



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE GEOFÍSICA

INCORPORACIÓN DE CICLOS BIOGEOQUÍMICOS EN UN OCÉANO BAJO
CONDICIONES SUBÓXICAS/ANÓXICAS EN EL MODELO DEL SISTEMA TIERRA
DCESS

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
MAGÍSTER EN METEOROLOGÍA Y CLIMATOLOGÍA

ESTEBAN JAVIER FERNÁNDEZ VILLANUEVA

PROFESOR GUÍA:
ROBERTO RONDANELLI ROJAS
PROFESOR CO-GUÍA:
GARY SHAFFER

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
MAISA ROJAS CORRADI
FABRICE LAMBERT

Este trabajo ha sido financiado por Proyecto Fondecyt N°1150913 y Núcleo Científico
Milenio: Paleoclima del Hemisferio Sur

SANTIAGO DE CHILE
2018

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE MAGÍSTER EN METEOROLOGÍA Y CLIMATOLOGÍA
POR: ESTEBAN JAVIER FERNÁNDEZ VILLANUEVA
FECHA: 2018
PROF. GUÍA: ROBERTO RONDANELLI ROJAS

INCORPORACIÓN DE CICLOS BIOGEOQUÍMICOS EN UN OCÉANO BAJO
CONDICIONES SUBÓXICAS/ANÓXICAS EN EL MODELO DEL SISTEMA TIERRA
DCESS

Registros geológicos ponen de manifiesto rápidas y grandes excursiones isotópicas negativas en ^{13}C , tales registros sólo pueden ser explicados por grandes inyecciones de carbono empobrecido en ^{13}C al Sistema Tierra. Estas inyecciones han llevado a extremos y abruptos eventos de calentamiento que, eventualmente, han estado acompañados de importantes extinciones masivas. Un candidato plausible para lo anterior es el metano. Es por ello, que es imperante contar con una nueva herramienta que permita el estudio climas pasados enfocados en la biogeoquímica del océano y su efecto en el clima.

En este trabajo, se presenta la expansión del altamente versátil Modelo del Sistema Tierra DCESS para incorporar grandes inyecciones de CH_4 las cuales pueden conducir a condiciones subóxicas/anóxicas en el océano. Para lidiar con esto, se llevó a cabo la incorporación de trazadores asociados a ciclos biogeoquímicos simplificados de nitrógeno y azufre; y su interacción con el sistema climático terrestre. Se pone a prueba esta nueva versión del Modelo mediante la liberación de metano en donde se ha variado el tamaño, escala temporal y reservorio (océano-atmósfera) de inyección.

Se ha encontrado que grandes y relativamente rápidas inyecciones de metano al océano llevan a una extensa suboxia/anoxia con consecuencias importantes para la biogeoquímica y la vida en el océano y el clima, este último, a través de grandes liberaciones de óxido de nitrógeno a la atmósfera. Por su parte, inyecciones de CH_4 a la atmósfera producen un incremento en la temperatura atmosférica global promedio aún mayor, pero con menor perturbación del océano.

Por tanto, con esta nueva versión, se tiene una nueva y más completa herramienta para estudiar eventos de calentamiento pasados y que eventualmente pueden volver a ocurrir durante las décadas/siglos venideras(os) producto de la variación natural climática y/o la acción antropogénica a través de masivas liberaciones de carbono al Sistema Tierra.

*Agradezco a todos quienes me han
acompañado en este proceso.*

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Objetivos	8
2. Biogeoquímica Oceánica	9
2.1. Ciclo Simplificado del Nitrógeno	9
2.2. Cuando el oxígeno se agota...	11
2.3. Modelo DCESS	12
3. Metodología	15
3.1. Incorporación Trazadores Biogeoquímicos	16
3.2. Liberación de N ₂ O a la Atmósfera	20
3.3. Reduciendo el Oxígeno en el Océano	21
3.4. Puesta a prueba del Modelo	22
4. Resultados	23
4.1. Simulación Control	23
4.2. Forzamiento del Modelo	25
5. Discusión y Conclusiones	41
Bibliografía	45
Anexos	49
A. Cálculo Factor N₂O	50
B. Análisis de Sensibilidad	52
C. Trabajo Geoscientific Model Development	57

Índice de Figuras

1.1. Evolución Climática últimos 65 Ma	1
1.2. Mayores Extinciones Masivas	2
1.3. Evidencia de cambios climáticos abruptos	3
1.4. Diagrama Biogeoquímica y Clima	4
1.5. Eventos de Hipoxia Costera	5
1.6. Desoxigenación en Océano abierto	5
1.7. Variaciones Glacial-Interglacial de GEI	6
2.1. Esquema Ciclo N_2O Oceánico	10
2.2. Cascada Electrónica	11
2.3. Estructura Modelo DCESS	13
3.1. Distribución de Oxígeno Disuelto	17
4.1. Resultados en Estado Estacionario	26
4.2. Variación en la Cantidad de CH_4 inyectado	28
4.3. Variación en el Tiempo de Inyección	30
4.4. Variación en el Porcentaje de Inyección	32
4.5. Evolución con profundidad de Trazadores Oceánicos	34
4.6. Perfiles Verticales de Trazadores Oceánicos	36
4.7. Componentes de N_2O	38
4.8. Diagrama Biogeoquímica y Clima	39
A.1. Área del océano bajo cierto nivel de oxígeno disuelto	50
B.1. Evolución de Análisis de Sensibilidad k_{N_2O}	53
B.2. Perfiles Verticales de Análisis de Sensibilidad k_{N_2O}	55

Capítulo 1

Introducción

A través de la historia de la Tierra, ésta ha tenido una compleja evolución climática, pasando desde eventos extremos de calentamiento con polos libres de hielo a eventos de enfriamiento en donde capas de hielo han cubierto gran parte de la superficie continental terrestre. Tales variaciones las hemos conocido a través de diversos registros paleoclimáticos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ (fig. 1.1). Un ejemplo de tales cambios extremos es lo ocurrido durante el Máximo Termal del Paleoceno-Eoceno (PETM por sus siglas en inglés), en donde la temperatura atmosférica global promedio rápidamente alcanzó aproximadamente los 30°C (Lunt *et al.*, 2012), $\sim 15^\circ\text{C}$ más cálido que el nivel pre-industrial.

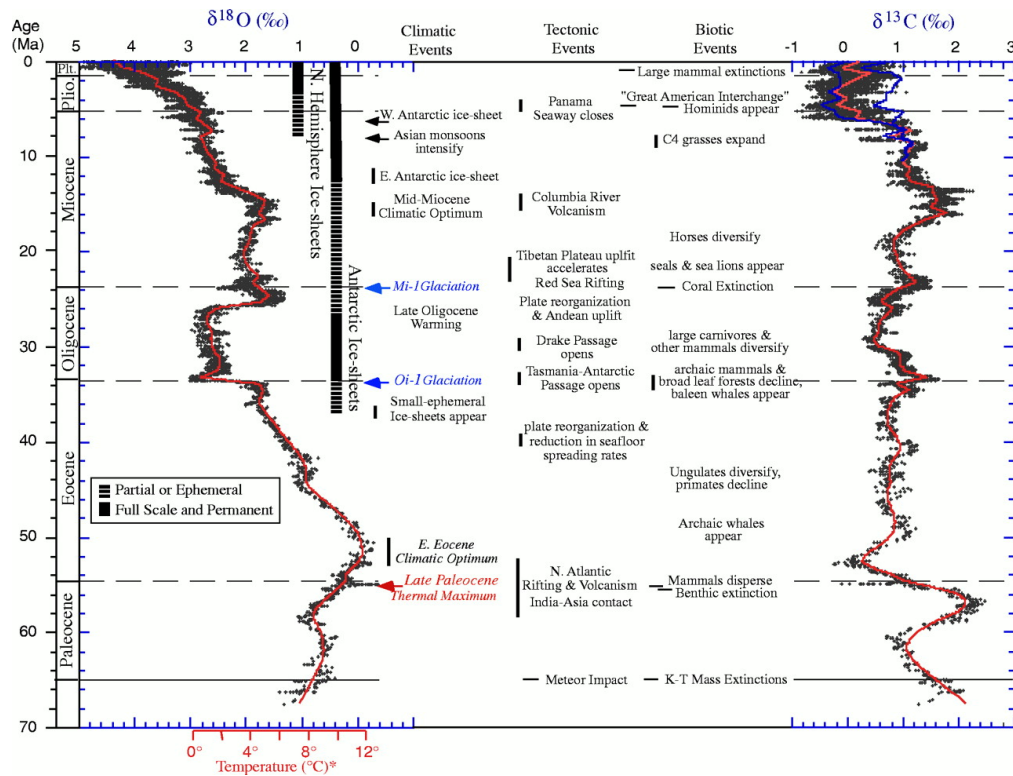


Figura 1.1: Registro isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de los últimos 65 Ma (Zachos *et al.*, 2001).

Cambios climáticos tan abruptos y de esta magnitud han provocado incluso grandes extinciones en el planeta en donde un porcentaje importante de la biota marina y terrestre ha desaparecido (Burgess *et al.*, 2014; Keller, 2005). Este tipo de fenómenos, han afectado a la Tierra en varias oportunidades y con diferente magnitud, la figura 1.2 muestra los principales eventos de extinciones masivas y el efecto en la biota de cada una de ellas.

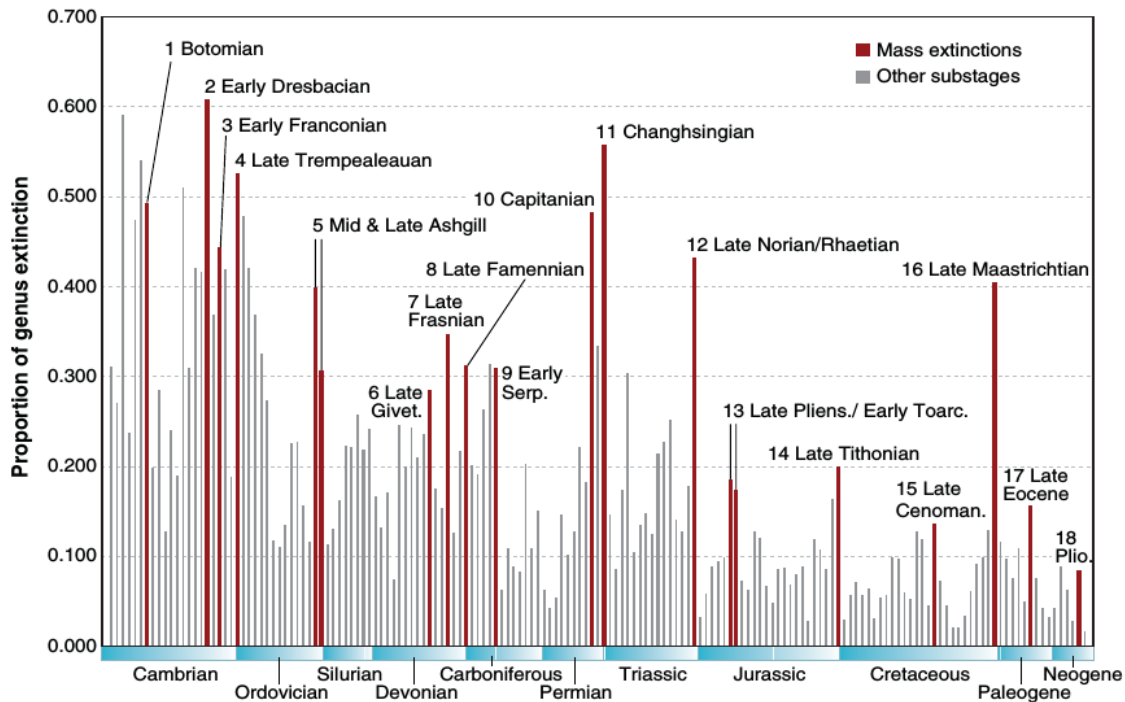


Figura 1.2: Mayores extinciones masivas a través de la historia del planeta y la proporción de géneros extintos (Bambach, 2006).

