalibrierungsläufe sind für jeden m-Kresolpurpur Indikatorbeutel (mCP), der jeweils für vier Hin- und Rückfahrten reicht, recht stabil (Abb. WP3.9). Wir sehen eine gewisse Variabilität zwischen mCP-Chargen und sogar Beuteln aus derselben Charge. Daher wird für jeden mCP-Beutel eine individuelle pH-Korrektur vorgenommen. Die Gesamtgenauigkeit des SOOP-pH beträgt etwa  $\pm 0,003$  pH-Einheiten.

Die Messungen werden in 2022 operationell fortgeführt und erlauben daher die Gewinnung weiterer Crossover-Datenpunkten zur Evaluation der Qualität des von Floats gemessenen pH-Werts.

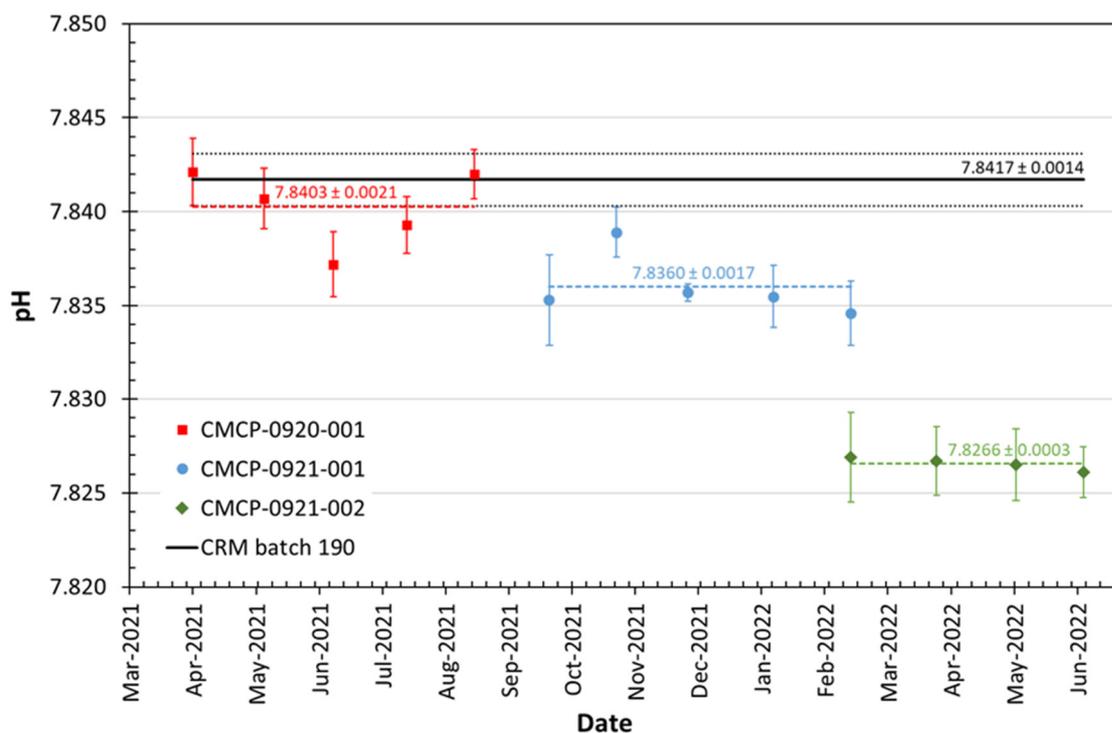


Abbildung WP3.9: pH-Messungen des CRM-Batch 190 mit dem Contros HydroFIA™ pH-System vor und nach jeder 5-wöchigen Rundreise unserer SOOP-Linie MS Atlantic Sail. Vier aufeinanderfolgende Rundfahrten werden immer mit einem Reagenzienbeutel des mCP-Indikators durchgeführt (CMCP-mmjj der Chargenzubereitung - Nummer des Beutels). Die Anpassung des gemessenen pH-Wertes an den nominellen CRM pH-Wert ( $7,8417 \pm 0,0014$  bei 25°C) basiert auf dem Mittelwert aller CRM-Messungen, die für jeden einzelnen mCP-Beutel (in der Regel zu fünf verschiedenen Zeitpunkten) durchgeführt wurden.

#### AP6: Durchführung von Kampagnen zur Diskretprobennahme 4 transatlantischen SOOP-Überfahrten

Aufgrund der Corona-Pandemie war eine Mitfahrt von GEOMAR-Personal auf der SOOP-Linie in 2021 nicht möglich. Daher haben während der Projektlaufzeit von DArgo2025 keine Probenahmeregionen stattfinden können.

## AP7: Bewertung der Qualität der floatbasierten pH-Daten im Hinblick auf die Entwicklung operationeller Datenprodukte

Zum Berichtszeitpunkt lässt sich eine abschließende Bewertung der Qualität der floatbasierten pH-Daten noch nicht geben. Dennoch lassen sich folgende Feststellungen treffen:

1. Die gesamte Serie der in DArgo2025 ausgelegten pH/O<sub>2</sub>-Floats ist von dem herstellerseitigen Problem mit dem pH-Sensor betroffen. Dieses Problem betrifft die Dichtigkeit der Referenzelektrode des Sensors und führt häufig zu einer raschen Verschlechterung der Daten bzw. zum Komplettausfall des Sensors. Dieses ist bei unseren Float in den Daten klar zu erkennen. Wir müssen daher davon ausgehen, dass die mit den DArgo2025-Floats gewonnenen Daten nicht die mit Floats im Optimalfall erreichbare Qualität abbilden. Insofern sind die betreffenden Daten mit einer gewissen Vorsicht was die methodische Repräsentativität angeht zu betrachten.
2. Die im Vorläuferprojekt OA-TWS-IOC ausgelegten pH/O<sub>2</sub>-Floats zeigen hingegen ein sehr viel besseres Bild. Die Floats haben eine hohe Anzahl von Profilen erreicht und dabei ein durchgehend konsistentes und qualitativ deutlich besseres Verhalten an den Tag gelegt. Wir gehen davon aus, dass die mit diesen Floats gewonnenen Daten ein realistisches Bild der erreichbaren Genauigkeit geben. Leider betrifft dieses nur 2 Floats (sowie in etwas reduziertem Umfang auch das Ersatzfloat). Daher ist die statistische Absicherung bisher nicht adäquat für belastbare Aussagen.
3. Der subpolare Nordatlantik zählt ohne Frage zu jeden Regionen, in denen die gesamte Wassersäule zumindest bis zu einer Tiefe von 2000 m durch den globalen Wandel und die anthropogene CO<sub>2</sub>-Störung beeinflusst ist. Die Wahl eines stabilen tiefen Referenzhorizontes für die notwendige pH-Korrektur ist daher schon prinzipiell problematisch und weist auf eine inhärente Schwäche der gegenwärtigen Qualitätsprozeduren für pH hin. Gerade im Hinblick auf die Identifikation von Veränderungen im marinen C-Kreislauf sind pH-Werte von hoher Genauigkeit (accuracy) von besonderer Bedeutung. Dieses lässt sich u.E. in Regionen mit hoher Eindringtiefe von anthropogenem CO<sub>2</sub> und hoher interannueller Variabilität (Beispiel subpolarer Nordatlantik) nicht gewährleisten. Insofern ist unser Testfall als eine "worst case" Anwendung zu sehen.
4. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass sich in Regionen mit Abdeckung durch eine SOOP-Linie Crossovers mit Floatprofilen identifizieren lassen. Falls auf den SOOP-Linien pH gemessen wird, kann ein direkter Vergleich der Daten erfolgen. Falls, wie üblich, nur pCO<sub>2</sub> auf der SOOP-Linie gemessen wird, müssen die ohnehin vorgesehenen Methoden zur Transformation von pH in pCO<sub>2</sub> zur Anwendung kommen, um den Vergleich in pCO<sub>2</sub> vorzunehmen. Aufgrund der zusätzlichen Unsicherheiten, die dieser Transformation innewohnen, kann das Ergebnis nur ungünstiger ausfallen. Ein unmittelbare und weitgehend unkompromittierte Beurteilung der Qualität des von Floats gemessenen pH-Werts lässt sich daher nur im direkten pH-Vergleich erreichen. Dennoch ist eine spätere Qualitätskorrektur prinzipiell auch mit SOOP-pCO<sub>2</sub> möglich.

## Zusammenfassung

Die dargestellten Ergebnisse von DArgo2025 stellen eine solide Evidenz für die in gegenwärtigen Qualitätskontrollen des floatbasierten pH-Werts verbleibenden erheblichen Unsicherheiten dar. Auch wenn diese teilweise durch die fehlerbehafteten Floats verstärkt worden sein können und zudem die Testregion subpolarer Nordatlantik besondere Probleme bietet, erscheint das Ziel von pH-Messungen mit einer absoluten Genauigkeit von  $<0.01$  pH-Einheiten nicht zuverlässig erreichbar. Damit ergibt sich über die Verbesserung der Sensorik hinaus der Bedarf an einer unabhängigen Qualitätsüberprüfung im Oberflächenozean. SOOP-basierte pH- (oder  $pCO_2$ -) Messungen können zu diesem Zweck sinnvoll herangezogen werden. Wir sehen das Potential, hieraus eine systematische Qualitätskontrolle zu entwickeln.

## Voraussichtlicher Nutzen

Unsere Ergebnisse sollen Eingang finden in die internationale Diskussion innerhalb der BGC-Argo Gemeinschaft. Sie belegen die Notwendigkeit der weiteren Verbesserung der Qualität des pH-Sensors sowie der Routinen der DM-Qualitätskontrolle. Sie sind ebenfalls geeignet, die Zusammenarbeit zwischen SOCONET und BGC-Argo zu stärken und die von uns postulierten Synergiepotentiale systematisch zu heben.

## Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt

Während der Projektlaufzeit sind wir auf Fortschritte im Bereich der pH-Optoden aufmerksam geworden. Diese vom Prinzip her sehr vielversprechende aber bisher nicht geeignete Technologie hat möglicherweise inzwischen einen Qualitätssprung gemacht. Angesichts der erheblichen Probleme mit der ISFET-basierten pH-Methode erscheint es geboten, die aktuelle Version der pH-Optode der Fa. PyroScience intensiven Feldversuchen zu unterziehen. Eine stärkere Konkurrenz - methodisch als auch was die Hersteller angeht - wäre für die Evolution von pH-Sensoren für den Einsatz auf Argo-Floats sehr wünschenswert.

## WP4: Integration des nationalen BGC-Datenmanagements in Argo International, Analysen von Floats mit Nitratsensoren in der Ostsee

**IOW Förderkennzeichen 03F0857D**

**Dr. Henry Bittig, Malin Waern**

Optische Messverfahren werden auch zur Bestimmung der Nitratkonzentration genutzt. Als Nitratsensor für BGC-Argo Floats ist aktuell nur der SUNA-Sensor der Firma Satlantic (USA) kommerziell verfügbar. Zur Diversifizierung der Sensoroptionen soll hier der OPUS-Nitratsensor der Firma TriOS GmbH mit dem SUNA-Sensor vergleichend charakterisiert und auf Floats eingesetzt werden, wobei das Hauptaugenmerk auf der Sicherstellung einer einheitlichen Datenqualität liegt, sowie auf der Bestimmung der Genauigkeit und Stabilität der OPUS-Messungen. Durch den Einsatz der BGC-Argo Floats in der Ostsee werden einerseits die deutschen Argo-Aktivitäten auf diese Meeresregion ausgeweitet und das IOW als neuer Argo-Akteur eingebunden. Andererseits können in der Ostsee die für BGC-Argo verwendeten Routinen zur Auswertung und Qualitätskontrolle von Nitratmessungen in ein Umfeld mit weiteren optisch aktiven, absorbierenden Stoffe validiert und weiterentwickelt werden. Dies wird auch der Genauigkeit der Messungen im globalen Tiefenozean zugutekommen.

### Ablauf

Ziel dieses Teilprojekts war die Integration und Evaluierung zweier Nitratsensoren, dem OPUS-Sensor der Firma TriOS GmbH sowie dem SUNA-Sensor der Firma SeaBird Scientific, auf BGC-Argo Floats sowie deren Einsatz in der Ostsee mit dem Hintergrund (a) eine Alternative zum SUNA-Sensor für das BGC-Argo Programm zu evaluieren und damit ggfs. Diversifizierungsoptionen zu eröffnen und (b) Nitratmessungen durch BGC-Argo in der Ostsee zu etablieren.

Voraussetzung hierfür ist (i) die Integration beider Sensoren auf einer Float-Plattform, (ii) eine vergleichende Charakterisierung beider Sensoren, (iii) der Feldeinsatz auf verschiedenen Plattformen in der Ostsee, und (iv) angepasste Routinen zur Datenauswertung unter Berücksichtigung der optischen und chemischen Besonderheiten der Ostsee.

Die tatsächlich realisierten Arbeiten des Vorhabens waren von der Corona-Pandemie nicht unbeeinflusst. Damit verbundene Einschränkungen (z.B. Home Office- und Ein-Personen-Regelungen) haben in erster Linie die Laborarbeiten beeinflusst bzw. verhindert, was an entsprechender Stelle vermerkt ist. Die Auswertungen stützen sich dadurch in stärkerem Maße auf die gewonnenen Felddaten. Darüber hinaus hat sich die Einarbeitung der neuen Projektangestellten dadurch schwieriger gestaltet bzw. über einen längeren Zeitraum gestreckt, so dass nicht alle Arbeiten und Auswertungen im avisierten Umfang durchgeführt werden konnten.

Die Float-Integration des OPUS Sensors auf Provor CTS5 Floats durch NKE sowie die Beschaffung von zwei dual-SUNA/OPUS Floats wurde durch den Projektpartner BSH beauftragt und abgewickelt. In Bezug auf die OPUS Sensorintegration war Henry Bittig (PI IOW) der konkrete Ansprechpartner für NKE um die Details der Umsetzung in einem gemeinsamen „general specification“ Dokument zu spezifizieren. Dies enthält für einen erfolgreichen Floateinsatz wichtige Angaben wie z.B. zur Anbindung/Kommunikation des Sensors, in welchen Float-Phasen (z.B. Parkdrift, ab- oder aufsteigendes Profil) welcher Operationsmodus für den Sensor einstellbar sein muss, welche Daten ausgelesen und übermittelt werden, oder wie der Sensor mechanisch am Float angebracht werden soll

(Abb. WP4.1). Da am Ende nur die so spezifizierten Daten zur Verfügung stehen, bestimmt das „general specification“ Dokument maßgeblich „wie gut“ ein Sensor ist und welche Schlüsse aus den Sensordaten im Feld gezogen werden können.

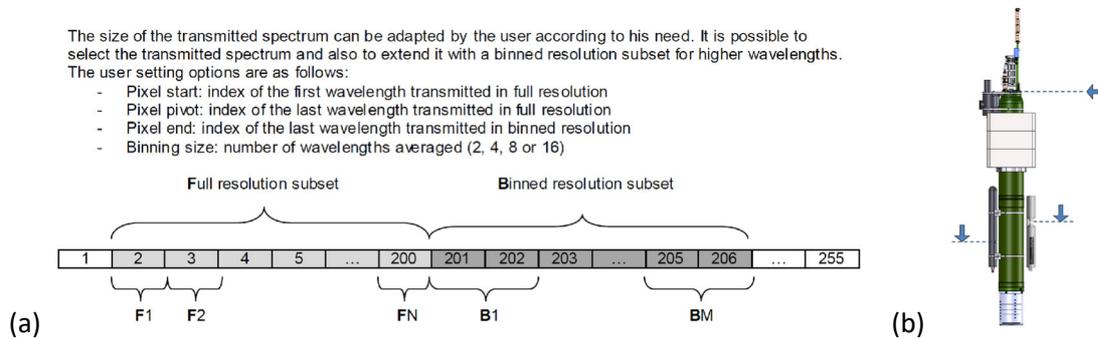


Abbildung WP4.1: Beispiele der OPUS-Sensorintegration aus dem „general specification“ Dokument. (a) Für die Datenübermittlung der 256 Wellenlängen wurde ein teilweises binning implementiert, das gleichzeitig verlustfreie Daten im UV-Bereich sowie Reduzierung des Datenvolumens im längerwelligen, sichtbaren Spektrum ohne Abschneiden der Information ermöglicht. (b) Mechanische Anbringung und Positionierung des OPUS-Sensors (unten rechts am Float) analog zum SUNA-Sensor (unten links am Float).

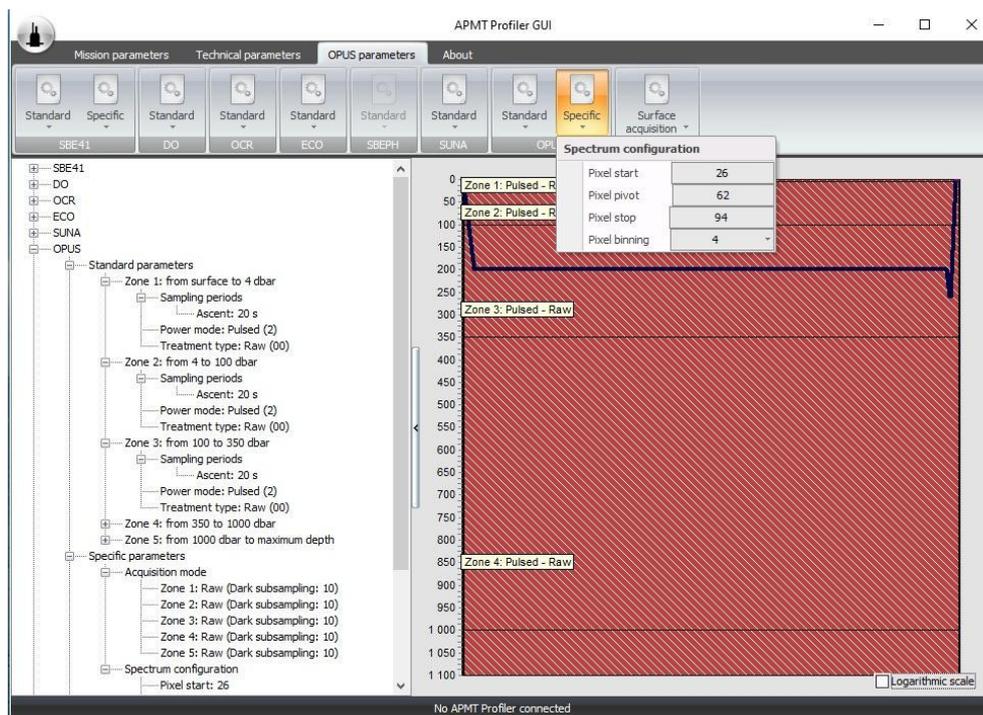


Abbildung WP4.2: Screenshot der APMT Profiler GUI des Floatherstellers NKE zur Konfiguration von CT55 Floats. Hervorgehoben sind die Einstellmöglichkeiten für die OPUS-Sensorkonfiguration, die im Rahmen der Sensorintegration entsprechend des „general specification“ Dokuments implementiert wurden.

## Integration eines zweiten Nitratsensors

Im Rahmen der Floatintegration wurde der OPUS-Sensor auch in die sog. „APMT Profiler GUI“ des Floatherstellers NKE eingebunden, um die Float- und Sensorconfiguration der CTS5-Floats zu erleichtern. Dies umfasst sämtliche konfigurierbare Sensorparameter (entsprechend des „general specification“ Dokuments) sowie eine Abschätzung der übermittelten Datenmenge pro Profil und der Ausdauer (als Anzahl an Profilen/Lebensdauer) basierend auf dem Energieverbrauch der aktuellen Konfiguration (Abb. WP4.2).

Aus Sicht vom Projektende hat sich die Integration und der Umfang der übermittelten Daten als sehr funktional erwiesen. Als Zusatzinformation hätte man die Intensität der OPUS Referenz-LED mit in die übermittelten Daten aufnehmen können. Zwar ist der genaue Nutzen für die Datenauswertung noch nicht klar, als weitere Qualitätsinformation zur Lampenintensität erscheint sie aber möglicherweise hilfreich.

## Sensorbasierte Nitratmessungen (AP3-AP7)

### Vergleichende Charakterisierung von SUNA und OPUS Sensor (AP3-AP5)

Durch den Vorteil einer kontrollierten Laborumgebung, bei der einzelne Umweltfaktoren (z.B., Temperatur oder Nitratgehalt) gezielt beeinflusst werden können, waren für das Projekt ausführliche Laborarbeiten geplant. Coronabedingt fielen sie im Projektzeitraum weniger umfangreich aus. Es können aus der Gesamtschau mit den Felddaten aber trotzdem eine Reihe von Informationen abgeleitet werden:

#### Lampencharakteristik:

Die Messung von sauberem Wasser (sog. MilliQ) liefert am Sensordetektor die Intensität der Lampe ohne Absorption durch zusätzliche gelöste Analyten (Abb. WP4.3a). Sie dient also als Referenz ( $I_0$ ) und Grundlage für die Absorptionsmessungen. Während der SUNA-Sensor eine Deuterium-Lampe nutzt, verwendet der OPUS-Sensor eine Xenon-Blitzlampe. Der Unterschied zeigt sich durch jeweils charakteristische Banden in der Lampenintensität. Im Vergleich mit den Extinktionsspektren relevanter Analyten (Abb. WP4.3b) ist insbesondere die Lampenintensität im UV-Bereich  $<260$  nm bedeutend, um ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis und damit eine hohe Sensitivität zu erhalten. Hier zeigen beide Sensoren eine hohe Intensität. Ein weiterer Faktor ist die Reproduzierbarkeit der Lampenintensität. Eine geringe Reproduzierbarkeit (hohe Variabilität der Intensität) führt im Ergebnis zu einer Reduktion des Signal-Rausch-Verhältnisses und damit der Sensitivität. Hier zeigt der OPUS-Sensor größere Variabilität als der SUNA-Sensor (Abb. WP4.3c), was vermutlich durch das Design der Xenon-Blitzlampe bedingt ist. Gleichzeitig besitzt der OPUS-Sensor allerdings eine eingebaute Referenz-LED, deren Daten bisher nicht in die Auswertung mit einfließen und die u.U. zur Normalisierung der sample-to-sample Variabilität genutzt werden kann. Damit würde sich die effektive Sensitivität des OPUS deutlich verbessern. Dies näher zu untersuchen ist Gegenstand weiterführender Arbeiten.

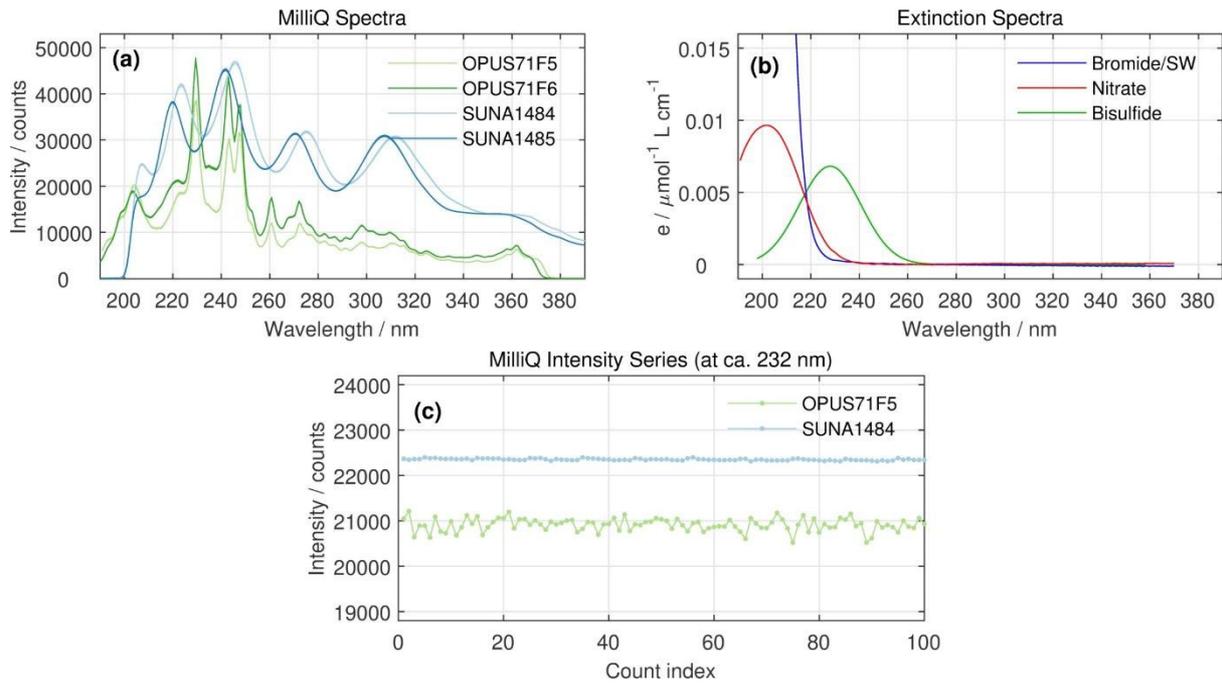


Abbildung WP4.3: (a) MilliQ Intensitätsspektren für beide im Labor verwendeten SUNA und OPUS-Sensoren. (b) Absorptionsspektren pro  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (sog. Extinktion) für dominante, im UV-Bereich absorbierende Analyten. (c) Zeitserie der MilliQ Intensität bei 232 nm zur Illustration der Reproduzierbarkeit.