Una de las extinciones masivas más grande dentro de la evolución del planeta tuvo lugar en la transición del Pérmico-Triásico (P-T) hace ~ 252 Ma (fig. 1.3b) en donde un $\sim 55\%$ de los géneros resultaron extintos, dentro de los cuales, organismos con grandes esqueletos calcáreos se extinguieron en un $\sim 90\%$ (Bambach, 2006). La gran mayoría de estos eventos que corresponden a cambios climáticos muy abruptos y de gran magnitud tienen en común una reestructuración importante del ciclo global del carbono, tal como es observado en mayor detalle en la figura 1.3a y 1.3b, la cual muestra la excursión isotópica del PETM y P-T. En la primera de ellas, el abrupto calentamiento lleva a un ciclo hidrológico mucho más vigoroso desviando los valores de $\delta^{18}\text{O}$ a valores más negativos, mientras que $\delta^{13}\text{C}$ refleja la fuente de carbono liviano indicando un agua enriquecida en ^{12}C . Como consecuencia de lo anterior, se observa una evidente disminución en el contenido de carbonato de calcio u organismos calcáreos producto de la fuerte disminución del pH del océano¹. En la segunda, la variación de $\delta^{13}\text{C}$ es mucho más importante que en el caso del PETM, denotando así, cambio mucho más importante en el ciclo global del carbono. Las causas de tales variaciones isotópicas apuntan a grandes liberaciones de carbono muy liviano isotópicamente (Burgess *et al.*, 2014; Zachos *et al.*, 2008), como por ejemplo, de la desestabilización de hidratos de metano.

¹No se pone énfasis en la explicación del sistema de carbonatos y su relación con el pH del océano producto que escapa al objetivo de esta tesis.

En esta línea, tales variaciones tienen como base fundamental diferentes retroalimentaciones (“feedbacks”) acopladas entre los diversos componentes del sistema climático, las cuales en su libre evolución, dan las características ambientales observadas.

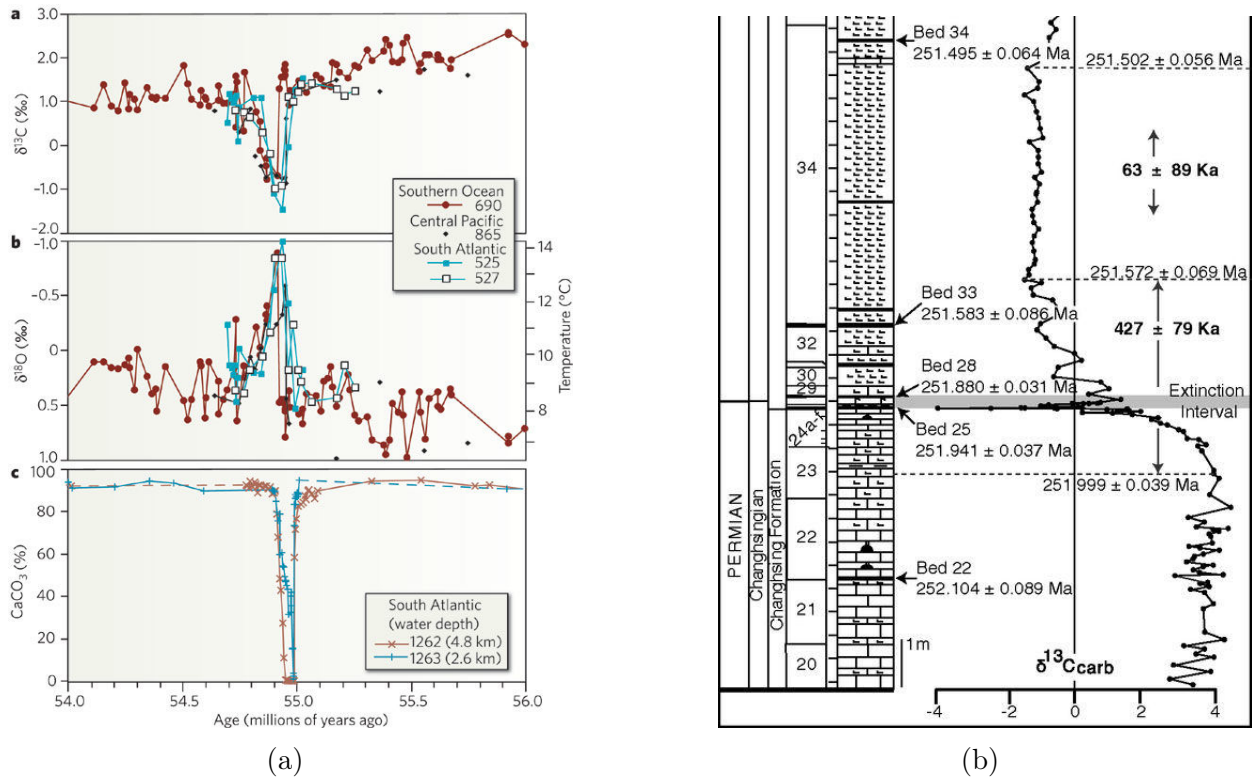


Figura 1.3: Panel izquierdo (a): Excursión isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ y porcentaje de carbonato de calcio (CaCO_3) durante el PETM (Zachos *et al.*, 2008). Panel derecho (b): Estratigrafía y excursión isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ durante la extinción del Pérmico-Triásico, adaptado desde Burgess *et al.* (2014).

Dentro de estos componentes del sistema climático, y a esta escala espacial y temporal, el océano juega un rol indispensable en la dinámica del planeta, particularmente los “feedbacks” asociados a la biogeoquímica oceánica y su efecto en el clima. La figura 1.4 muestra un diagrama en que se ejemplifica el rol de la biogeoquímica en el océano y su influencia sobre el clima del planeta.

La liberación de CO_2 o CH_4 , lleva a un incremento en la temperatura tanto de la atmósfera como del océano, promoviendo la estratificación de este último y reduciendo el intercambio de O_2 producto de la disminución de la solubilidad de este gas. Esta barrera contra el ingreso de O_2 desde la atmósfera que ventila el océano, lleva a una expansión de la zona de mínimo oxígeno (OMZ por sus siglas en inglés). Por otra parte, este calentamiento provoca un incremento en la escorrentía desde el continente, en donde nutrientes esenciales para la productividad en el océano tales como NO_3^- , PO_4^{3-} o Fe pueden ser arrastrados hacia el océano gatillando un aumento en la productividad primaria. Este aumento, puede reforzar el consumo de O_2 producto de la respiración de la materia orgánica (MO) la cual puede incrementarse aún más como consecuencia del cambio en la especiación química del Fe debido a la anoxia en los sedimentos. Esta disminución puede llegar a tal punto que éste puede agotarse dando paso a un cambio químico en el océano en donde O_2 es reemplazado por otra molécula para

la remineralización de la MO. Este cambio, tiene repercusiones muy grandes puesto que se afecta el ciclo del nitrógeno y/o azufre en el océano que eventualmente pueden llevar a mayor calentamiento o incluso a la producción de gas venenoso como consecuencia de la liberación a la atmósfera de N_2O y H_2S respectivamente (Capítulo 2).

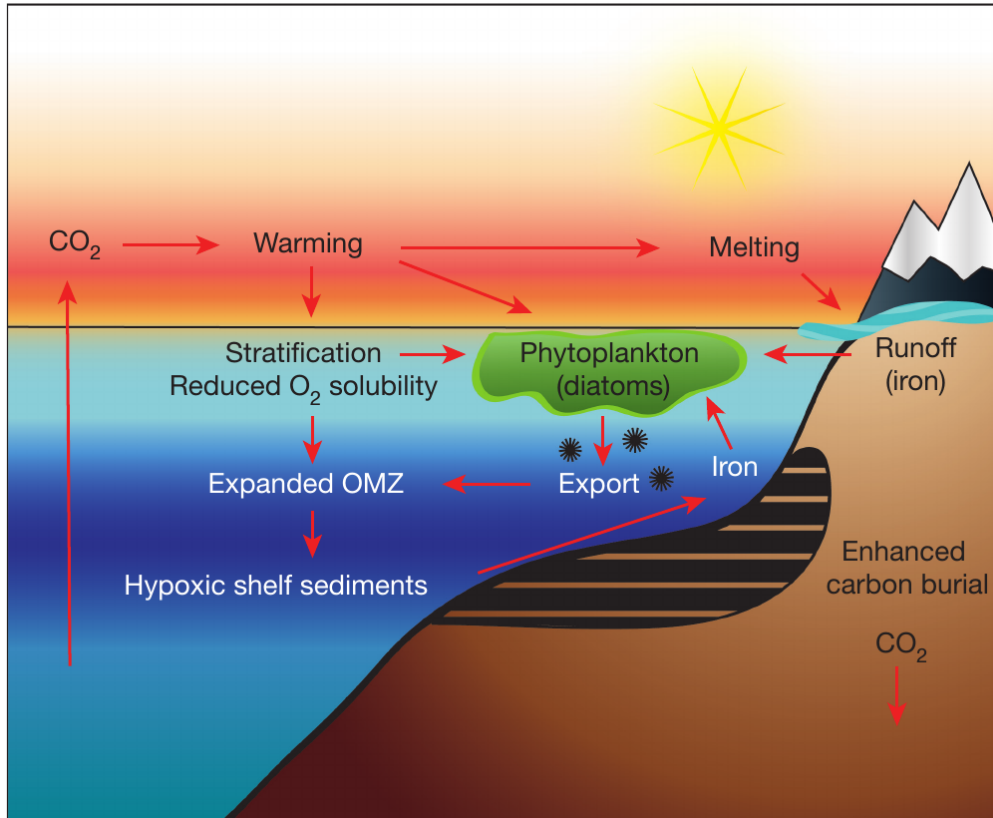


Figura 1.4: Diagrama de biogeoquímica oceánica relevante y su acople a “feedbacks” climáticos (Praetorius *et al.*, 2015).

La retroalimentación anterior, es sólo una de tantas dentro del sistema climático que además funcionan de manera acoplada. Con el objeto de identificar y estudiar cada uno de los “feedbacks” y su efecto en el clima del planeta, no basta con las observaciones, pues sólo se observa el resultado de todas las interacciones, sino más bien, se debe desacoplar cada uno los “feedbacks” para identificar su intensidad, su escala temporal, su origen, etc., es por ello que se recurre al estudio del clima de escala planetaria mediante modelos climáticos del Sistema Tierra, es decir, que contemplen los diferentes subsistemas del sistema climático y sus interacciones. Esto, es de vital importancia no sólo para estudiar los mecanismos físicos, químicos o biológicos del funcionamiento de climas pasados o cómo éstos se sostienen en escalas grandes de tiempo, sino que también para usar este conocimiento y antecedentes pasados para estar mejor preparados respecto de la evolución del clima futuro, ya que se ha observado tanto un incremento en el número de eventos de hipoxia costera (fig. 1.5) así como también una sostenida desoxigenación en el océano abierto (fig. 1.6), y por consiguiente, es imperante conocer las consecuencias físicas, químicas y/o biológicas que finalmente podría alterar de manera importante la forma de vida de las personas.

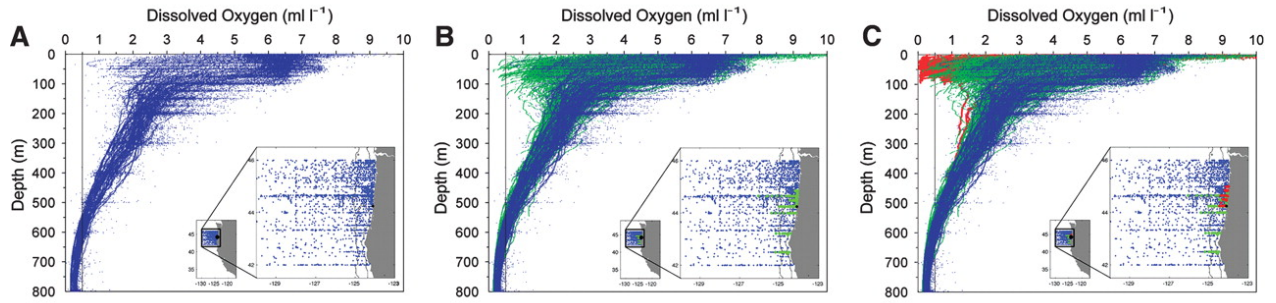


Figura 1.5: Perfiles de oxígeno disuelto en temporada de surgencia en la plataforma continental de Oregon. Panel **A**) corresponde al periodo 1950-1999 (azul), **B**) agregando datos desde 2000-2005 (verde) y **C**) datos de **A**) y **B**) más datos de 2006 (rojo) (Chan *et al.*, 2008).