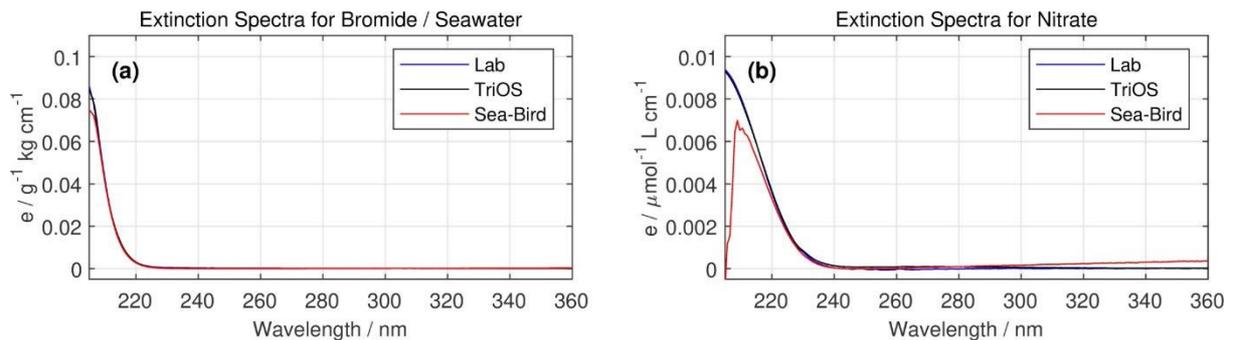


Abbildung WP4.4: Vergleich der Extinktionsspektren zwischen Hersteller-Kalibrierung (SUNA: SeaBird; OPUS: TriOS) und eigener Labor-Kalibrierung (Lab) für (a) Bromid  $\text{Br}^-$  und (b) Nitrat  $\text{NO}_3^-$ .

### Kalibrierung:

Für die Nitratmessung per UV-Absorptionsmessung gilt, dass (i) sich die Absorptionen einzelner Komponenten addieren:

$$A_{total} = \sum_i A_i \quad , i = \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{HS}^-, \text{CDOM}, \dots \quad (1)$$

und (ii) die einzelnen Absorptionen dem Lambert-Beerschen Gesetz folgen:

$$A_i(\lambda) = -\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \varepsilon_i(\lambda) l c_i \quad , \quad (2)$$

wobei  $A_i$  die Absorption,  $I$  die Intensität des transmittierten Lichts,  $I_0$  die Intensität des einfallenden Lichts (= MilliQ Spektrum),  $\varepsilon_i$  der Extinktionskoeffizient,  $l$  die Länge des optischen Pfads (10 mm) und  $c_i$  die Konzentration des absorbierenden Analyten ist.

Ausschlaggebend für die Genauigkeit der Sensormessungen ist neben dem MilliQ-Spektrum ( $I_0$ , Abb. Wp4.3a) die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten, die für die Umrechnung zwischen Absorption und Konzentration verantwortlich sind. Im Vergleich zwischen Hersteller- und eigener Laborkalibrierung zeigt sich eine gute Übereinstimmung sowohl für Bromid als auch für Nitrat (Abb. 4a, b). Für den Einsatz in BGC-Argo ist das Aufwand-Nutzen-Verhältnis einer individuellen Nachkalibrierung der Sensoren daher eher hoch und es können stattdessen die Herstellerangaben verwendet werden.

In der Ostsee unter euxinischen Bedingungen tritt zusätzlich Hydrogensulfid  $\text{HS}^-$  (engl: Bisulfide) als UV-aktive Verbindung auf. Der genaue Anteil am Gesamt- $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt ist pH-abhängig entsprechend:



Bei einem typ. pH-Bereich in der Ostsee zwischen 7-8 liegt ca. 50.91 % des per nasschemischer Analyse zugänglichen Gesamt- $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalts als UV-aktives  $\text{HS}^-$  vor. Die Laborkalibrierung zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten muss unter Sauerstoffausschluss erfolgen, was entsprechend aufwendig ist. Im Vergleich der Herstellerkalibrierungen zeigen sich Unterschiede sowohl in der Lage des charakteristischen Absorptionspeaks bei etwa 230 nm als auch in der Intensität (Abb. WP4.5a). Bei einer eigenen Labormessung war die beobachtete  $\text{HS}^-$ -Absorption etwa 5-fach stärker als erwartet (möglicherweise experimentell verursacht). Die starke Absorption im Bereich  $<245$  nm erzeugte so Sättigungseffekte im Extinktionsspektrum, weswegen eine Wiederholung geplant war. Corona-bedingt und aufgrund des Aufwands zum Sauerstoffausschluss konnte sie nicht in der Projektlaufzeit realisiert werden. Sie soll im Nachgang an DArgo2025 noch einmal durchgeführt werden und dabei neben der pH-Abhängigkeit auch eine evtl. vorhandene Temperaturabhängigkeit (ähnlich wie bei Bromid) untersucht werden. Für die weiteren Arbeiten im Projekt wurde das Spektrum von TriOS mit einem aus den Felddaten abgeleiteten, empirischen Offset von  $-2$  nm verwendet.

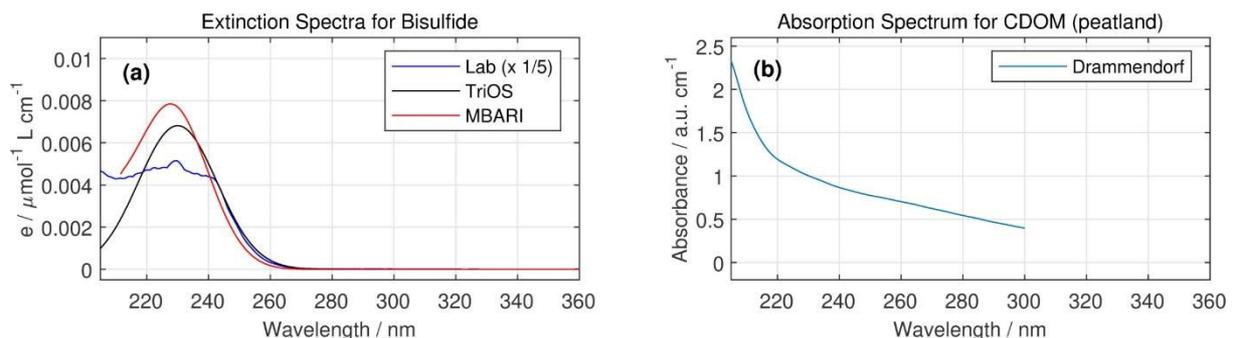


Abbildung WP4.5: (a) Vergleich der Extinktionsspektren zwischen Hersteller-Kalibrierung (ISUS = SUNA-Vorgänger: MBARI; OPUS: TriOS) und eigener Labor-Kalibrierung (Lab) für  $\text{HS}^-$ . Die eigene Laborkalibrierung erfolgte in zu konzentrierter Lösung, so dass sich Sättigungseffekte im Extinktionsspektrum zeigen. Zusätzlich ist sie um einen empirischen Faktor 5 intensiver, dessen Ursache z.Z. noch unklar ist. (b) CDOM Absorptionsspektrum in einem wiedervernässten Moorgebiet (Drammendorf) als Illustration für land-basierten CDOM-Import in die Ostsee

Die Absorption von gelöstem organischen Material (CDOM) wird für Anwendungen im offenen Ozean i.d.R. nicht separat bestimmt und stattdessen per linearer Basislinie approximiert. So fasst die aktuelle BGC-Argo Nitrat-Prozessierung die Absorption durch CDOM, durch (unbestimmte) weitere Komponenten und sonstige Effekte (z.B. Lampendrift) im Term  $A_{CDOM}$  als eine lineare Basislinie entsprechend folgender Gleichung mit zwei Freiheitsgraden zusammen:

$$A_{CDOM} = a_1 \cdot \lambda + a_2 \quad , \quad (3)$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge angibt und  $a_1$  und  $a_2$  Fit-Parameter sind.

Für den offenen Ozean ist diese Praxis nach aktuellem Stand funktional. In der Ostsee ist der CDOM-Gehalt bedeutend höher und maßgeblich landseitig durch Flusseinträge etc. bestimmt. Durch HiWi-Mittel aus dem Projekt wurden zusätzlich zum Projektantrag eine Probennahme in einem wiedervernässten Moorgebiet bei Drammendorf unterstützt (Kooperation: Baltic Transcoast-Projekt), um Aufschlüsse zur dortigen optischen CDOM-Charakteristik zu erhalten. Die Daten hierzu deuten darauf hin, dass die Annahme der Linearität für CDOM in der Ostsee vermutlich nicht zutreffen dürfte (Abb. WP4.5b).

#### Stromverbrauch und Energiebudget:

Ein weiterer entscheidender Faktor zum Floateinsatz ist der Energieverbrauch pro Messung, da nur eine begrenzte Batteriekapazität zur Verfügung steht. Hierfür wurde der Stromverbrauch des SUNA-Sensors und des OPUS-Sensors in verschiedenen Messmodi im Labor untersucht. Aus der Zeitserie des Stromverbrauchs bei gegebener Spannung lässt sich die Energie pro Messung verfolgen (Abb. WP4.6a, b)

Während der SUNA-Sensor über jahrzehntelange Verfeinerung für den Floateinsatz optimiert ist, findet der OPUS-Sensor typischerweise in anderen Bereichen Anwendung. Eine Optimierung für den Floateinsatz ist noch nicht verfügbar, was sich auch im Funktionsumfang zeigt: So wird für den OPUS Sensor z.B. permanent ein Browser-Interface betrieben, worüber der Sensor gesteuert oder die Ergebnisse der aktuellen Messung angezeigt werden können. Während dies für einen Floateinsatz nicht nützlich ist (hier wird die serielle Schnittstelle zur Kommunikation genutzt), scheint es sich in einem erhöhten Grundstromverbrauch von ca. 130–140 mA im Ruhemodus oder zwischen den Messungen zu zeigen (Abb. WP4.6b), während dieser beim SUNA-Sensor fast vernachlässigbar ist (Abb. WP4.6a). Für die OPUS-Integration ist es daher deutlich entscheidend(er), die Dauer für die der Sensor angeschaltet ist, kurz zu halten.

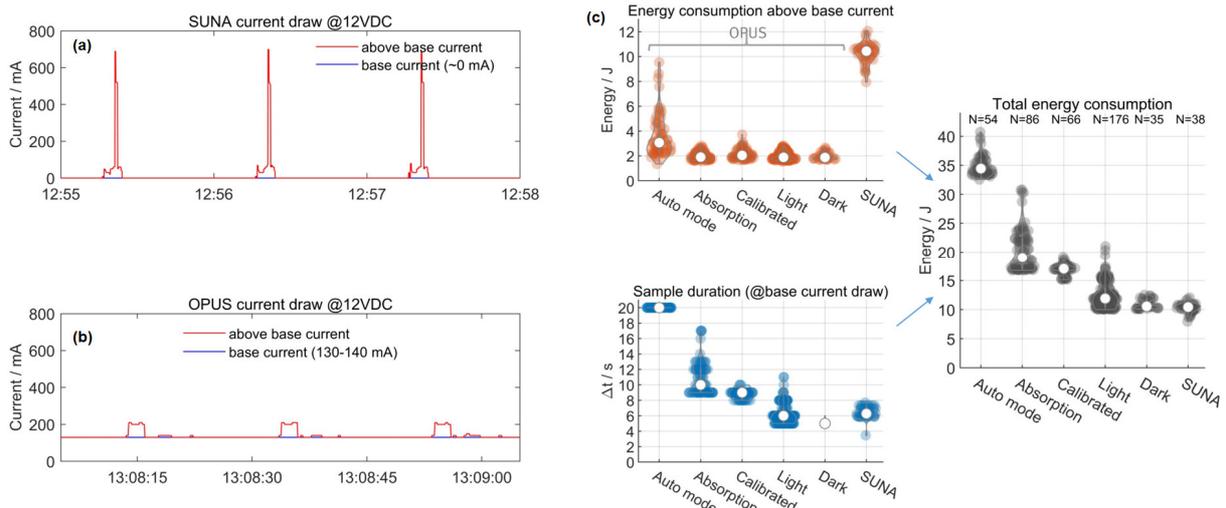


Abbildung WP4.6: (a) SUNA Stromverbrauchskurve im Labor, die stark ausgeprägte Peaks im Zusammenhang mit Lampenblitzen zeigt (rot), während der übrige Stromverbrauch zum Betrieb des Sensors fast vernachlässigbar ist (blau). (b) OPUS Stromverbrauchskurve im Labor, die einen merklichen Grundstrom (blau) beim Betrieb des Sensors zeigt (ca. 130-140 mA), sowie einen über den Grundstrom hinausgehenden Verbrauch im Zusammenhang mit Lampenblitzen (rot). (c) Die Kombination aus Verbrauch oberhalb des Grundstroms (rot) und Dauer der Messung bei Grundstromverbrauch (blau) ergibt den Energiebedarf pro Messung (schwarz). Für den OPUS-Sensor sind verschiedene Betriebsarten aufgeführt, von denen auf den Floats wird nur Light, Dark, oder Calibrated (=Light + Dark) genutzt werden.