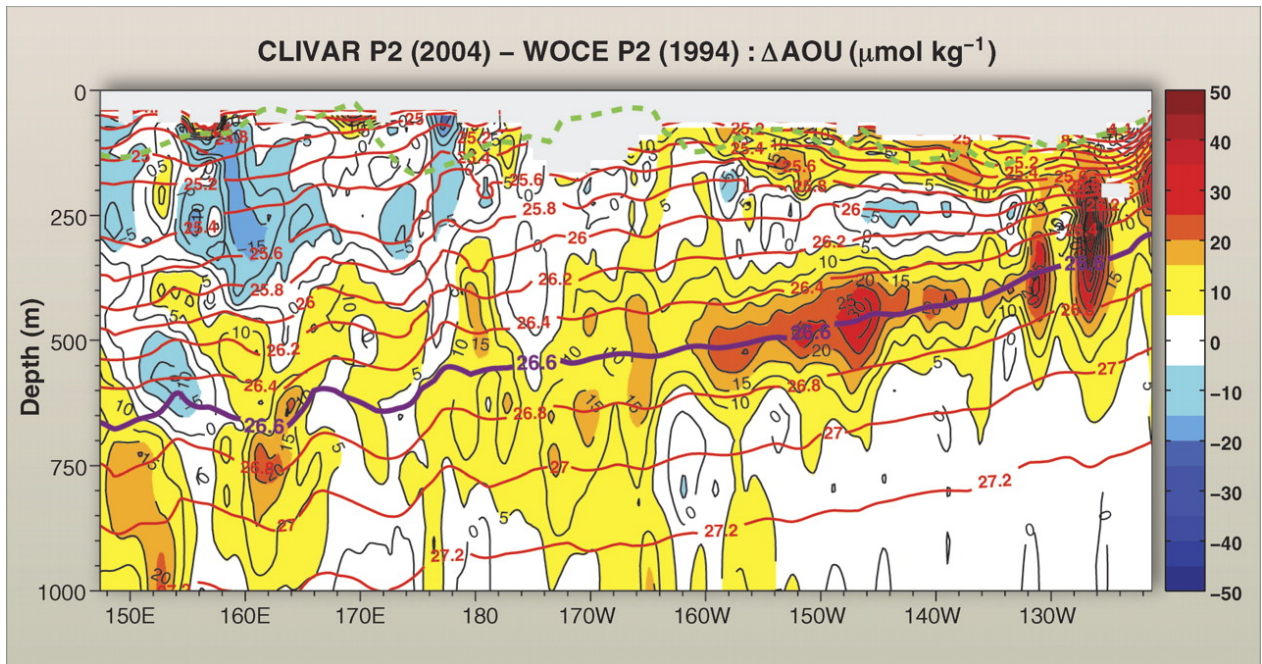


Figura 1.6: Cambio decadal en oxígeno disuelto desde 1994 a 2004 a lo largo de 30°N en el Pacífico Norte. Valores positivos indican una pérdida de O_2 en el periodo (Doney, 2010).

Esto toma mayor relevancia aún cuando se observan los registros históricos de la concentración atmosférica de los principales gases de efecto invernadero (fig. 1.7). Si bien existen variaciones glaciales e interglaciales en el periodo mostrado, desde el periodo pre-industrial la tasa de incremento en la concentración de estos gases ha aumentado sustancialmente llevando a valores actuales muy por encima del registro histórico. Si bien en una escala de tiempo geológico mayor existen reconstrucciones (con altos niveles de incerteza) que muestran valores mucho mayores de CO_2 (Lowenstein and Demicco, 2006) a los observados en fig. 1.7, no se descarta la posibilidad de concentraciones similares para el siglo venidero de acuerdo a las proyecciones dadas en el último informe del IPCC (Stocker *et al.*, 2013).

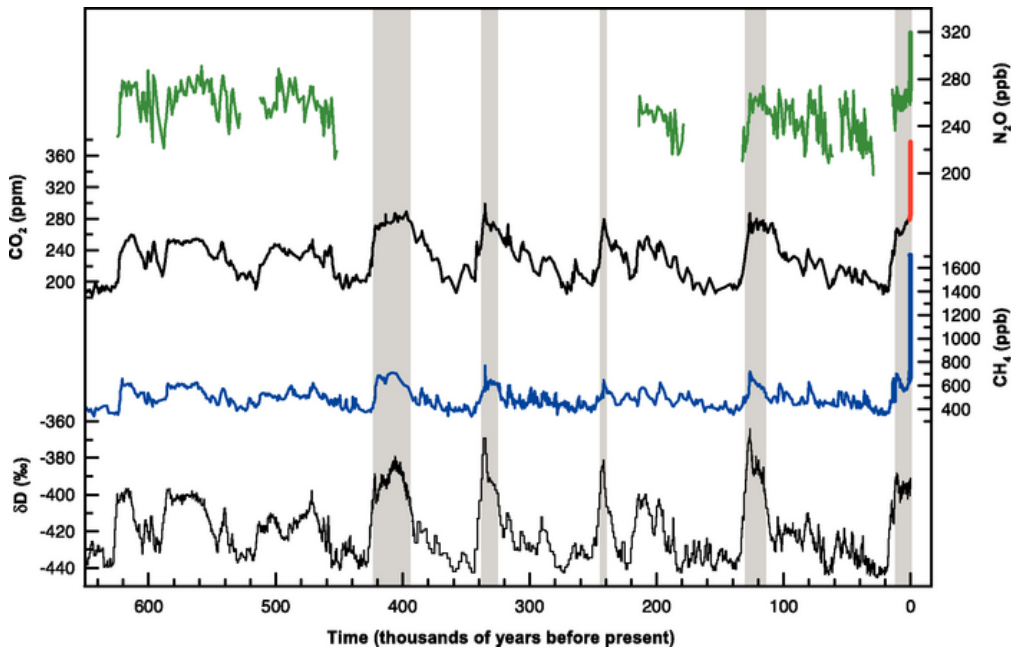


Figura 1.7: Variaciones glaciales e interglaciales de los últimos 650 mil años de concentraciones atmosféricas de N_2O , CO_2 y CH_4 y excursión isotópica de deuterio (^2H). Al final del registro (año 2000), concentraciones de N_2O , CO_2 y CH_4 alcanzan los 315 ppb, 370 ppm y 1750 ppb respectivamente (Solomon *et al.*, 2007). Variaciones en δD sigue la misma relación que $\delta^{18}\text{O}$ producto del fraccionamiento isotópico.

Por otra parte, la alta correlación entre climas cálidos con altas concentraciones de gases mencionados en el párrafo anterior (barras verticales sombreadas en fig. 1.7) está asociado al efecto radiativo que tienen éstos sobre el planeta. A continuación se presentan estimaciones del tiempo de residencia, valor de forzamiento radiativo y su potencial de calentamiento para los tres gases mostrados en fig. 1.7.

Gas	TR [años]	IFR [W m^{-2}]	PC
CO_2	*	1.82	1
CH_4	12.40	0.48	28-34
N_2O	121.00	0.17	265-298

Tabla 1.1: Tiempo de residencia (TR), Incremento de Forzamiento Radiativo (IFR) y Potencial de Calentamiento (PC) relativo a CO_2 , de los tres principales gases de efecto invernadero en la atmósfera. IFR está basado en el periodo 1750 - 2011. Datos de acuerdo al último informe del IPCC (Stocker *et al.*, 2013). Para CO_2 no es posible definir un tiempo de residencia específico producto de la gran cantidad de procesos a los que está sometido a este trazador, aunque una parte de éste puede quedar por varios miles de años en la atmósfera.

De la tabla anterior, hay tres puntos importantes a destacar. El primero de ellos, radica en el tiempo de residencia en la atmósfera particularmente de CH_4 y N_2O , el cual se ha mostrado ser una cantidad variable como consecuencia de la retroalimentación asociada a su propia concentración. En el caso del metano atmosférico, el sistema CH_4 - CO - OH actúa como un “feedback” positivo ante una emisión de CH_4 . Esto puede ser entendido de la siguiente

manera: un pulso de inyección de metano disminuye la concentración de OH generando CO, que a su vez también reacciona con OH destruyéndolo, por tanto, si se pudiera “etiquetar” el pulso de CH₄, se observaría un decaimiento de ~ 8 años (Prather, 1998), sin embargo, el metano de fondo ha aumentado producto de la menor concentración de OH y así la tasa de decaimiento total es mayor (Prather, 1998; Stocker *et al.*, 2013). Por otra parte, el sistema N₂O - NO_y - O₃ tiene el efecto contrario, es decir, se está en presencia de una retroalimentación negativa. Una liberación de N₂O a la atmósfera, eventualmente alcanzará la estratósfera, liberando NO_y, en donde este último destruye el O₃ estratosférico. Como consecuencia, se vería incrementada la destrucción fotolítica de N₂O y por tanto, una disminución en su tiempo de vida y consecuentemente un efecto limitante en el calentamiento inicial.

El segundo punto a destacar está asociado a que el forzamiento radiativo de alguna especie es una función de su concentración, sin embargo, cambios en la concentración de un gas, también afectará la intensidad de otros gases de efecto invernadero, es decir, cuando varios gases absorben radiación en la misma longitud de onda la absorción total es menor que la suma de la absorción de cada gas por separado. Eso se conoce como “overlap” por lo que debe ser considerado en la función de forzamiento radiativo (Byrne and Goldblatt, 2014*a,b*).

Finalmente, el tercer punto a destacar tiene relación con el poder de calentamiento de los diferentes gases. Tal como se observa en tabla 1.1, el N₂O tiene un potencial de calentamiento muy por encima de CO₂ y CH₄, por lo que fuentes naturales del óxido nitroso hacia la atmósfera, asociadas al ciclo biogeoquímico del nitrógeno, tienen un papel fundamental en el clima del planeta.

Objetivos

Dicho todo lo anterior, el objetivo general de esta tesis es expandir un modelo global del Sistema Tierra para que capture los aspectos más relevantes de la biogeoquímica oceánica bajo escenarios de liberaciones masivas de CH_4 . Por otra parte, que sea capaz de lidiar de buena manera con condiciones oceánicas subóxicas y/o anóxicas y su respectivo efecto en el clima del planeta.

Para lograr lo anterior, es necesario agregar trazadores oceánicos que actualmente no contempla el Modelo y diversos procesos que serán discutidos más abajo. Para testear esta expansión, primero que todo se hará una simulación control con condiciones de borde del pre-industrial, posterior a ello, se forzará el modelo con inyecciones de CH_4 variando la cantidad, el tiempo y el lugar de inyección.

Finalmente, esta tesis está estructurada de la siguiente manera: en Capítulo 2, se presenta la teoría necesaria para llevar a cabo los objetivos planteados en el párrafo anterior además de un breve resumen del modelo a expandir, en Capítulo 3 contempla la manera en cómo se conduce esta expansión, y cómo se forzará el modelo para poner a prueba su respuesta. En Capítulo 4 se exponen una serie de resultados asociado a cada una de las simulaciones realizadas y finalmente, en Capítulo 5 se ponen de manifiesto las conclusiones de esta tesis, así como también la discusión a cerca de los resultados obtenidos.