Daneben hat der OPUS Sensor mehrere Betriebsmodi: (a) einen sog. auto mode, bei dem der Sensor selbstständig aus dem Absorptionsspektrum, aber ohne zusätzliche Informationen einer CTD zu Temperatur oder Salzgehalt, die mögliche Konzentration einer Reihe von Analyten abschätzt; (b) einen absorption mode, bei dem nur das Absorptionsspektrum ausgegeben wird; (c) einem calibrated mode, bei dem ein Spektrum der über dark-Messung korrigierten Detektorintensität ausgegeben wird; sowie (d) und (e) der Detektorintensität für eine Licht-/Hellspektrum bzw. ein Dunkelspektrum („dark“). Die Modi bauen dabei aufeinander auf, d.h., (c) calibrated lässt sich aus (d) Licht- und (e) Dunkelspektrum ableiten; (b) absorption ist identisch zu (c) calibrated bis auf eine im Sensor hinterlegte Skalierung mit der MilliQ-Intensität; und (a) analysis ist im Spektrum identisch zu (b) absorption bis auf die zusätzliche Analyse im Sensor. Für jeden dieser Modi ist der Stromverbrauch über dem Grundstrom in etwa gleich (Abb. WP4.6c, rot), was wir mit dem durchweg gleichen Energiebedarf für einen Lampenblitz zur Aufnahme eines Spektrums interpretieren. Auch bei dem aktuell genutzten „dark“-Modus wird zuvor einmal die Lampe genutzt. Größere Unterschiede bestehen jedoch in der Dauer einer Messung für die jeweiligen Modi (Abb. WP4.6c, blau), was sich wiederum im akkumulierten Stromverbrauch (Messzeit \* Grundstrom) und damit im Gesamtstromverbrauch zeigt (Abb. WP4.6c, schwarz). Hier haben die Einzelspektren light oder dark im Laborversuch in etwa den gleichen Stromverbrauch wie eine SUNA-Messung, welche vornehmlich durch den Lampenblitz bestimmt wird (Abb. WP4.6c, rot). Durch Absenken des Grundstromverbrauchs gäbe es für den OPUS hier noch Optimierungspotential.

Da BGC-Argo über ein leistungsfähiges Datensystem verfügt besteht kein Interesse daran, mit zusätzlichem Aufwand/Energieverbrauch verbundene Berechnungen auf dem Sensor durchzuführen, die auch im Nachhinein durch das Datensystem durchgeführt werden können. Darüber hinaus berücksichtigt die BGC-Argo Auswertung die gemessenen Werte zu Temperatur und Salzgehalt, was durch die on-board Analyse des Sensors nicht geleistet wird. Es besteht daher kein Interesse, auf Floats

die Modi (a) analysis oder (b) absorption zu nutzen. Für die Floatintegration wurde daher nur (c) calibrated, (d) light und (e) dark berücksichtigt.

	(i) Ostsee-Deployment (5 Tage Cycle; BGC: 2 dbar Intervall)		(ii) Full-BGC 2000 dbar Deployment (10 Tage Cycle; BGC: 5 dbar Intervall)	
	(a) mit SUNA	(b) mit OPUS	(a) mit SUNA	(b) mit OPUS
Anteil Energieverbrauch				
CTD	22 %	18 %	27 %	21 %
Sauerstoff	1 %	1 %	1 %	1 %
Radiometrie	1 %	1 %	1 %	1 %
Chla/Trübung	3 %	3 %	4 %	3 %
pH	--	--	1 %	1 %
Nitrat	9 %	23 %	12 %	29 %
theoretische Anzahl Profile	407	346	175	142
theoretische Lebensdauer / Jahre	5.5	4.7	4.8	3.9

*Tabelle WP4.1: Abschätzung der Anzahl der Profile sowie der Float-Lebensdauer für ein full-BGC Float mit SUNA- bzw. OPUS-Nitratsensor in der Ostsee bzw. im Nordatlantik. Die Abschätzung sowie Werte für den jeweiligen Sensoranteil am Gesamtenergieverbrauch stammen aus der APMT Profiler GUI von NKE und basieren auf der im Rahmen von DArgo2025 durchgeführten erstmaligen Implementierung des OPUS-Sensors auf Floats. (Anmerkung: Der Float-pH Sensor ist inkompatibel mit euxinischen Bedingungen, die in der Ostsee auftreten. Er wurde daher beim Ostsee-Deployment nicht berücksichtigt.)*

Mit Hilfe der Abschätzung des Energieverbrauchs mittels NKE's APMT Profiler GUI (Abb. WP4.2) lassen sich verschiedene Einsatzszenarien durchspielen, was wir für einen Vergleich zwischen (a) SUNA und (b) OPUS als jeweiligem Nitratsensor einmal (i) in für eine Auslegung in der Ostsee und einmal (ii) in einer typischen BGC-Argo Auslegung im Nordatlantik mit allen sechs BGC-Argo Parametern genutzt haben (Tab. WP4.1).

Im direkten Vergleich ergibt sich für ein Ostseefloat mit OPUS Sensor ein erhöhter Stromverbrauch und verbunden eine Reduktion der Lebenszeit um ca. 15 % im Vergleich zu einem Float mit SUNA. Der OPUS-Sensor macht hierbei jeweils 10 Licht- und eine Dunkelmessung. Während im Laborversuch der Stromverbrauch hierfür vergleichbar zum SUNA war (Abb. WP4.6c), kommen pro Messung noch zusätzliche sog. „warm-up“- und „cool-down“-Zeiten hinzu, um jeweils eine ordnungsgemäße Messung zu gewährleisten. Während dieser Zeiten, die für diese erstmalige Implementierung des OPUS-Sensors auf Floats von uns konservativ (großzügig) gewählt wurden, wird der Sensor weiter mit Strom versorgt. Durch den spürbaren Grundstromverbrauch des OPUS äußert sich das in einem erhöhten Energieverbrauch. Trotzdem erreicht sowohl ein SUNA-Ostseefloat als auch ein OPUS-Ostseefloat eine theoretische Lebensdauer von ca. 5 Jahren. In der Praxis würde man dank der guten Zugänglichkeit evtl. die Messfrequenz (von Euro-Argo sind für Rand- und Schelfmeere mind. alle 5 Tage empfohlen) oder die Tiefenauflösung bestimmter Sensoren (z.B. Radiometrie, Chla, Trübung) erhöhen und das Float nach 2-3 Jahren bergen, reparieren und warten sowie anschließend neu aussetzen.

Für ein BGC-Argo Float im Nordatlantik ergibt sich ein ähnliches Bild. Hierfür wurde ein 2000 dbar Profil im Standard 10 Tage - Intervall zugrunde gelegt. Zur Vergleichbarkeit werden alle BGC-Sensoren einheitlich im 5 dbar Intervall gemessen (In der Praxis wäre dies insbesondere für die bio-optischen

Messungen mit variablen Tiefenstufen gestaltet.). Hierbei ergibt sich eine Reduktion der Lebenszeit um ca. 19 % bzw. von etwa 4.8 Jahren auf 3.9 Jahre. Im Vergleich zum Ostseeinsatz werden hier pro Profil mehr Messpunkte genommen, wodurch der Unterschied stärker ausfällt.

Legt man als Anschaffungskosten für SUNA- und OPUS-Sensor die Preise zu Projektbeginn zugrunde (39 500 € bzw. ca. 19 000 € inkl. MwSt.) und nimmt an, dass die Kosten für die übrigen Floatbestandteile die gleichen sind, so erhält man bei einem Preis für die übrigen Floatbestandteile von ca. 69 200 € die gleichen Investitionskosten pro Profil (ca. 621 € / Profil; bei einer Gesamtinvestition von 108 700 € für ein SUNA-Float bzw. 88 200 € für ein OPUS-Float). Sind die tatsächlichen Floatkosten höher, hat das SUNA-Float einen geringeren Preis pro Profil, während bei niedrigeren Floatkosten das OPUS-Float einen niedrigeren Preis pro Profil zeigt. Ohne Nitratsensor bewegten sich die Preise für ein entsprechendes CTS5 Float zu Projektbeginn bei etwa 94 000 € (inkl. MwSt.), d.h. ein SUNA-Float stellt für den zugrunde gelegten Nordatlantikeinsatz die etwas ökonomischere Variante dar. Würde durch Optimierung des OPUS-Betriebs z.B. des Grundstromverbrauchs oder der Gesamtzeit, die der Sensor angeschaltet ist, die Anzahl der Profile auf  $\geq 149$  steigen (entspricht  $\leq 15$  % weniger Profile als das SUNA-Float), wäre das OPUS-Float wieder gleichauf bzw. ökonomischer. Der Unterschied zwischen SUNA und OPUS ist also im Moment gering aber das Optimierungspotential für den OPUS-Sensor noch nicht ausgeschöpft.

Die in DArgo2025 gesammelten Ergebnisse werden daher positiv für die Diversifizierung der Nitratsensor-Optionen für BGC-Argo gesehen. Die weitere Sensoroptimierung hängt allerdings zu großen Teilen vom Willen bzw. der Motivation des Sensorherstellers TriOS ab, hier BGC-Argo als wertbringenden Kunden gegenüber seinen anderen Aktivitäten zu erkennen und entsprechende Ingenieursstunden für die Weiterentwicklung zuzuteilen. Die Interaktion mit der verantwortlichen TriOS-Entwicklungsabteilung war für die Integration und übrigen DArgo2025-Arbeiten durchweg positiv. Die Entscheidung für eine Sensoroptimierung muss allerdings von der TriOS-Geschäftsführung gefällt werden, wofür im Sinne von BGC-Argo das Gespräch gesucht werden soll.

#### Feldeinsatz auf verschiedenen Plattformen in der Ostsee (AP3-AP4)

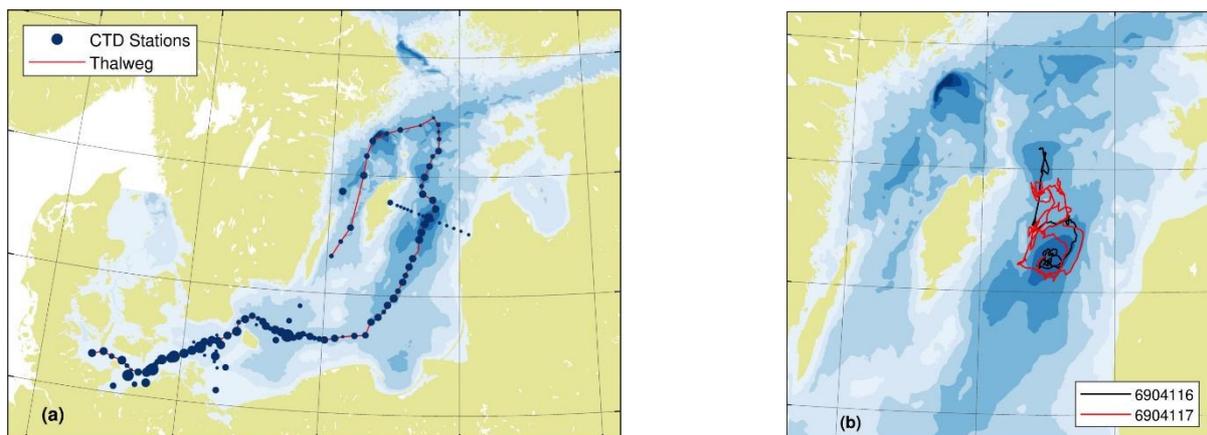


Abbildung WP4.7: (a) Karte der CTD Stationen mit SUNA- und OPUS-Geräteeinsatz. Die Größe symbolisiert die Anzahl der Wiederholungen während der Projektlaufzeit. Der Talweg-Transekt ist in rot dargestellt). (b) Float-Drift der beiden DArgo2025 dual-Nitrat BGC-Argo Floats im östlichen Gotlandbecken.