Capítulo 2

Biogeoquímica Oceánica

Dado los objetivos mencionados en capítulo 1, a continuación se presentan los fundamentos teóricos respecto del funcionamiento de la biogeoquímica oceánica que permitirán el desarrollo/expansión del Modelo DCESS. En la primera sección se describe de manera simplificada el Ciclo Oceánico del Nitrógeno enfocado en los principales procesos que tiene lugar dentro de éste, en segunda sección se explica lo que ocurre cuando el oxígeno se comienza a agotar en el océano producto de la respiración de la materia orgánica. Finalmente, en la última sección se presenta la versión actual del Modelo DCESS con énfasis en el módulo oceánico con el objeto de poner en contexto lo que procederá más adelante en el capítulo 3.

Ciclo Simplificado del Nitrógeno

Uno de los ciclos biogeoquímicos de mayor importancia dentro del océano corresponde al ciclo del nitrógeno. La relevancia de este ciclo surge producto de que este elemento está presente en la naturaleza de diversas formas, actuando ya sea como un nutriente esencial para el metabolismo de los organismos marinos, como un oxidante para degradar la materia orgánica o incluso como un potente gas de efecto invernadero en el caso de N_2O en la atmósfera. Dicho esto, al ser un elemento cuya estructura molecular está mediada principalmente por organismos, éste posee un amplio espectro de formas en que está presente en el océano.

La figura 2.1 muestra de manera simplificada las principales características dentro del ciclo del nitrógeno en el océano. En ella se puede observar como primer paso, la transformación de nitrato (NO_3^-) a materia orgánica (representado por amoníaco, NH_3) durante la fotosíntesis. En este paso existe una reducción sostenida de desde el estado de oxidación +V a -III pasando por nitrito ($^{+III}NO_2^-$). Seguido a esto, durante la remineralización, el nitrógeno orgánico es devuelto a su forma inorgánica mediante la nitrificación. Ahora en este caso, existe una oxidación desde NH_3 a NO_3^- , sin embargo, esta reacción puede quedar *estancada*¹ dando

¹Al ser una reacción que está mediada por organismos, éstos pueden no tener la energía suficiente para llevar a cabo la oxidación completa.

como resultado la producción de óxido de nitrógeno (N_2O) y el consecuente escape de este gas a la atmósfera. Esta producción de N_2O durante la nitrificación se denomina *by product* y se ha demostrado en estudios de cultivos que puede llegar a ser un 10 % de la reacción, mientras que en el ambiente sólo un 0.4% (de Wilde and de Bie, 2000; Elkins *et al.*, 1978; Goreau *et al.*, 1980; Lipschultz *et al.*, 1981). Cabe destacar que este mecanismo ocurre en presencia de oxígeno. Cuando el O_2 se agota, los organismos (principalmente bacterias) deben sacar energía de otra molécula que energéticamente sea favorable para ellas, dicho compuesto es el NO_3^- . Cuando bacterias comienzan a utilizar al NO_3^- como aceptor de electrones (proceso llamado desnitrificación) da lugar a una continua reducción del estado de oxidación de N hasta llegar a nitrógeno molecular (N_2). Si esta secuencia es completa (llamada desnitrificación canónica) existe una pérdida de N_2O en el océano, mientras que si la reducción es incompleta existe una producción de N_2O que eventualmente puede escapar a la atmósfera. Finalmente, nitrógeno molecular puede ser utilizado principalmente por cianobacterias para generar materia orgánica (fijación de nitrógeno) con una reducción en el estado de oxidación de N desde 0 a -III.

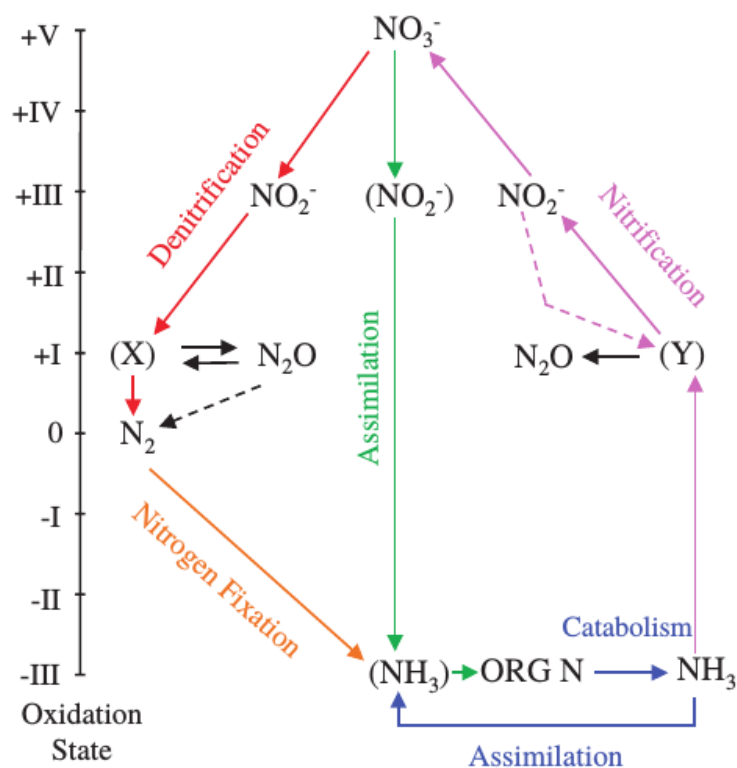


Figura 2.1: Esquema simplificado del ciclo oceánico de nitrógeno (Codispoti *et al.*, 2001).

De esta manera, y dado que cada una de las transformaciones de N está mediado por organismos, hace que este ciclo sea de vital importancia cuando se habla de clima a escala global, puesto que la evolución de cada elemento tiene consecuencias importantes tanto para la vida en el océano, como para el clima del planeta.

Cabe destacar que diversos procesos dentro del ciclo de N han sido omitidos en la descripción anterior, tales como la reducción desasimilatoria de nitrato (DNRA) en donde se utiliza a NO_3^- como aceptor de electrones o la oxidación anaeróbica de amonio (Annamox) en donde el aceptor corresponde a NO_2^- ; esto producto que se está enfocando en considerar los aspectos más relevantes dentro de este ciclo en el océano.

Cuando el Oxígeno se agota

Tal como pudo ser advertido durante la descripción del ciclo del Nitrógeno en la sección anterior, existen diversas maneras en que las bacterias pueden obtener energía del medio. Dentro de las reacciones redox, existen elementos reducidos y elementos oxidados en donde se transfieren los electrones necesarios para generación de energía. Los elementos oxidados, conocidos como aceptores de electrones, actúan para oxidar/degradar la materia orgánica, proceso conocido como respiración. El aceptor de electrones por excelencia es el oxígeno (O_2), sin embargo, cuando éste se agota, la evolución ha permitido a las bacterias tener herramientas que le permiten degradar la materia orgánica aún cuando el oxígeno escasea utilizando otras moléculas que son energéticamente favorables. La figura 2.2 muestra cada uno de estos aceptores de electrones en orden decreciente respecto de la energía liberada.

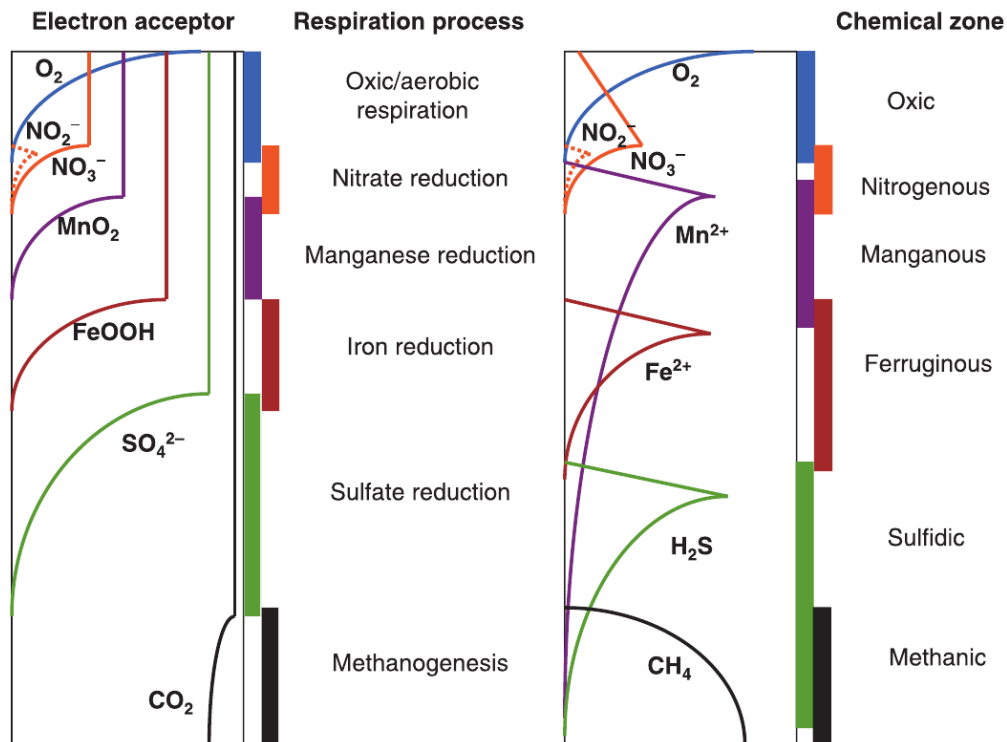


Figura 2.2: Cascada Electrónica (Canfield and Thamdrup, 2009).

De la figura anterior, se observa que cuando se agota el oxígeno, los micro-organismos comienzan a utilizar NO_3^- como aceptor de electrones, posteriormente MnO_2 , FeOOH , SO_4^{2-} y finalmente CO_2 . Cada uno de estos procesos de respiración recibe un nombre característico (indicado por la columna central de la figura anterior). Cada uno de estos seis procesos de

respiración dan un producto de la reacción, por ejemplo, la reducción por sulfato, el azufre se reduce desde su estado máximo de oxidación en $^{(+VI)}\text{SO}_4^{2-}$, a su estado más reducido para dar sulfuro de hidrógeno ($\text{H}_2\text{S}^{(-II)}$), un gas altamente venenoso. Algo similar ocurre en la reducción del Hierro, en la metanogénesis, etc. Un punto importante a destacar, es que la utilización de cada elemento en reemplazo de otro, no ocurre directamente cuando el elemento se agota, sino que son procesos traslapados, de esta manera, no es necesario que O_2 o SO_4^{2-} lleguen a concentraciones igual a cero para que NO_3^- y CO_2 comiencen a ser utilizados respectivamente. Es por esto que se establecen umbrales en donde una reacción dada tomar lugar en reemplazo de otra. Esto será importante en el capítulo 3.

Finalmente, se menciona que desde aquí en adelante se hará referencia simplemente a respiración óxica cuando se esté en presencia de O_2 , a desnitrificación cuando O_2 caiga sobre cierto nivel mínimo y se comience a utilizar NO_3^- como aceptor de electrones y a reducción por sulfato cuando O_2 y NO_3^- caigan sobre un nivel mínimo y se utilice SO_4^{2-} como aceptor. Un punto importante a destacar, y tal como pudo ser advertido desde fig. 2.2, hay aceptores de electrones intermedios a los considerados en esta tesis. La ausencia de éstos se debe a que elementos tales como Mn y Fe son componentes menores dentro del océano, con concentraciones promedio ~ 3 órdenes de magnitud inferior a O_2 o NO_3^- (Sarmiento and Gruber, 2006).

Modelo DCESS

El Modelo DCESS es un modelo global de complejidad intermedia, altamente flexible y que ha sido testeado, validado y comparado internacionalmente con otros modelos de su clase (Zickfeld *et al.*, 2013). Contiene además, los módulos de atmósfera, biósfera, océano, sedimento oceánico y litósfera, cada uno de ellos con sus respectivas interacciones (fig. 2.3). Respecto de su geometría, es un modelo hemisférico de 360° de ancho dividido en 52° de latitud conteniendo los sectores de bajas-medias (LL) y altas latitudes (HL).

La geometría oceánica presenta un ancho de 270° y se extiende desde el ecuador hasta los 70° de latitud cubriendo el $\sim 70.5\%$ de la superficie de la Tierra en donde su división entre LL y HL están en la razón 84:16. Cada uno de estos sectores es subdividido en 55 capas con 100 metros de resolución vertical en donde a cada una de ellas se asocia una sección de sedimento oceánico.

Dado que este trabajo está enfocado principalmente a tratar con el océano y su efecto en el clima del planeta, a continuación se describen muy brevemente los módulos de atmósfera y océano. Para una descripción completa de éstos y el resto de los módulos del Modelo DCESS, se invita a leer Shaffer *et al.* (2008).

El módulo atmósfera contiene los trazadores de temperatura (T_a) y presiones parciales de metano ($p^{12,13}\text{CH}_4$), óxido de nitrógeno ($p\text{N}_2\text{O}$), dióxido de carbono ($p^{12,13,14}\text{CO}_2$) y oxígeno

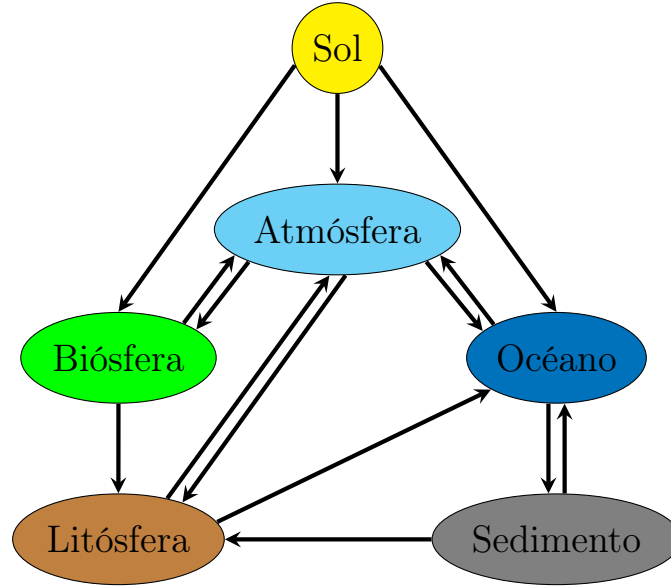


Figura 2.3: Esquema de módulos e interacciones modelo DCESS (Shaffer *et al.*, 2008).

(pO_2). Sólo T_a es calculado para LL y HL, gases se asumen a ser bien mezclados en la atmósfera. La temperatura atmosférica (ec. 2.1) es determinada por un balance de energía forzado por transportes meridionales de calor (F^{merid}) desde LL hacia HL y flujos en la interface océano/atmósfera (F^T) y el tope de ésta última (F^{toa}). Por tanto, la evolución temporal de T_a para cada sector está dada por,

$$\frac{dT_a^{l,h}}{dt} = \frac{1}{\lambda} \left[\pm F^{\text{merid}} - a^2 \int_0^{360} \int_{0,52}^{52,90} (F^{\text{toa}} - F^T) \cos(\theta) d\theta d\xi \right] \quad (2.1)$$

con λ una constante de ajuste que contempla parámetros geométricos y constantes físicas, θ y ξ la latitud y longitud respectivamente. Dentro del submódulo oceánico, se cuenta con un modelo advectivo difusivo que cuenta con 11 trazadores oceánicos: temperatura, salinidad, fosfato, carbono inorgánico disuelto ($DI^{12,13,14}C$), alcalinidad, oxígeno, excursión isotópica de oxígeno 18 ($\delta^{18}O$) y metano ($^{12,13}CH_4$), todos ellos respondiendo tanto a la física, química y biología del océano. La ecuación de conservación para un trazador φ está dada por,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial v \varphi}{\partial y} + \frac{\partial w \varphi}{\partial z} = K_h \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_v \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) + \Psi_S(\varphi) + \Psi_B(\varphi) + \Psi_I(\varphi) \quad (2.2)$$

donde v , w son la velocidad meridional y vertical respectivamente y con K_h y K_v la difusión horizontal y vertical, siendo esta última dependiente de la profundidad. Ψ_S representa los intercambios océano/atmósfera de flujos de calor, gases y agua dulce, Ψ_B los intercambios de sustancias disueltas con el segmento de sedimento y Ψ_I las fuentes y sumideros internos del océano.

Para finalizar, es importante mencionar que Modelo DCESS está programado para ser ejecutado en software Matlab. Esto toma real importancia cuando se requiere realizar un gran número de simulaciones de largo alcance temporal, puesto que el software antes mencionado no tiene la estructura ni capacidad necesaria para códigos de alto rendimiento. Es por lo anterior, que el primer paso consiste en transcribir en su totalidad el actual código a un lenguaje de programación *ad-hoc* para este tipo de modelos, siendo Fortran (90, 95, 2003 o 2008) el lenguaje por excelencia en modelos climáticos acoplados. Al realizar dicha transcripción, los tiempos de cálculo serán considerablemente menores, permitiendo así, ejecutar grandes simulaciones en relativamente poco tiempo, sin la necesidad de pagar una costosa licencia (> \$300.000 pesos para uso educacional) ni requerir un centro de cómputo de alto rendimiento para ello.

Capítulo 3

Metodología

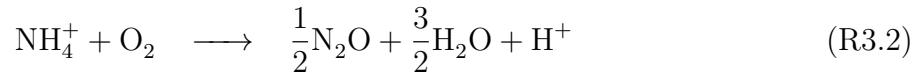
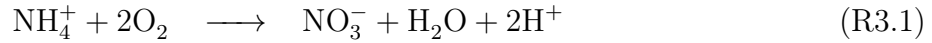
Para llevar a cabo cada los objetivos mencionados en el capítulo 1, es necesario contar con una serie de pasos previos, a continuación se presenta toda la metodología utilizada para ello.

En el capítulo anterior, se describieron las características de la versión actual del Modelo DCESS, sin embargo, dados los procesos que deberán ser incorporados, y tal como se mencionó anteriormente, es necesario expandir dicha versión del Modelo. Para ello, se incorporan 4 trazadores relevantes para incluir ciclos biogeoquímicos en el océano. Estos trazadores son: nitrato (NO_3^-), amonio (NH_4^+), sulfuro de hidrógeno (H_2S) y óxido nitroso (N_2O). A continuación se presenta la descripción detallada de cómo dichos trazadores son incorporados. Cabe destacar que de este total de trazadores a incorporar, en [Shaffer *et al.* \(2017\)](#) (Anexo C) ya fueron presentados tres de estos cuatro nuevos trazadores (NO_3^- , NH_4^+ y H_2S), es por ello que a continuación se presenta sólo la adición de N_2O y su acople con NO_3^- .

En la primera sección se describe la manera en que se añaden los trazadores oceánicos respecto del último término (Ψ_I) en la ecuación 2.2, sección 2 se muestra cómo es parametrizado el intercambio de N_2O en la interfase océano atmósfera, en sección 3 se explica el método para llevar al océano a un estado de suboxia o anoxia, y finalmente en sección 4 la forma en cómo se pondrá a prueba esta nueva versión del modelo.

Incorporación de Trazadores Biogeoquímicos

Tal como se mostró en el ciclo del nitrógeno en el océano (fig. 2.1), la nitrificación (proceso que ocurre en presencia de O_2) está dada por dos pasos, lo que se traduce que este proceso está gobernado por dos reacciones químicas (Nevison *et al.*, 2003),



De esta manera, hay un consumo de 2 moles de O_2 por cada mol de NH_4^+ para dar un mol de NO_3^- (R3.1), mientras que en reacción R3.2 se consume solo un mol de O_2 por cada mol de NH_4^+ para dar medio mol de N_2O . Observaciones y estudios de laboratorio han mostrado que la nitrificación aumenta con la disminución de la concentración de oxígeno disuelto (Goreau *et al.*, 1980; Jørgensen *et al.*, 1984). Basado en el trabajo de Goreau *et al.* (1980), Nevison *et al.* (2003) derivó una parametrización para la producción instantánea de N_2O por cada mol de O_2 consumido como una función no lineal de O_2 ,

$$\frac{dN_2O}{dNO_3} = f(O_2) = \frac{a}{[O_2]} + b \quad (3.1)$$

con $a = 0.26$ [mol N_2O /mol N] [μ mol O_2 /L], $b = -0.0006$ [mol N_2O /mol N] y $[O_2]$ la concentración de oxígeno disuelto en el océano. De esta manera, considerando la reacción total dada por R3.1-R3.2 y ec. 3.1, se puede demostrar que,

$$dNO_3 = \frac{1}{\left(\frac{f(O_2)}{2} + 1\right)} \quad (3.2)$$

$$dN_2O = \frac{f(O_2)}{\left(\frac{f(O_2)}{2} + 1\right)} \quad (3.3)$$

Dada la geometría del Modelo DCESS, éste no captura aspectos relevantes respecto de la variabilidad espacial de $[O_2]$ en el océano (fig. 3.1), y por tanto, al realizar un cálculo directo de ec. 3.1, y consecutivamente de ecs. 3.2 y 3.3, se estaría omitiendo una gran cantidad de información debido distribución espacial antes mencionada, es por ello, que para contar con una formulación relativamente más realista que aquello, se utilizan datos correspondientes al Proyecto “World Ocean Database 2005” (WOD05, Boyer *et al.* (2006)), con el objeto de incluir esta alta variabilidad espacial de este trazador.

Los datos de oxígeno disuelto corresponden a una climatología anual con 33 niveles verticales entre 0 y 5500 metros y con resolución horizontal de $1^\circ \times 1^\circ$. Dado que las resoluciones

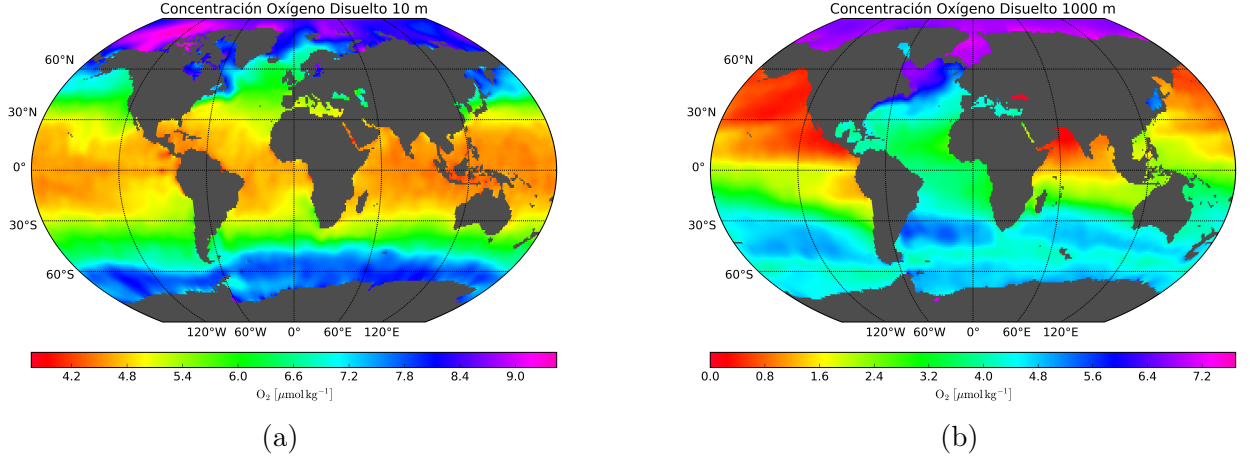


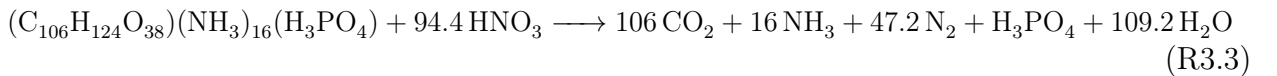
Figura 3.1: Distribución de $[O_2]^{PI}$ en 10 m (a) y 1000 m (b), desde Boyer *et al.* (2006).

verticales de WOD05 y del Modelo DCESS son no coincidentes, es necesaria una interpolación lineal para cada punto de grilla. La pregunta natural que surge en este punto es ¿cómo introducir esta alta variabilidad de $[O_2]$ para el cálculo de ec. 3.1 dentro del Modelo? y más aún, ¿es el mismo funcionamiento ante una perturbación en la concentración de O_2 respecto de sus valores actuales? La respuesta no es trivial y el método para lo anterior se describe completamente en Anexo A.