#	Fahrt	Datum	OPUS 71F5	OPUS 71F6	SUNA 1484	SUNA 1485
1	EMB253*	28.09.-02.10.2020	CTD	CTD		
2	EMB251	11.11.-23.11.2020	CTD	---	CTD	---
3	EMB256	25.01.-07.02.2021	CTD	---	CTD	---
4	EMB261	18.03.-31.03.2021	CTD	underway	CTD	underway
5	EMB264	03.05.-14.05.2021	CTD	underway	CTD	underway
6	EMB271	19.07.-31.07.2021	CTD	underway	CTD	underway
7	EMB280*	03.11.-15.11.2021	CTD	underway	CTD	underway

*Tab. WP4.2: Übersicht über OPUS/SUNA-Geräteeinsatz an Bord der F/S Elisabeth Mann Borgese im Rahmen der BMP-Fahrten des IOW (\* = mit DArgo2025-Personal an Bord). Die SUNA-Sensoren wurden Ende Oktober 2021 geliefert (M1).*

Die beiden vom Projektpartner ICBM beigestellten OPUS-Sensoren (SN 71F5, 71F6) sowie die beiden im Projekt beschafften SUNA-Sensoren (SN 1484, 1485) wurden neben den obigen Laborarbeiten für Feldmessungen im CTD-Einsatz und im underway-Betrieb an Bord der F/S Elisabeth Mann Borgese verwendet (Abb. WP4.7a und Tab. WP4.2 für einen Überblick). Eine Mitfahrt zur Einrichtung der CTD-Messungen war zu Beginn auf EMB253 möglich, bevor verschärfte Corona-Regelungen zum Zutritt an Bord bzw. zur Mitfahrt (z.B. Kammer-Einzelbelegung) die Betreuung der Instrumente erschwerten. Die underway-Messungen konnten entsprechend zur EMB261 im März 2022 etabliert werden und eine erneute Mitfahrt war auf EMB280 möglich. Die beiden im Projekt beschafften SUNA-Sensoren sollen nach Projektende weiter für Messungen im Rahmen des BMP-Programms eingesetzt werden.

Im Verlauf der frühen Fahrten zeigte sich, dass die interne Uhr des OPUS-Sensors mit der Zeit eine Drift aufweist, die im Verlauf einer Ausfahrt zu einem Versatz im Minutenbereich führt. Damit die OPUS-Daten mit den CTD-Daten, Flaschenproben und SUNA-Daten verglichen werden können, muss diese entsprechend korrigiert werden. Da die UV-Absorption durch die Br<sup>-</sup>-Absorption vom Salzgehalt abhängt, lässt sich der Zeitversatz gegenüber des CTD-Salzgehalts ermitteln. Ab der Fahrt EMB261 wurde das Problem durch neu-initialisieren der OPUS-Sensorzeit mit der GPS-Zeit zu Beginn jeder Messung umgangen.

Ein Beispiel für Flaschenproben- bzw. Sensor-basierte Messungen ist in Abb. WP4.8 für die Fahrt EMB264 sowie für das zuerst ausgelegte BGC-Argo Float 6904117 (Abb. WP4.9) beispielhaft dargestellt. Eine eingehende Diskussion der Ergebnisse erfolgt im Abschnitt (iv).

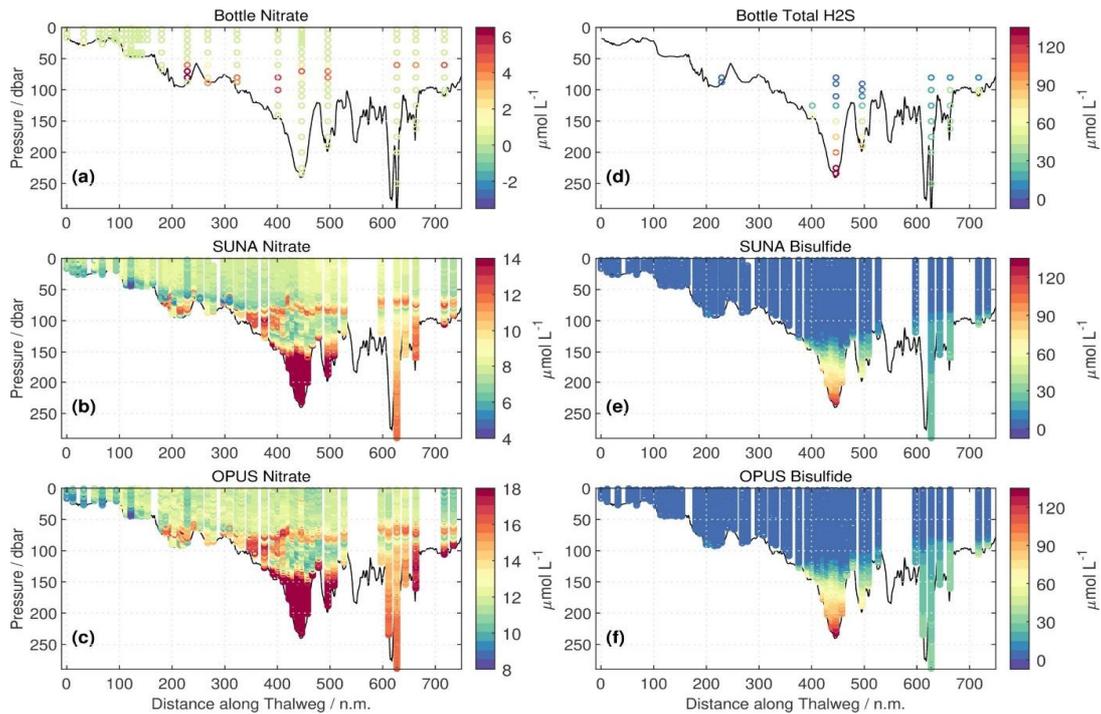


Abbildung WP4.8: Talweg-Transect der Fahrt EMB264 mit Nitratdaten (linke Spalte) und Gesamt-H<sub>2</sub>S bzw. HS<sup>-</sup>-Daten (rechte Spalte) basierend auf diskreten Flaschenproben (erste Zeile), und SUNA- bzw. OPUS-Sensordaten (zweite und dritte Zeile). Für die Nitratsensoren sind unkorrigierte Daten dargestellt. Die Skalierung zwischen (a)-(c) ist bis auf einen Offset gleich. Die deutlich höhere Datendichte und Detailtiefe der Sensoren gegenüber diskreter Beprobung ist deutlich erkennbar. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sulfid ist bei beiden Nitrat-Sensoren eine Beeinflussung des Nitratwerts zu erkennen (s. Abschnitt iv).

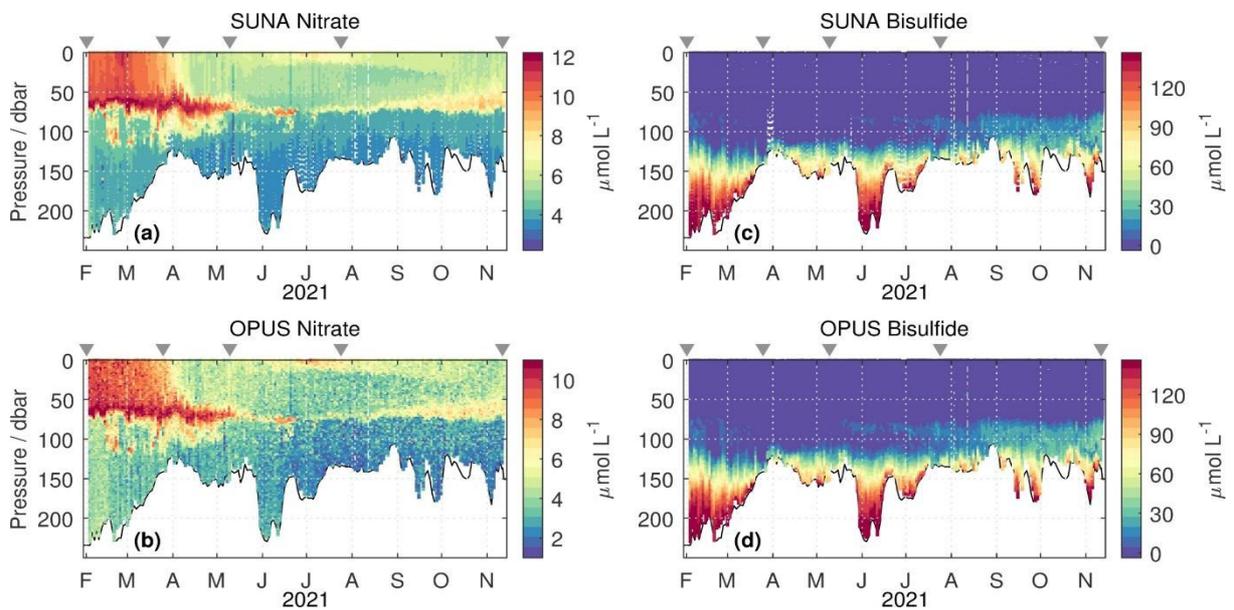


Abbildung WP4.9: Zeitserie des dual-Nitrat Floats 6904117 im östlichen Gotlandbecken mit Nitratdaten (linke Spalte) und HS<sup>-</sup>-Daten (rechte Spalte) basierend auf SUNA- bzw. OPUS-Sensordaten (erste bzw. zweite Zeile). Für die Nitratsensoren sind unkorrigierte Daten dargestellt. Die Skalierung zwischen (a) und (b) ist bis auf einen Offset gleich. Graue Pfeile markieren Zeitpunkte mit Vergleichsprofilen aus diskreten Flaschenproben durch EMB-Fahrten im Rahmen des BMP.

Float-SN	Float-WMO	Datum der Auslegung	Datum der Bergung	Anzahl Profile
P53340-20DE002	6904117	01.02.2021	12.11.2021	201
P53340-20DE001	6904116	25.03.2021	30.03.2022	204

Tabelle WP4.3: Übersicht über die Einsätze der beiden BGC-Argo Floats mit Nitrat-Doppelsensorik im östlichen Gotlandbecken.

Hauptziel des DArgo2025 IOW-Teilprojekts war die Eignung des OPUS-Sensors für BGC-Argo zu untersuchen. Entsprechend war die Auslegung von 2 BGC-Argo Floats mit Nitrat-Doppelsensorik (Beschaffung durch BSH-Projektpartner) Kernstück der Arbeiten. Beide Floats wurden erfolgreich durch IOW-Kollegen an Bord der *F/S Elisabeth Mann Borgese* im östlichen Gotlandbecken ausgelegt und geborgen (Abb. WP4.7b und Details in Tab. WP4.3). Die vorläufige Einbindung und Integration des IOW in die deutschen Argo Aktivitäten war somit erfolgreich, ebenso wie die Ausdehnung der deutschen BGC-Argo Messungen in die Ostsee.

Das geplante gezielte Training von IOW- und Projektpersonal zu Float-Wartung und Batteriewechsel in Frankreich musste Corona-bedingt ausfallen. Der Kreis zwischen Bergung und Wiederauslegung für Ostsee-Floataktivitäten kann daher entgegen der ursprünglichen Planung noch nicht eigenständig geschlossen werden. Damit verbunden sind für Folgeprojekte höhere Zeit- und Kostenaufwände, da Floats zurück zum Hersteller gesandt, dort in die Produktion/Wartung eingetaktet, und anschließend wieder zurückgesandt werden müssen. Ein entsprechendes technisches Training von IOW-Personal kann hoffentlich in einem Folgeprojekt nachgeholt werden.