Con el cálculo de $f(O_2)$ mostrado en Anexo A, se tiene que el término de producción de NO_3^- asociado a la nitrificación está dado por,

$$Ni_{source}^{NO_3} = RM_{org} \times \alpha_1 \times \frac{1}{0.5 \times f(O_2) + 1} \quad (3.4)$$

donde RM_{org} corresponde a la remineralización de la materia orgánica que sigue la función exponencial dada en Shaffer *et al.* (2008), α_1 el coeficiente dado por la razón de Redfield nitrógeno/fósforo igual a 16. Siguiendo con NO_3^- , existe un sumidero de este trazador producto de la desnitrificación, es decir, cuando $O_2 \leq O_2^{\min}$ y $NO_3^- > NO_3^{-,\min}$, con $O_2^{\min} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ y $NO_3^{-,\min} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-3}$. La reacción que gobierna la respiración con NO_3^- es,



de esta manera, la pérdida de NO_3^- producto de esta reacción está dada por,

$$DN_{sink}^{NO_3} = RM_{org} \times \alpha_2 \quad (3.5)$$

con $\alpha_2 = -94.4$ dada la estequiometría de la reacción R3.3. Finalmente, NH_4^+ puede ser oxidado rápidamente a NO_3^- , por lo tanto, existe un tercer término asociado a la producción

de este trazador,

$$OX_{source}^{NO_3} = R_{NH_4} \times \alpha_3 \quad (3.6)$$

con R_{NH_4} una reacción de primer orden igual a $-[NH_4] \times \Gamma_0^{l,h}$, con $\Gamma_0^{l,h} = \tau \times A_0^{l,h} \times GA^{l,h} \times dv$, donde τ representa la tasa de decaimiento equivalente a 200 días, $A_0^{l,h}$ el área del océano libre de hielo, $GA^{l,h}$ la fracción de área oceánica con la profundidad, dv el espesor de cada capa oceánica y $\alpha_3 = 1$. R_{NH_4} representa la oxidación de NH_4^+ a NO_3^- producto de la advección y/o difusión hacia las capas oxigenadas. Finalmente, se añade una entrada extra de NO_3^- al océano proveniente de la fijación de nitrógeno (NF) cuando existe limitación por NO_3^- en el océano,

$$NF = NF_0 \times \left[e^{\frac{NP_P}{NP_N} - 1} - 1 \right] \quad (3.7)$$

con $NF_0 = 10^6 \text{ mol } NO_3^- \text{ s}^{-1}$, NP_P y NP_N la producción primaria proveniente de PO_4^{3-} y NO_3^- respectivamente. Cabe destacar que esta entrada extra, sólo aplica a los primeros 100 metros de profundidad dentro del océano, además, actúa en ambas zonas, pues recientemente se ha demostrado que este proceso no sólo está restringido a latitudes bajas-medias, sino que también, en altas latitudes (González *et al.*, 2014). Finalmente, se añade otra fuente superficial de NO_3^- proveniente del “weathering” (NW) asociado a entrada por escorrentía igual a $PO_4^{3-} \times \alpha_1$, con α_1 la razón de Redfield nitrógeno/fósforo (definido más arriba).

De esta manera, el término asociado a las fuentes y sumideros internos dentro del océano (Ψ_{NO_3}) queda determinado mediante la siguiente relación,

$$\Psi_I(NO_3) = Ni_{source}^{NO_3} + DN_{sink}^{NO_3} - OX_{source}^{NO_3} + (NF + NW)^{superficie} \quad (3.8)$$

Otro componente clave en el ciclo del nitrógeno y de vital importancia en el clima del planeta es el óxido de nitrógeno (N_2O). A continuación se muestra la construcción del término $\Psi_I(N_2O)$.

La producción de N_2O por nitrificación, está dada por,

$$Ni_{source}^{N_2O} = \alpha_4 \times R_{NH_4} \times \frac{f(O_2)}{0.5 \times f(O_2) + 1} \quad (3.9)$$

con $\alpha_4 = 1$.

Por otra parte, adoptando tanto la producción como destrucción de N_2O durante la desnitrificación de acuerdo a [Babbín *et al.* \(2015\)](#), se tiene que,

$$DN_{source}^{N_2O} = \frac{1}{2} \times RM_{org} \times \alpha_2 \quad (3.10)$$

$$DN_{sink}^{N_2O} = k_{N_2O} \times [N_2O] \times \Gamma^{l,h} \quad (3.11)$$

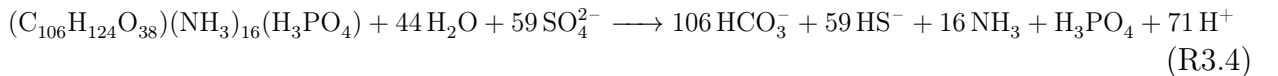
en donde el sumidero por desnitrificación ($DN_{sink}^{N_2O}$) ha sido tomado como una reacción de primer orden con $\Gamma^{l,h} = A^{l,h} \times GA^{l,h} \times dv$, con $A^{l,h}$ el área global del océano para cada zona. $k_{N_2O} = 6 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ equivalente a ~ 5 años ([Yamagishi *et al.*, 2007](#)) la tasa constante de reacción de pérdida N_2O por desnitrificación.

De esta manera, $\Psi_I(N_2O)$, en unidades de mols^{-1} , queda dado por,

$$\Psi_I(N_2O) = Ni_{source}^{N_2O} + DN_{source}^{N_2O} - DN_{sink}^{N_2O} \quad (3.12)$$

Cabe destacar que el factor k_{N_2O} en ecuación 3.11 contempla toda la información química y biológica de este proceso, es por ello, que las mayores incertezas en este tipo de parametrizaciones radica en esta variable. Con el objeto de visualizar la dependencia del modelo a lo anterior, en Anexo B se presenta un análisis de sensibilidad para k_{N_2O} .

Finalmente, y tal como se mencionó en capítulo 2, cuando O_2 y NO_3^- en el océano se agotan producto de la respiración de la materia orgánica o de la como consecuencia de la oxidación de alguna molécula, si aún queda materia orgánica por degradar, entonces organismos utilizan SO_4^{2-} como aceptor de electrones para obtener energía, proceso llamado reducción por sulfato ($O_2 \leq O_2^{\min}$ y $NO_3^- \leq NO_3^{\min}$). La reacción que gobierna este proceso se muestra a continuación,



Dada la reacción anterior, se observa que existen productos que influyen tanto en el ciclo del azufre como en el ciclo del nitrógeno, sin embargo, los términos asociados a $\Psi_I(NH_4^+)$ y $\Psi_I(H_2S)$ están completamente descritos en el trabajo suplementario ([Shaffer *et al.*, 2017](#)) en Anexo C.

De esta manera, se ha construido el término $\Psi_I(\varphi)$ de ec. 2.2 tanto para NO_3^- como para N_2O . A continuación se presenta la forma en que se parametriza el flujo de N_2O en la interfase océano/atmósfera.

Liberación de N₂O a la Atmósfera

Como ha podido ser eventualmente observado, ciertos procesos biogeoquímicos dan lugar a gases dentro del océano que pueden escapar a la atmósfera, en este caso, óxido de nitrógeno. En esta sección se muestra la manera en que este proceso es ingresado en el modelo. Siguiendo el enfoque de [Shaffer *et al.* \(2008\)](#), el flujo se toma a ser proporcional a la diferencia de las concentraciones de este gas en la atmósfera y en el océano, es decir,

$$G_{N_2O^{l,h}} = A_0 \times K_w \times [K_0 \times pN_2O^{l,h} - [N_2O]^{l,h}] \quad (3.13)$$

con A_0 el área del océano libre de hielo, K_w el coeficiente de transferencia proporcional a la temperatura del océano y al cuadrado de la velocidad del viento igual a 8 m s^{-1} en ambos sectores y K_0 el coeficiente de solubilidad. Finalmente, $pN_2O^{l,h}$ y $[N_2O]^{l,h}$ son las concentraciones de N₂O en la atmósfera y el océano respectivamente para cada sector. De esta manera, $G_{N_2O^{l,h}} < 0$ indica un flujo desde el océano hacia la atmósfera y en el caso contrario desde la atmósfera hacia el océano con unidades de mol s^{-1} .

Otra fuente de óxido de nitrógeno a la atmósfera es la proveniente desde la biósfera producto de la actividad microbiana en la materia orgánica en el suelo (N₂O_{LB}). Dicha fuente se toma a ser proporcional al tamaño del reservorio y dependiente de la temperatura atmosférica global promedio (\bar{T}_a) de acuerdo a $\lambda = Q_{10}^{(\bar{T}_a - \bar{T}_{a,PI})/10}$, con $Q_{10} = 2$ el incremento en la actividad biótica por cada 10 grados de incremento en \bar{T}_a ([Shaffer *et al.*, 2008](#)). De esta manera, este flujo en unidades de mol s^{-1} es dado por,

$$N_2O_{LB} = \frac{N_2O_{PI} \times r_{va}}{\tau_{N_2O}} \times \frac{R}{R_o} \times \lambda \quad (3.14)$$

con N_2O_{PI} la concentración atmosférica de N₂O en el pre-industrial igual a $0.27 \mu\text{atm}$, $r_{va} = 1.7676 \times 10^{20} \text{ mol atm}^{-1}$, el contenido molar atmosférico, $\tau_{N_2O} = 116$ años, el tiempo de residencia de este gas en la atmósfera de acuerdo a [Prather *et al.* \(2015\)](#), R y R_o el contenido de biomasa en el suelo y tal contenido en el pre-industrial igual a 1500 GtC respectivamente.

Una vez que el N₂O ha alcanzado la atmósfera, independiente de la fuente, éste se destruye utilizando un tiempo de residencia en este reservorio constante¹ e igual a τ_{N_2O} de acuerdo a [Prather *et al.* \(2015\)](#).

¹Ver capítulo 5.

Reduciendo el Oxígeno en el Océano

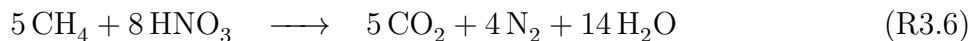
Hasta el momento se ha descrito cómo tratar la dinámica biogeoquímica del océano cuando éste se vuelve subóxico o incluso anóxico, además de la manera en que se parametriza el escape de N_2O hacia la atmósfera. Sin embargo, la base está en cómo conseguir este estado en el océano, por tanto, en esta sección se explica el método para que este elemento del sistema climático se someta a este estado ambiental.

La manera más directa de consumir el oxígeno disuelto en el océano es incrementar la productividad primaria, que a su vez, está controlada por el contenido de nutrientes en este reservorio. Dicho esto, un forzamiento directo mediante el ingreso de PO_4^{3-} que produzca un incremento de la fijación de carbono, y consecuentemente un aumento en la respiración de la materia orgánica hasta agotar O_2 . Sin embargo, como pudo ser advertido en el capítulo 1, dentro de los grandes y abruptos eventos de calentamiento que han tenido lugar en la historia del planeta, se ha observado una gran y negativa señal isotópica de ^{13}C . Un mecanismo plausible para dar tal valor de $\delta^{13}\text{C}$ es la liberación de una gran cantidad de carbono, probablemente CH_4 , ya sea metano termogénico o hidratos de metano (Zachos *et al.*, 2008). Por tanto, la manera en que se forzarán dichos eventos de calentamiento será a través de la inyección de grandes cantidades de CH_4 .

La oxidación de CH_4 en condiciones aeróbicas en el océano está dada por,



en donde por cada mol de CH_4 , se consume el doble de moles de O_2 para dar 1 mol de CO_2 . Cuando se agota el oxígeno disuelto en el océano, la oxidación débilmente anaeróbica (dependiente de NO_3^-) y completamente anaeróbica (dependiente de SO_4^{2-}) de CH_4 está dada en reacciones R3.6 y R3.7 en donde el oxidante es el nitrato y sulfato respectivamente (Cui *et al.*, 2015).