#### Routinen zur Datenauswertung in der Ostsee (AP6-AP7)

Die Auswertung zur Bestimmung des Nitratgehalts basiert im Grundprinzip auf der spektralen Nachbildung der Gesamtabsorption durch die Absorptionen der einzelnen Analyten (Gl. 1). Im ozeanischen Kontext werden dabei Bromid und Nitrat nach Lambert-Beer (Gl. 2) und CDOM per Näherung als lineare Basislinie (Gl. 3) verwendet. Die entsprechenden Konzentrationen (Gl. 2) bzw. fit-Parameter (Gl. 3) erhält man durch Regression aus den Messdaten. Für BGC-Argo im offenen Ozean wird hierfür der Wellenlängenbereich 217–240 nm verwendet. Außerdem wird zur Reduktion der Freiheitsgrade die parallele CTD-Messung genutzt, um über den Salzgehalt die theoretische Bromidabsorption abzuziehen, wodurch man die sog. „TCSS-Absorption“ (TCSS = temperature-corrected salinity subtracted) erhält. Zusammengefasst ergibt dies:

$$A_{TCSS}(\lambda) = -\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} - \varepsilon_{Br^-}(\lambda) \cdot l \cdot c_{Br^-} = \varepsilon_{NO_3^-}(\lambda) \cdot l \cdot c_{NO_3^-} + a_1 \cdot \lambda + a_2 \quad (4)$$

als Regressionsgleichung mit drei Freiheitsgraden. Die Reduktion der Anzahl der Freiheitsgrade durch Nutzung vorhandener Informationen ergibt in der Regel bessere Ergebnisse.

Für die Datenauswertung in der Ostsee ergeben sich somit folgende Stellschrauben:

- (1) Welche Komponenten bzw. Extinktionsspektren werden in die Rekonstruktion der Gesamtabsorption mit eingebunden?
- (2) Sind die genutzten Extinktionsspektren für Ostseeanwendungen geeignet?
- (3) Welcher Wellenlängenbereich wird genutzt?

Die im BGC-Argo Datensystem aus Gl. 4 erhaltene Nitratkonzentration wird in den netcdf-Files in der Variable NITRATE gespeichert und entspricht dem real-time unadjusted Datenmodus (mit einer Latenz <24 h). In der Praxis weist dieser NITRATE-Wert noch Offsets gegenüber Vergleichsproben auf. Unter Nutzung einer externen Referenz, z.B. per neuronalem Netzwerk basierend auf Wassermasseneigenschaften (T, S, O<sub>2</sub>) oder durch Flaschenproben, wird die Nitratkonzentration mit einem Offset korrigiert und dann im NITRATE\_ADJUSTED-Feld gespeichert. Dies kann entweder im Rahmen der „delayed-mode“ Qualitätskontrolle erfolgen, oder auch im real-time adjusted Datenmodus

### Wahl der Komponenten

Die Rekonstruktion eines Absorptionsspektrums aus unterschiedlichen Kombinationen von Einzelabsorptionen ist in Abb. WP4.10 für eine Messung während der Fahrt EMB264 in 40 m Tiefe im Gotlandbecken beispielhaft dargestellt. Für diese Tiefe zeigen die diskreten Flaschenproben die Abwesenheit von H<sub>2</sub>S und Nitrat. Das Gesamtspektrum (schwarz) wird in allen Fällen gut nachgebildet, allerdings ergeben sich je nach genutzten Komponenten merkliche Unterschiede in den Konzentrationsfaktoren. So ändert sich z.B. der (scheinbare) Anteil an Bromid oder Nitrat merklich wenn HS<sup>-</sup> nicht Teil der Regression ist (Abb. WP4.10a, c vs. Abb. WP4.10b, d). Gleichzeitig sind die Absolutwerte der Analyten aus der Regression nicht vollständig in Deckung mit den Flaschen- bzw. CTD-Werten: Die Regression zeigt Anwesenheit von HS<sup>-</sup> (Abb. WP4.10a, c) bei Abwesenheit von H<sub>2</sub>S, Anwesenheit von Nitrat (Abb. WP4.10) bei tatsächlich vernachlässigbarer Konzentration aus den Flaschendaten und Unterschätzung des Salzgehaltsanteils wenn Bromid Teil der Regression ist (Abb. WP4.10a, b).

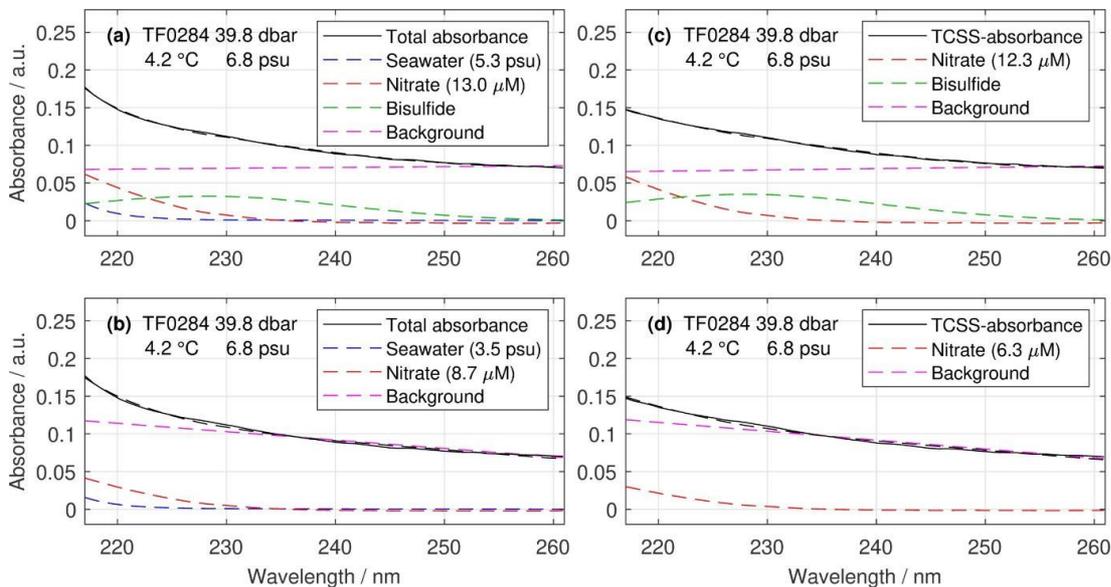


Abbildung WP4.10: Rekonstruktion der gemessenen Absorption (a, b) bzw. der TCSS-Absorption (c, d) aus den Einzelabsorptionen verschiedener Kombinationen von Analyten im Wellenlängenbereich 217-261 nm: (a, c) Mit HS<sup>-</sup> bzw. (b, d) ohne HS<sup>-</sup>-Komponente sowie (a, b) mit bzw. (c, d) ohne Br<sup>-</sup>-Komponente als Fit-Parameter. Diskrete Flaschenproben zeigen für diese Tiefe oxische Bedingungen ohne messbares Nitrat bzw. H<sub>2</sub>S. Die Anzahl der Freiheitsgrade reduziert sich mit der Anzahl der Komponenten von 5 (a) über 4 (b, c) zu 3 (d) entsprechend Gl. (4).

Diese Beobachtungen sind auf Kompensationseffekte in der Nachbildung des Spektrums zurückzuführen, falls in der Regression ein Teil der Analyten kein vollständig passendes Extinktionsspektrum aufweist. Im konkreten Beispiel ohne Nitrat- oder  $\text{HS}^-$ -Beitrag (entsprechend der Flaschenproben) ist die Annahme einer linearen Hintergrundabsorption für  $A_{\text{CDOM}}$  (Gl. 3) deutlich zu hinterfragen. Ähnliche Kompensationseffekte sind in Abb. WP4.8b, c zu erkennen in einer scheinbaren Querempfindlichkeit des Nitratwerts in Anwesenheit von  $\text{HS}^-$ . Die Felddaten unterstreichen damit noch einmal, dass eine korrekte Charakterisierung der Extinktion relevanter Analyten maßgeblich für eine genaue Messung ist.

#### Eignung der Extinktionsspektren für die Ostsee: $\text{HS}^-$

Die scheinbare Querempfindlichkeit des Nitratwerts in Anwesenheit von  $\text{HS}^-$  in der Regressionsanalyse deutet darauf hin, dass hier das Nitratspektrum in der Regression genutzt wird, um Unzulänglichkeiten im Spektrum einer anderen Komponente, dem tiefen UV-Bereich der  $\text{HS}^-$ -Extinktion, zu kompensieren (Abb. WP.3b). Der noch ausstehende Laborversuch zur Extinktionsmessung von  $\text{HS}^-$  verspricht hier Abhilfe zu schaffen, um nicht nur den tieferen UV-Bereich  $<230$  nm, sondern auch die Lage des Absorptionspeaks besser zu charakterisieren. In der Zwischenzeit und für die hier gezeigten Auswertungen wurde mittels empirischem Versatz der Wellenlänge des TriOS- $\text{HS}^-$ -Spektrums um  $-2$  nm für die CTD-Sensoren bzw.  $-2.4$  nm für die Float-Sensoren versucht, die scheinbare Querempfindlichkeit möglichst gering zu halten. Im Ergebnis werden so Sensorprofile erhalten, die im Verlauf gut mit Vergleichsprofilen aus Flaschendaten zusammenpassen (Abb. WP4.11).

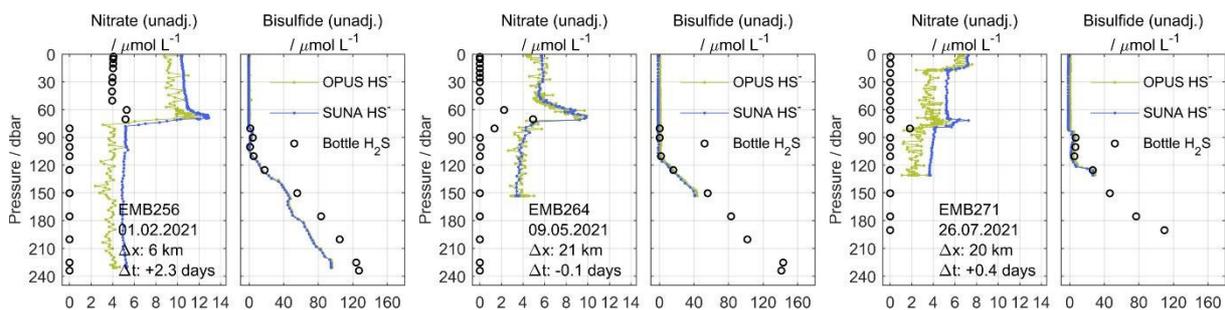


Abbildung WP4.11: Vergleich zwischen SUNA- und OPUS-Sensormessungen des Floats 6904117 mit schiffsbasierten Messungen im Rahmen des BMP im Winter (EMB256), Spätfrühling (EMB264) und Sommer (EMB271). Der Verlauf der Profile stimmt bis auf einen Offset gut überein (Ausnahme: Oberflächen-Deckschicht im Sommer möglicherweise CDOM-Effekt). SUNA und OPUS zeigen vergleichbare Ergebnisse, wobei der OPUS-Sensor eine höhere Streuung aufweist.

#### Eignung der Extinktionsspektren für die Ostsee: CDOM

Die in DArgo2025 gewonnenen Daten in der Ostsee als Küstengewässer mit hohem CDOM-Gehalt deuten darauf hin, dass die Absorption von CDOM nicht linear von der Wellenlänge abhängt. Die in Abb. WP4.10c,d dargestellte „TCSS-Absorption“ gibt hierfür ein Beispiel: Hierbei ist die Bromid-Absorption bereits von der Gesamtaborption subtrahiert. Da die diskreten Flaschendaten bei dieser Tiefe einen Nitratgehalt unterhalb der Nachweisgrenze angeben, entspricht die TCSS-Absorption der Hintergrundabsorption aus CDOM und anderen optisch aktiven Bestandteilen in der Ostsee und deutet auf einen nichtlinearen Verlauf hin. Die CDOM-Absorptionsmessungen in dem wiedervernässten Moorgebiet bei Drammendorf (Abb. WP4.4b) bestätigen diesen vorläufigen Eindruck. In Teilen scheint die lineare Annahme für  $A_{\text{CDOM}}$  (Gl. 3) bei tatsächlich nichtlinearer  $A_{\text{CDOM}}$  in der Regression durch einen

positiven Offset auf die Sensor-Nitratwerte kompensiert zu werden (Abb. WP4.8-11). Interessanterweise scheint es hier allerdings eine gewisse zeitliche Dynamik im Offset der Nitratwerte zu geben, z.B. mit veränderten Offsets im Oberflächenbereich im Nachgang an produktive Phasen (Abb. WP4.9a, b; Abb. WP4.11c). Eine Gesamtschau zur saisonalen und tiefenabhängigen Dynamik der CDOM-Absorption steht noch aus und konnte nicht im Rahmen der Projektlaufzeit abgeschlossen werden. Eine Datengrundlage hierfür ist jedoch aus den DArgo2025-Messungen erhoben und für die Analyse vorhanden. Durch eine bessere Behandlung von  $A_{\text{CDOM}}$  (z.B. über ein entsprechendes Referenzspektrum entsprechend Gl. 2) sind auch Verbesserungen (und geringere Offsets zwischen NITRATE und NITRATE\_ADJUSTED) in den globalen BGC-Argo Nitratmessungen zu erwarten. Für regionale Messungen in der Ostsee sollte solch eine verbesserte  $A_{\text{CDOM}}$ -Behandlung in jedem Fall Teil einer angepassten Datenauswertungsroutine sein.