La parametrización de las tres reacciones anteriores están completamente descritas en Shaffer *et al.* (2017) o en Anexo C, Por tanto, grandes liberaciones de CH_4 llevarán a un consumo de O_2 e incluso de NO_3^- además del consumo de estos elementos propio de remineralización de la MO. Notar las reducciones de nitrógeno y azufre en ambas reacciones.

Puesta a prueba del nuevo Modelo

Para testear la expansión de esta nueva versión del Modelo DCESS para lidiar con condiciones subóxicas/anóxicas en el océano y su efecto en el clima, se realizan varias simulaciones con y sin forzamientos. La simulación base o control está enfocada en un experimento con condiciones de borde del pre-industrial en donde no existe perturbación alguna. Se revisan diversos parámetros físicos y químicos tanto del océano como de la atmósfera y se comparan con estimaciones actuales. Dentro de estos parámetros se cuenta con la temperatura atmosférica global promedio, flujos de N_2O provenientes desde la biósfera y océano, concentración atmosférica de N_2O , entre otros.

Posterior a ello, se comienza a forzar el modelo con diversas entradas de CH_4 variando el tamaño, escala temporal y reservorio (océano-atmósfera) de inyección con el objeto de evaluar el comportamiento global del modelo y la libre evolución de cada trazador añadido. Se pone énfasis en la libre evolución de cada trazador añadido, puesto que existen varios modelos en donde la concentración de algún trazador, O_2 por ejemplo, llega a niveles muy pequeños o incluso a cero, y se impone la restricción para que se quede fija y no vaya a concentraciones negativas. En esta expansión del Modelo DCESS, la concentración de cada trazador oceánico evoluciona libremente sin ninguna restricción impuesta. Esta evaluación del modelo se lleva a cabo con simulaciones en donde se muestra la evolución temporal de diversos componentes del modelo tanto en el tiempo transiente de la simulación como en las soluciones estacionarias del sistema post-forzamiento, además de perfiles verticales en un tiempo determinado y finalmente, observando las tasas de cada componentes de ecuación 3.12. Cabe destacar que para las simulaciones forzadas, las condiciones de borde corresponden al evento del Paleoceno tardío es decir, pre-PETM las cuales están listadas en tabla 1 de Anexo C y texto principal en [Shaffer *et al.* \(2017\)](#).

Capítulo 4

Resultados

Simulación Control

Tal como se mencionó en el capítulo anterior, el primer resultado a presentar en este trabajo corresponde a una simulación control realizada con el objeto de observar y verificar el comportamiento de este nuevo Modelo ante un escenario no perturbado, El escenario a simular corresponde al estado pre-industrial el cual ha sido ampliamente tomado como un estado basal del clima del planeta.

Parte de las condiciones de borde de este escenario se encuentran descritas en Tabla 1 de [Shaffer *et al.* \(2017\)](#), además de una presión parcial de N_2O igual a 0.27 ppm y una constante solar igual a 1365 W m^{-2} . Dado que no existe perturbación alguna en el sistema, procesos como desnitrificación, reducción por sulfato u oxidación anaeróbica de CH_4 no tiene lugar, por lo que la producción de óxido de nitrógeno está únicamente asociada a la nitrificación. Por tanto la evolución de los diversos trazadores que contiene el modelo no sufren modificación respecto de su condición inicial. A continuación se presentan dichos resultados en tabla 4.1.

	Simulación Pre-industrial
T_a Global Promedio [$^{\circ}\text{C}$]	15.05
$p\text{N}_2\text{O}$ Atmosférico [ppm]	0.27
T_o Global Promedio [$^{\circ}\text{C}$]	4.06
$[\text{N}_2\text{O}]$ Océano [$\mu\text{mol m}^{-3}$]	25.59
N_2O Total Océano [Tg N_2O]	1500.40
N_2O desde el Océano [Tg $\text{N}_2\text{O yr}^{-1}$]	1.42
N_2O desde la Biósfera [Tg $\text{N}_2\text{O yr}^{-1}$]	2.98

Tabla 4.1: Resultados Simulación Control. T_a y T_o es la temperatura global promedio de la atmósfera y océano respectivamente, $[\text{N}_2\text{O}]$ la concentración media del océano de N_2O .

De la tabla anterior, es claramente observable que los resultados del Modelo están en buen acuerdo tanto en la temperatura global promedio de la atmósfera y del océano. Sin embargo, lo más importante dentro de esto, son los flujos de N_2O tanto desde la biósfera como desde el océano hacia la atmósfera. De acuerdo al capítulo 6 del último informe del IPCC (Ciais *et al.*, 2014), las fuentes naturales de N_2O (sin efecto antrópico) durante el periodo 2006-2011 asociadas al océano y la biósfera son 3.8 y 6.6 [$Tg N_2O yr^{-1}$] respectivamente. Los altos valores (en comparación a los mostrados en tabla 4.1) dados en AR5 son consecuencia que son datos en un escenario post-preindustrial¹, no obstante, el porcentaje de aporte de N_2O a la atmósfera por cada uno de estos dos reservorios están en muy buen acuerdo con el informe antes citado, pues del flujo total hacia la atmósfera, aproximadamente 2/3 provienen desde la biósfera y el tercio restante desde el océano.

El bajo porcentaje de óxido nitroso que escapa a la atmósfera (respecto del contenido total de N_2O) es explicado por las bajas concentraciones de este gas (del orden de micromol por metro cúbico), pues al no haber perturbación que de lugar a la desnitrificación, la producción de N_2O esta dada sólo por la nitrificación, la cual es un porcentaje muy pequeño de la reacción total (sección 2.1).

Si bien la comparación se ha realizado con un escenario no equivalente al simulado, se cree que el informe del IPCC es el documento más robusto para contrastar los resultados aquí expuestos, particularmente en los asociados a la fracción que aporta tanto el océano como la biósfera al contenido de N_2O atmosférico.

Habiendo establecido el buen acuerdo entre una simulación control con condiciones de borde conocidas con datos observados, a continuación se presentan los resultados asociados al forzamiento del modelo con grandes liberaciones de CH_4 .

¹Notar que un escenario post-preindustrial contempla fuentes adicionales de origen antrópico tales como quema de combustibles fósiles y de biomasa, procesos industriales que afectan a ríos, estuarios y zonas costeras, etc.

Simulaciones Forzadas

Respuesta General del Sistema

Con el objeto de visualizar de manera general una simulación forzada con CH_4 , a continuación la figura 4.1 muestra resultados en estado estacionario de trazadores atmosféricos y oceánicos para una simulación de 500000 años forzando el modelo con 4000 gigatoneladas de $\text{CH}_4\text{-C}$ durante 1000 años con una partición de 50 % entre el océano y a la atmósfera². En ella se puede observar cómo el pulso de inyección de CH_4 (panel a) lleva rápidamente a un incremento en la temperatura atmosférica en ambos sectores producto del mayor forzamiento radiativo por parte de $p\text{CH}_4$ y $p\text{CO}_2$ que a su vez es consecuencia del aumento en la concentración de estos dos trazadores debido a la liberación de CH_4 a la atmósfera y la oxidación de este último a CO_2 . En adición a esto, la oxidación de CH_4 (reacción R3.5) dentro del océano lleva a una rápida reducción en el contenido de oxígeno disuelto (panel h) tanto en sector cálido como frío, sin embargo, es en el primero de ellos en donde se alcanza el valor mínimo para dar comienzo a la oxidación débilmente anaeróbica de CH_4 (ec. R3.6) y la desnitrificación (ec. R3.3), lo que se evidencia por la abrupta reducción en la concentración de NO_3^- y el consecuente pulso de N_2O y NH_4^+ (reacción R3.3). Esta disminución en NO_3^- explica el rápido descenso en la productividad primaria del océano (NP, panel n), puesto que el nitrato disuelto disponible para realizar fotosíntesis, ahora está siendo utilizado como oxidante de metano y en la remineralización de la materia orgánica.

Seguido de esto, al igual que en el caso de O_2 , el nitrato disuelto del sector cálido llega a su concentración mínima dando paso a la reducción por sulfato, con la asociada producción de H_2S , además del aporte extra producto de la oxidación completamente anaeróbica de metano (ec. R3.7) y un aporte extra de NH_4^+ (reacción R3.4). Si bien en el sector polar la oxidación de CH_4 también provoca un leve descenso en el O_2 disuelto, éste no disminuye lo suficiente como para dar paso a la desnitrificación, esto se debe principalmente a que este sector contempla aguas ricas en oxígeno producto de la dependencia de la temperatura con la solubilidad de O_2 en la interfase océano/atmósfera que hace que se mantenga oxigenado este sector. Al momento de la utilización de NO_3^- como aceptor de electrones en la respiración de la materia orgánica, existe producción de N_2O que eventualmente puede escapar a la atmósfera y que conlleva a un abrupto incremento de $p\text{N}_2\text{O}$ (panel e) aportando al forzamiento radiativo de este gas de efecto invernadero y en consecuencia a la temperatura atmosférica y oceánica. La relativa rápida respuesta del sistema que lleva a este incremento en la temperatura atmosférica global promedio, produce un ciclo hidrológico más vigoroso, particularmente en el sector cálido, y por tanto en conjunto con las altas concentraciones de $p\text{CO}_2$ atmosférico, un incremento en el “weathering” que actúa para compensar el calentamiento antes descrito, puesto que se promueve la formación de ácido carbónico (H_2CO_3) y la posterior captura de carbono desde la atmósfera. Es este proceso el que modula el decaimiento en la temperatura atmosférica y $p\text{CO}_2$ devolviéndolos a sus valores pre-forzamiento³.

²Cabe destacar que la inyección en el océano es distribuida uniformemente en las primeras 30 capas del modelo, en ambas zonas y resguardando la geometría oceánica en la razón 84:16 entre el sector cálido y frío.

³Notar la escala temporal de este “feedback”, la cual es mucho mayor al forzamiento impuesto.