Vor diesem Hintergrund sind noch keine finalen, qualitätskontrollierten Nitratdaten der Ostseefloats in die BGC-Argo Dateien geschrieben worden, da die genaue Korrektur noch Gegenstand aktueller Arbeiten und Analysen ist. Sobald sie belastbare Ergebnisse liefern, erfüllen wir zeitnah die Argo-Verpflichtung der Qualitätskontrolle und Datenabgabe. Die technische Infrastruktur hierfür ist vorhanden, wie mit der Abgabe qualitätskontrollierter Radiometriedaten für Float 6904117 demonstriert.

#### Wahl des Wellenlängenbereichs:

Die Wahl des Wellenlängenbereichs, in dem das Absorptionsspektren rekonstruiert wird, ist in erster Linie empirisch. Sie kann dazu genutzt werden, den Fokus auf Bereiche mit möglichst starker Absorption durch den jeweiligen Ziel-Analyten (z.B. Nitrat) bei gleichzeitig möglichst geringer Absorption durch übrige Bestandteile zu legen. Eine saubere Trennung ist hierbei nicht immer möglich, wie z.B. bei Nitrat und Bromid (Abb. WP4.3b; Abb. WP4.4). In der Literatur hat sich für die Nitratmessung im offenen Ozean der Bereich 217–240 nm etabliert: Oberhalb von 240 nm ist die Absorption beider Analyten vernachlässigbar und man erhält typischerweise Werte nahe der Hintergrundabsorption, während am unteren Ende des Bereichs die Bromid-Absorption immer dominanter wird. In der Ostsee muss bei  $\text{H}_2\text{S}$  Vorhandensein der Wellenlängenbereich über 240 nm hinaus erweitert werden, da  $\text{HS}^-$  bis ca. 260 nm eine merkliche Absorption zeigt (Abb. WP4.5a). Je nach gewähltem, empirischen Bereich schließt man auch unterschiedliche Bereich der CDOM-Absorption mit ein. Sofern das hierfür gewählte spektrale Modell der Realität entspricht, ist ein möglichst großer Wellenlängenbereich zur besseren Bestimmung der Hintergrundabsorption hilfreich. Bei Unzulänglichkeiten kann man dagegen bei einem kleineren Wellenlängenbereich eine geringere Ausprägung damit verbundener Fehler bzw. Kompensationseffekte erwarten. Entsprechend wurde für die Ostsee eine Reihe von Wellenlängenbereichen, auch abhängig von der jeweiligen Wahl an Komponenten, empirisch untersucht (Abb. WP4.12). Für die in den anderen Abbildungen gezeigten Analysen wurde der Bereich 217–261 nm genutzt, allerdings hängt auch hier die optimale Wahl von der Qualität der verwendeten Extinktionsspektren ab.

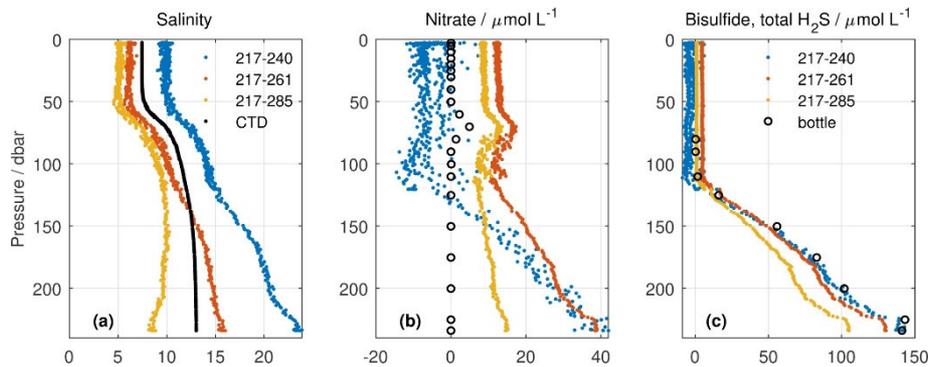


Abbildung WP4.12: Profile mit Salzgehalt, Nitrat und  $\text{HS}^-$  für verschiedene Wellenlängenbereiche für Station TF0271 im östlichen Gotlandbecken (Fahrt EMB264). Dargestellt sind die Ergebnisse des OPUS-Sensors. Die SUNA-Ergebnisse sind entsprechend.

### Zusammenfassung

Der OPUS-Nitratsensor stellt eine Alternative zum SUNA-Nitratsensor dar und kann somit zur BGC-Argo Sensordiversifizierung beitragen. Beide Sensoren sind für Nitratmessungen von Floats geeignet und zeigen dabei vergleichbare Ergebnisse. Insbesondere der vermutlich CDOM-bedingte Offset in den Feldmessungen der Ostsee ist ähnlich, was die Vergleichbarkeit der zugrundeliegenden Absorptionsmessungen noch einmal unterstreicht. Beim OPUS-Sensor zeigt sich ein etwas stärkeres Rauschen der erhaltenen Nitratdaten als beim SUNA-Sensor. Unter Nutzung der im OPUS eingebauten Referenz-LED lässt sich dieses im Rahmen der Datenauswertung möglicherweise reduzieren. Aus den underway-Messungen ergaben sich keine Hinweise, dass es zwischen den Sensoren einen Unterschied in der Langzeitstabilität geben würde. Zusätzlich deuten die Float-Messungen darauf hin, dass der optische Pfad des OPUS-Sensors weniger anfällig für biofouling als beim SUNA-Sensor ist. In der Float-Implementierung zeigt der OPUS-Sensor einen etwas höheren Strombedarf als der SUNA-Sensor, was zu einer Reduktion der Anzahl der Profile bzw. Float-Lebenszeit von 15-19 % führt, die zum größten Teil jedoch durch geringere Anschaffungskosten ausgeglichen wird. Da ein OPUS-Sensor „off-the-shelf“ genutzt wurde besteht hier noch einiges an Optimierungspotential, insbesondere in Bezug auf den Grundstromverbrauch des Sensors, was – falls genutzt – den OPUS-Sensor zu einer ökonomischeren Alternative des SUNA-Sensors machen würde. Eine entsprechende Float-Optimierung kann jedoch nur durch den Sensorhersteller TriOS erfolgen und ist von dessen Prioritätensetzung abhängig.

Im Rahmen von DArgo2025 wurden erstmals BGC-Argo Floats mit Nitrat- und Lichtsensoren in der Ostsee eingesetzt, und erstmals Floats durch das IOW ausgelegt bzw. geborgen. Die avisierte Ausdehnung der BGC-Argo Messungen sowie Etablierung von deutschen Argo-Aktivitäten in der Ostsee war insofern erfolgreich, ebenso wie die Einbindung des IOW als weiteren Akteur. Das geplante capacity building für Float-Aktivitäten am IOW mit einem Training in Float-Wartung etc. am IMEV in Frankreich musste Corona-bedingt leider ausfallen. Die Wartung und der Batteriewechsel geborgener Floats muss daher aktuell weiterhin extern beim Hersteller erfolgen, was für Folgeprojekte (z.B. C-SCOPE) mit höheren Kosten und deutlich größeren Verzögerungen verbunden ist.

Darüber hinaus wurden durch DArgo2025 systematisch die Fahrten des IOW-Langzeitmonitorings (BMP) mit Nitrat-Sensormessungen begleitet, was neben der Datengrundlage für die hier gezeigten

Arbeiten ein deutlich dichteres und vollständigeres Bild des jeweiligen Zustands liefert (Abb. WP4.8). Die im Projekt beschafften Nitratsensoren sollen daher weiter für diese Arbeiten verwendet werden.

Die DArgo2025-Arbeiten zeigen, dass für Nitratmessungen in der Ostsee angepasste Routinen zur Datenauswertung und Qualitätssicherung notwendig sind. Einerseits betrifft dies den Bereich der UV-Absorption von  $HS^-$ , was eine zusätzliche Komponente und damit Freiheitsgrad für die Rekonstruktion des Spektrums (Gl. 1) sowie eine entsprechend nötige Charakterisierung der  $HS^-$ -Extinktion (Gl. 2) bedeutet. Andererseits betrifft dies den Bereich der CDOM- bzw. Hintergrundabsorption,  $A_{CDOM}$ , die in der Ostsee nach vorläufiger Analyse nicht vereinfacht per linearer Basislinie (Gl. 3) parametrisiert werden kann. Stattdessen erscheint eine Berücksichtigung der nichtlinearen CDOM-Absorption per Referenz-Spektrum (Gl. 2) sinnvoll. Sowohl die  $HS^-$ -Extinktion als auch die CDOM-Absorption werden aktuell noch untersucht.

Durch Einschränkungen im Zuge von Corona-Regelungen entstand sowohl bei den Laborarbeiten als auch bei der Einarbeitung der Projektmitarbeiterin ein Rückstand im Vergleich zur Projektplanung. Dies betrifft sowohl die Laborcharakterisierung als auch den Bereich Auswertung bzw. angepasste Routinen der Qualitätskontrolle.

Vor diesem Hintergrund betrachten wir die Routinen der Qualitätssicherung von Nitratmessungen in der Ostsee wissenschaftlich noch nicht als ausgereift. Würde man die normale BGC-Argo Methode nutzen, würden die Nitratwerte mittels eines konstanten Offsets über alle Tiefen korrigiert. Im Falle der Ostsee-Floats würde das zu bedeutenden Artefakten in den so „qualitätskontrollierten“ Daten führen (und so z.B. die falsche Schlussfolgerung nahelegen, Nitrat sei im Spätsommer im Oberflächenwasser wieder remineralisiert und verfügbar; Abb. WP4.9). Wir haben uns daher entschieden, auf die in Meilenstein 3 ursprünglich vorgesehene Datenabgabe qualitätskontrollierter Nitratdaten aus wissenschaftlichen Gründen noch zu verzichten. Die technische Infrastruktur zur Datenbearbeitung ist vorhanden. Entsprechende Fortschritte in den Routinen der Qualitätssicherung sind aus den noch avisierten Laborversuchen und Analysen wahrscheinlich, so dass eine Abgabe der Nitratdaten dann ebenfalls erfolgen wird.

#### *Koordination mit nationalen und internationalen Gremien (AP1-AP2)*

Ziel dieses Projektbereichs war es die biogeochemischen Arbeiten innerhalb von DArgo2025 miteinander abzustimmen sowie nach außen international darzustellen bzw. Rückmeldungen über relevante, internationale Entwicklungen im Projekt zu kommunizieren.

Corona-bedingt wurde keine der geplanten nationalen Reisen zur Abstimmung oder internationalen Reisen zu Argo Datenmanagement oder Steering Team Meetings durchgeführt. Ein Großteil der geplanten Treffen fand als Ersatzveranstaltung in virtueller Form statt, wodurch jedoch die wichtigen Pausengespräche ohne entsprechenden Ersatz wegfielen. Trotzdem konnte DArgo2025 international eine gute Sichtbarkeit erreichen, mit Teilnahmen an Treffen im Rahmen der G7 Future of the Seas and Oceans Initiative, des BGC-Argo Steering Teams (AST) und Data Management Teams (ADMT), oder im Ostseeraum über Treffen der BOOS Argo & Glider cooperation-Gruppe oder dem Ostsee-Workpackage des EU-geförderten Euro-Argo RISE Projekts.

Aus verschiedenen Interaktionen im internationalen Kontext kristallisierte sich heraus, dass für einen breit(er)en OPUS-Einsatz auf BGC-Argo und über die DArgo2025-Arbeiten hinausgehend, eine OPUS-Demonstration unter Standard 2000 dbar Profiltiefe- und 7–10 Tage Profilintervall-Bedingungen hilfreich wäre, um Berührungängste in der internationalen BGC-Argo Gemeinschaft auszuräumen. Zum Teil wird dies als Voraussetzung für eine ernsthafte Berücksichtigung des OPUS-Sensors für einen operationellen Einsatz gesehen. Da gerade die Nitratsensoren mit beträchtlichen Kosten verbunden sind, ist hier eine gewisse Zurückhaltung in der Praxis gegenüber „ungetesteten“ oder weniger erprobten Neuerungen verständlich, auch wenn die DArgo2025-Arbeiten zur OPUS-Floatintegration und -Messung in der Ostsee international mit großem Interesse, Wohlwollen und Zuspruch aufgenommen wurden.

Im Rahmen der internationalen Koordination wurde auch bekannt, dass die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Bromid-Absorption durch Arbeiten am MBARI kürzlich überarbeitet wurde (s. Zwischenbericht). Zum aktuellen Zeitpunkt sind diese Arbeiten noch nicht publiziert. Daneben wurde auf den letzten ADMT- bzw. AST-Meetings technische Re-Designs der BGC-Argo pH-Sensoren sowohl durch die ursprünglichen Entwickler am MBARI als auch durch den kommerziellen Sensorhersteller Sea-Bird Scientific präsentiert. Beide Überarbeitungen sind unterschiedlich, betreffen jedoch den gleichen Bereich der Druckabhängigkeit und der Langzeitstabilität der pH-Sensoren. Dies verdeutlicht den Handlungsbedarf mit den bisher genutzten pH-Sensorversionen, wie er auch im GEOMAR-Beitrag von DArgo2025 benannt wird.

Neben der Kommunikation relevanter Ergebnisse anderer Stellen in das Projektkonsortium nahm die Abstimmung der Ostsee-Floataktivitäten einen größeren Bereich der nationalen Aktivitäten ein. So wurden sämtliche in der Ostsee eingesetzten Floats des ICBM auf der Fahrt EMB261 durch das IOW ausgelegt. Für verschiedene Bergungsversuche sowie schließlich die erfolgreiche Bergung von drei von vier ICBM-Floats wurden Kontakte zu Kollegen in Estland, Finnland, Polen sowie zu verschiedenen Akteuren in Schweden hergestellt bzw. vermittelt, und geeignete Fahrten für Bergungsversuche ausfindig gemacht. In der praktischen Durchführung hat sich das von Euro-Argo entwickelte und zur Verfügung gestellte floatrecovery-Tool<sup>1</sup> erfolgreich bewährt, um eine effiziente Darstellung und Kommunikation der aktuellsten Float-Position mit den Partnern auf See zu ermöglichen.

### Voraussichtlicher Nutzen

Im Projekt wurde das Potential des TriOS OPUS-Sensors als Alternative zum Sea-Bird SUNA-Sensor demonstriert und damit die Grundlage zur Nitratsensor-Diversifizierung gelegt. Zur weiteren Stärkung des TriOS-Sensors besteht herstellerseitig jedoch noch Optimierungspotential und -bedarf bzgl. des Stromverbrauchs, sowie nutzerseitig Bedarf für einen Floateinsatz mit 0-2000 m Profiltiefe, um die Kompatibilität im internationalen OneArgo Netzwerk zu zeigen. Beides würde einem Markteinstieg und echten Sensordiversifizierung zugutekommen. BGC-Argo Nitratmessungen in der Ostsee konnten erfolgreich etabliert werden und sollen in Folgeprojekten (z.B. C-SCOPE) fortgeführt werden. In der Ostsee zusätzlich auftretende Beeinflussungen des Nitratsignals bieten gleichzeitig die Gelegenheit, deren Dynamik parallel zu bestimmen (CDOM, HS<sup>-</sup>) und somit zum Gesamtverständnis der regionalen Biogeochemie beizutragen. Hierfür dienen die in DArgo2025 gewonnenen Daten bereits als Grundlage

---

<sup>1</sup> <https://floatrecovery.euro-argo.eu>

und werden nach vollständiger Analyse und Etablierung angepasster Routinen zur Nitrat-Qualitätskontrolle in der Ostsee an die Argo-Datenzentren abgegeben.

#### Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt

Während des internationalen Argo Datenmanagement Team Meetings in 11/2020 wurde der Entwurf für eine verbesserte Temperatur-Korrektur der Bromidabsorption präsentiert. Die aktuell verwendete Methode in BGC-Argo stammt von Sakamoto et al. (2009). Die vorgestellte Aktualisierung kommt aus dem gleichen Labor und basiert auf einem inzwischen deutlich ausgedehnten Datensatz an Laborkalibrierungen (J. Plant, MBARI, 2020, pers. comm.) und stellt eine hilfreiche Ergänzung zu den Bromid-Kalibrierarbeiten in DArgo2025 dar. Zum Zeitpunkt des Abschlussberichts ist die vorgestellte Studie noch nicht publiziert worden.

## Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Aufgrund der kurzen Projektlaufzeit und der zum Teil noch sehr kurzen Datenzeitreihen liegt bislang nur eine Veröffentlichung in Fachzeitschriften aus dem Verbund vor (WP2, Jemai et al. 2021). Wegen der COVID Einschränkungen, waren ebenfalls kaum/keine persönlichen Präsentationen auf internationalen Konferenzen möglich. Dennoch hat DArgo2025 durch Teilnahme in Fachgremien und internationalen Projekten eine hohe Sichtbarkeit erreicht. Über die Ergebnisse des Projekts wurde auf den abgehaltenen Projekttreffen (3.9.2020, 10.11.2020, 26.05.2021, 25.11.2021) regelmäßig berichtet, ebenso wie im Rahmen der internationalen Argo Gremien (AST-21, AST-22 und ADMT-20, ADMT-21). Als Teil der G7 Aktivitäten innerhalb der FSOI Initiative (Future of the Seas and Oceans) waren Mitglieder des Verbundes mit Grußbotschaften involviert und konnten die Arbeiten in DArgo2025 hervorheben. Die Mitglieder des Verbundes waren ebenfalls aktiv im Rahmen des EU-geförderten Projekts EuroArgo-Rise und haben Ergebnisse aus DArgo2025 in etliche der dort verankerten Berichte einfließen lassen. Zum Abschluss des Verbund-Projekts wurden koordiniert vom BSH Pressemitteilungen aller Verbundpartner veröffentlicht. Die BSH Pressemitteilung mit dem Titel ‚Automatisierte Treibbojen: Neue Sensoren ermöglichen Blick in das Innere eines sich wandelnden Ozeans‘ erschien am 26.01.2022.

Erfolgte Veröffentlichungen aus WP2:

Jemai, H. Bünger, R. Henkel, D. Voß, J. Wollschläger and O. Zielinski, "Hyperspectral under-water light field sensing onboard BGC-Argo Floats", *OCEANS 2021: San Diego – Porto*, 2021, pp. 1-8, doi: 10.23919/OCEANS44145.2021.9705770.

Geplante Veröffentlichungen aus den WPs:

WP1: Es ist geplant die Datenzeitreihen der BGC Floats im Rahmen laufender Dissertationen weiter auszuwerten, auf Fachkongressen vorzustellen und in Fachpublikationen zu veröffentlichen. Für die Daten des Schwarmexperiments im Nordostatlantik wird angestrebt, diese in Kooperation mit universitären Partnern in Bezug auf Wirbeldynamik auszuschöpfen.

WP3: Die Arbeiten zu WP4 werden nach Projektabschluss weitergeführt. Die Daten sind vorhanden und es ist geplant eine Veröffentlichung zum Thema eines regionalen, saisonal aufgelösten Algorithmus zur Vorhersage der Oberflächenalkalinität im subpolaren Nordatlantik einzureichen.

Während der Evaluation der verschiedenen pH/O<sub>2</sub>-Floats wurden offene Fragen in den bestehenden Prozessierungsschritten gefunden und auch neue Erkenntnisse gewonnen, wie man floatbasierte pH-Messungen besser einschätzen kann. Nach dem geplanten Workshop im Herbst 2022, sollen diese Erkenntnisse in eine kurze methodische Veröffentlichung einfließen.

Seit Mitte 2021 werden auf der nordatlantischen Handelsschiffroute nun drei der vier messbaren Parameter des marinen Kohlenstoffsystems gemessen. Damit ist das Kohlenstoffsystem überbestimmt und mittels Berechnungen zur internen Konsistenz lässt dies weitere Erkenntnisse über die Messmethodik und auch biogeochemische Interpretationen zu. Hier ist noch keine konkrete Veröffentlichung geplant, da die Datenanalyse erst noch stattfinden muss.

WP4: Es sind im Rahmen der Dissertation von Frau Waern diverse Publikationen geplant, die unterschiedliche Themenkomplexe adressieren. Eine Arbeit ist geplant zur Charakteristik (pH-Abhängigkeit, T-Abhängigkeit) der HS<sup>-</sup>-Absorption, die als Referenz für Sensor-basierte H<sub>2</sub>S-Messungen in der Ostsee dienen soll.

Eine weitere geplante Arbeit soll sich mit Charakteristik der CDOM-Absorption in der Ostsee beschäftigen, die ggfs. kombiniert wird mit einer Arbeit zu einer Ostsee-spezifischen Routine der Nitratdatenauswertung aus UV-Absorptionsmessungen, die auch Grundlage für die Abgabe der Nitratdaten beim Argo Datenzentrum ist.

Eine weitere Arbeit ist geplant zur zeitlichen und räumlichen Dynamik und Biogeochemie von Nitrat, H<sub>2</sub>S, und/oder CDOM, die sich aus der Auswertung der umfassenden DArgo2025-Messungen ergibt.

## Literaturangaben

Bittig, H.C. et al. (2018). An alternative to static climatologies: Robust estimation of open ocean CO<sub>2</sub> variables and nutrient concentrations from T, S and O<sub>2</sub> data using Bayesian neural networks. *Front. Mar. Sci.* 5, 328, doi: 10.3389/fmars.2018.00328

Cécile Cabanes, Virginie Thierry, Catherine Lagadec (2016). Improvement of bias detection in Argo float conductivity sensors and its application in the North Atlantic, *Deep Sea Research Part I: Volume 114*, Pages 128-136, <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2016.05.007>.

B. R. Carter, R. A. Feely, N. L. Williams, A. G. Dickson, M. B. Fong and Y. Takeshita (2017). Updated methods for global locally interpolated estimation of alkalinity, pH, and nitrate, *Limnol. Oceanogr.: Methods*, 16, 119–131, doi: 10.1002/lom3.10232

Dever, M., B. Owen, C. Richards, S. Wijffels, A. Wong, I. Shkvoretsa, M. Halverson and G. Johnson (2022). Static and dynamic performance of the RBRargo3 CTD, submitted to JTECH, under review.

Maurer Tanya L., Plant Joshua N., Johnson Kenneth S. (2021). Delayed-Mode Quality Control of Oxygen, Nitrate, and pH Data on SOCCOM Biogeochemical Profiling Floats, *Frontiers in Marine Science*, Vol. 8, URL=<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2021.683207>, DOI=10.3389/fmars.2021.683207

Nezlin, N. P., M. Dever, M. Halverson J.-M. Leconte, G. Maze, C. Richards, I. Shkvorets, R. Zhang and G. Johnson (2021). Accuracy and long-term stability assessment of inductive conductivity cell measurements on Argo floats, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 37.12 (2020): 2209-2223, <https://doi.org/10.1175/JTECH-D-20-0058.s1>.

Organelli, E., Claustre, H., Bricaud, A., Schmechtig, C., Poteau, A., Xing, X. G., Prieur, L., D'Ortenzio, F., Dall'Olmo, G., Vellucci, V. (2016). A Novel Near-Real-Time Quality-Control Procedure for Radiometric Profiles Measured by Bio-Argo Floats: Protocols and Performances. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 33: 937-951 | DOI: [10.1175/jtech-d-15-0193.1](https://doi.org/10.1175/jtech-d-15-0193.1)

Owens, W.B. and Wong, A.P.S. (2009). An improved calibration method for the drift of the conductivity sensor on autonomous CTD profiling floats by  $\theta$ -S climatology. *Deep-Sea Res. Part I* 56, 450–457. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2008.09.008>.

Sakamoto, C.M., K.S. Johnson, L.J. Coletti (2009). Improved algorithm for the computation of nitrate concentrations in seawater using an in situ ultraviolet spectrophotometer. *Limnol. Oceanogr.: Methods*, 7, 132-143. doi: 10.4319/lom.2009.7.132

Sauzède R, Bittig HC, Claustre H, Pasqueron de Fommervault O, Gattuso J-P, Legendre L and Johnson KS (2017). Estimates of Water-Column Nutrient Concentrations and Carbonate System Parameters in the Global Ocean: A Novel Approach Based on Neural Networks. *Front. Mar. Sci.* 4:128. doi: 10.3389/fmars.2017.00128

Siiriä, S.M., X. André, M. Amice, G. Maze (2020). RBRargo|2000 sensor and float experiment description, D2.2, 31.12.2020, <https://www.euro-argo.eu/EU-Projects/Euro-Argo-RISE-2019-2022/Deliverables>

Sirriä et al., (2022) Report on the evaluation of the RBRargo|2000 OEM sensor from at sea data analysis, D2.9, in preparation, <https://www.euro-argo.eu/EU-Projects/Euro-Argo-RISE-2019-2022/Deliverables>