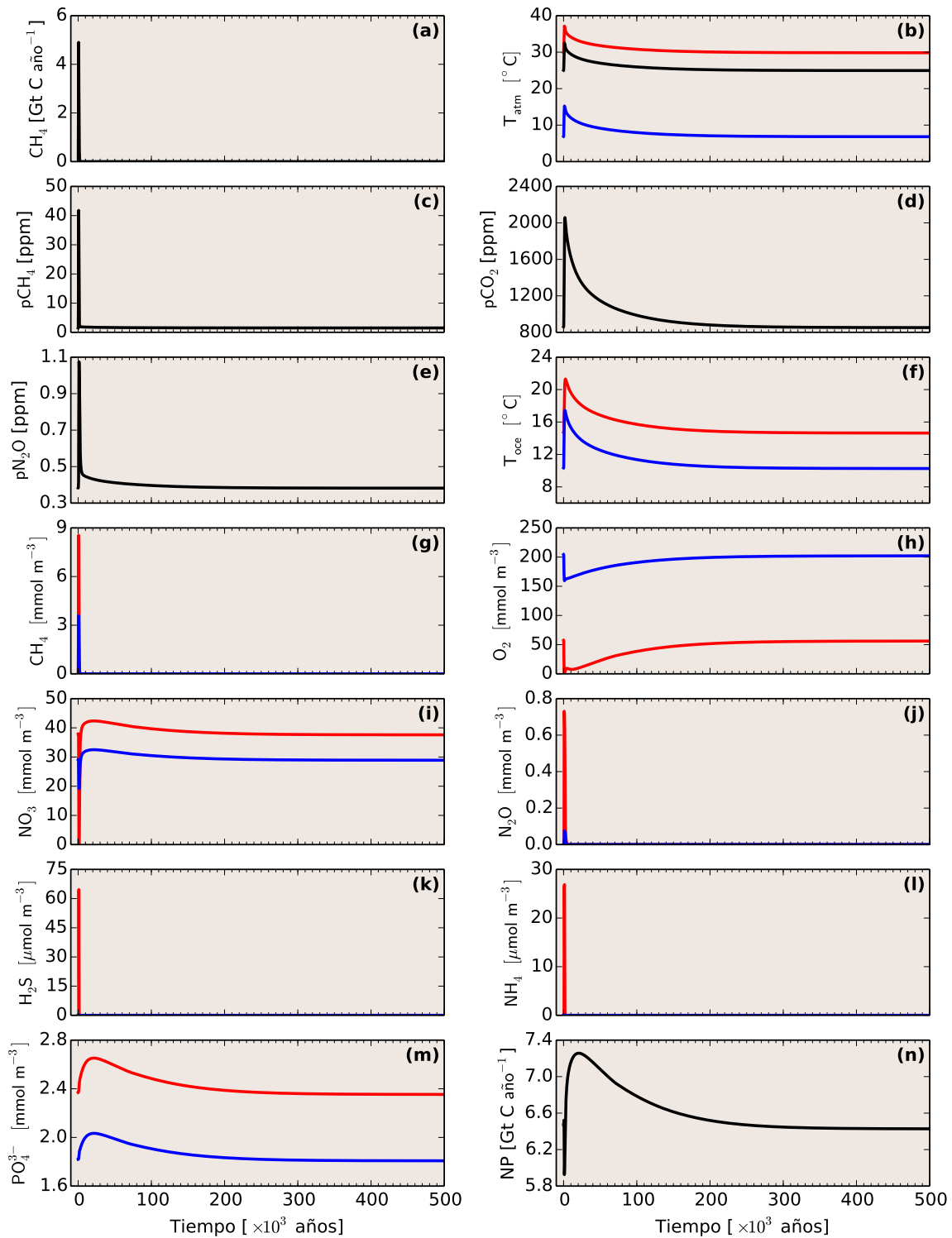


Figura 4.1: Resultados de una simulación a 500000 años inyectando 4000 GtC durante 1000 años con una partición de 50 % entre el océano y a la atmósfera. Panel (a) la tasa de inyección de CH_4 , paneles (b) - (e) trazadores atmosféricos, paneles (f) - (n) trazadores oceánicos. Curvas en color rojo, azul y negro indican el sector de bajas-medias, altas latitudes y valores globales respectivamente. Trazadores oceánicos son mostrados a 1000 metros de profundidad.

La acción de este proceso, en adición a los trazadores mencionados anteriormente, se ve también reflejado en el incremento en la concentración de PO_4^{3-} y NO_3^- debido a que el “weathering” arrastra los trazadores antes nombrados de vuelta al océano que posteriormente ejercen el incremento en la productividad primaria del océano (panel n). De esta manera, es claro que deben pasar aproximadamente 300 mil años para que el sistema vuelva a su estado pre-forzamiento

Hemos observado de manera general el efecto que tiene la liberación de CH_4 al Sistema Tierra, sin embargo, es de vital importancia preguntarse si la respuesta del sistema es igual respecto de la cantidad de CH_4 que se libera? o dónde se inyecta? o más aún, cuán rápido es la inyección?. Para esto, en las secciones venideras se muestran resultados asociados a esto en donde se grafican los primeros 30 mil años de simulación con el objeto de visualizar con mayor detalle los procesos que modulan el estado del clima terrestre.

Cantidad de CH_4

La figura 4.2 muestra resultados de simulaciones en donde el modelo se ha forzado con diferentes cantidades de CH_4 dejando constante la tasa de inyección y liberando en partes iguales entre el océano y la atmósfera. En el panel a) se observa la función de inyección de los diferentes forzamientos. Tal como es de esperar, una mayor entrada de CH_4 conlleva a un calentamiento mayor de la atmósfera, evidenciado en la temperatura atmosférica global promedio (panel b). Parte de este calentamiento es producto de la liberación de un 50 % directo a la atmósfera que produce un incremento en el forzamiento radiativo de CH_4 , pero también a la oxidación de CH_4 a CO_2 , que también aumenta lo antes mencionado tal como fue descrito en la sección anterior.

En adición a esto, existe un aporte extra al calentamiento atmosférico proveniente de N_2O desde el océano, esto es consecuencia que a grandes cantidades de CH_4 inyectado (curvas naranja y magenta), dada la reacción R3.5, y tal como se mencionó en la sección anterior, comienza el consumo de oxígeno disuelto (panel i) y toma lugar el proceso de desnitrificación, la consecuente producción de N_2O en el océano y su escape a la atmósfera (panel e, f y l). Todos estos factores provocan un incremento importante en la temperatura atmosférica global promedio, así como en las concentraciones atmosféricas de CH_4 , CO_2 y N_2O . Durante la desnitrificación y la oxidación débilmente anaeróbica del metano, es tal la disminución de NO_3^- en el caso de la mayor inyección de CH_4 (6000 Gton), que el océano se vuelve completamente anóxico, es decir, se ha agotado tanto el O_2 como el NO_3^- con la consecuente producción de H_2S (notar la sincronía en el agotamiento de O_2 con la producción de N_2O y NH_4^+ y el posterior agotamiento de NO_3^- con el pulso de H_2S). La hipoxia alcanzada, tiene una duración de ~ 3000 años y ~ 55000 mil años a 1000 metros de profundidad al inyectar 4000 y 6000 Gton C respectivamente, mientras que la anoxia a esta misma profundidad es de tan solo 1000 años aproximadamente. El estado de suboxia en el océano, tiene consecuencias directas para la vida en este componente del sistema climático terrestre, tal como es observado en la evolución de la productividad primaria (NP) del océano mostrado en panel ñ), particularmente en la simulación asociada al mayor forzamiento. Durante dicha evolución, se observa un importante decaimiento en NP a medida que la inyección de CH_4 es mayor,

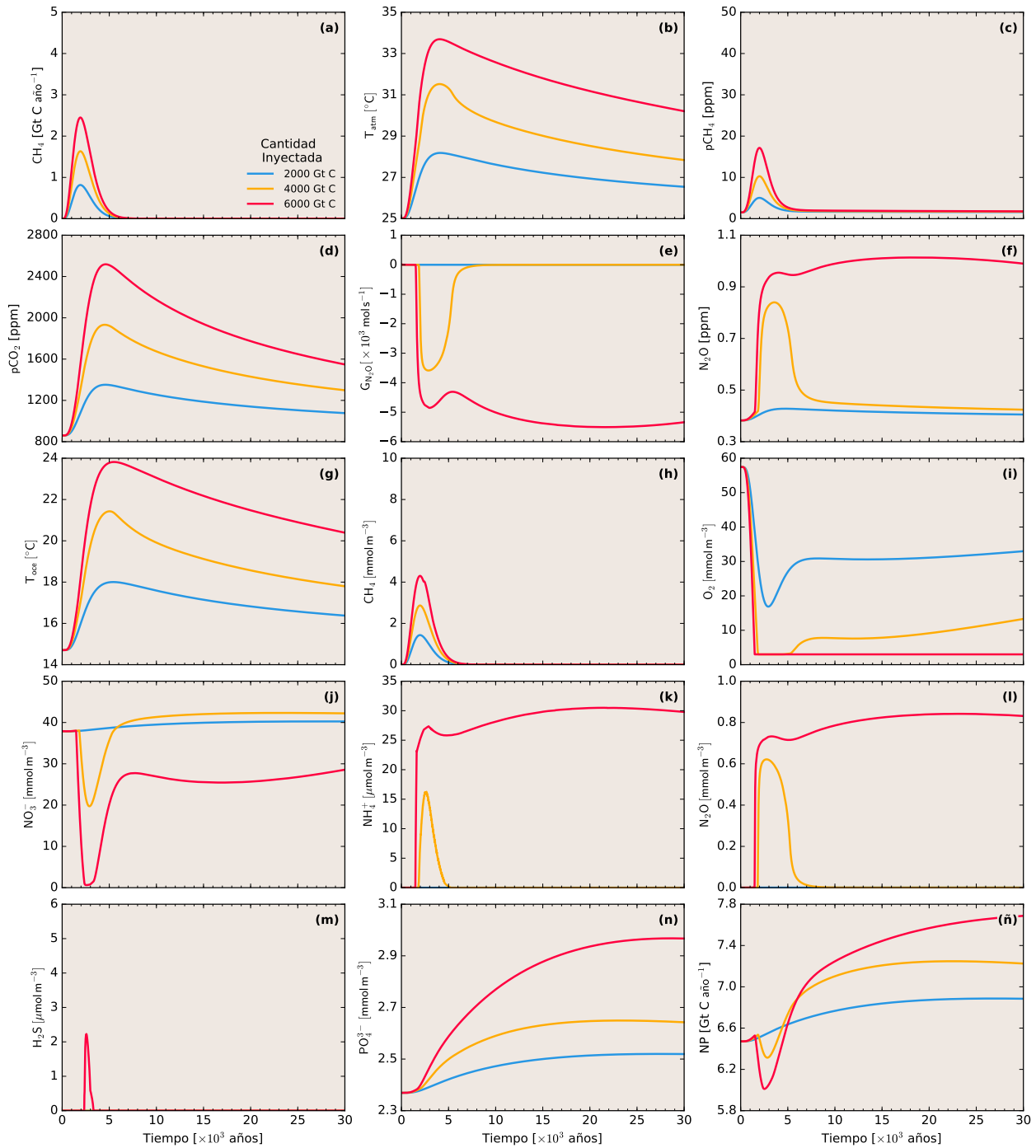


Figura 4.2: Resultados de una simulación a 30 mil años forzando el Modelo con 2000, 4000 y 6000 Gigatoneladas de CH_4 , con una partición de 50 % entre el océano y a la atmósfera en una escala de tiempo de 3000 años. Panel (a) la tasa de inyección de CH_4 , paneles (b) - (f) resultados atmosféricos y paneles (g) - (ñ) resultados oceánicos. Todos los resultados oceánicos se muestran para el sector cálido a 1000 m de profundidad con excepción de temperatura atmosférica (panel (b)) y productividad primaria (NP, panel (ñ)) que representa el valor global. Flujos de N_2O (panel (e)), valores negativos indican liberación desde el océano hacia la atmósfera.

esto es consecuencia directa de los procesos biogeoquímicos que se están llevando a cabo en el océano, particularmente la oxidación de metano y de la materia orgánica con nitrato, las cuales conducen a una menor concentración de NO_3^- disponible para realizar fotosíntesis. Esta merma en NP no es evidenciada ante un forzamiento de 2000 Gt de C.

Una vez alcanzado el máximo de inyección de CH_4 , comienza a decaer el forzamiento y consecuentemente la demanda de NO_3^- y O_2 . Esto provoca la recuperación de estos trazadores, cuya concentración es altamente dependiente de la cantidad de CH_4 inyectado, tal como es demostrado por la caída en las concentraciones de NH_4^+ , N_2O y H_2S , indicando una desnitrificación y reducción por sulfato menos vigorosa. Un proceso relevante en este punto, es el paulatino descenso de $p\text{CO}_2$, temperatura atmosférica y oceánica y un incremento en la concentración de PO_4^{3-} , que responden a una escala de tiempo mucho mayor a la descrita por el pulso de CH_4 . Lo anterior, es evidencia directa de la acción del ciclo del carbono inorgánico, particularmente del “feedback” relacionado al “weathering”, el cual se observa ser también altamente dependiente del forzamiento impuesto, pues, el incremento en PO_4^{3-} observado es mayor conforme lo es $p\text{CO}_2$ y T_a , es decir, a mayor calentamiento, mayor el “weathering” y mayor es la concentración de PO_4^{3-} . Este proceso también actúa como una fuente de NO_3^- para el océano en la capa superficial que ayuda a la recuperación de este trazador tal como fue mencionado al comienzo de este párrafo. Como consecuencia de esto, se tiene modulación y/o recuperación de la actividad biológica producto del crecimiento de la productividad primaria en el océano.

Tasa de Liberación de CH_4

A continuación, se presentan resultados de simulaciones en donde se ha variado el tiempo en que se libera CH_4 dejando constante la cantidad de éste y en la misma partición de 50 % entre el océano y a la atmósfera. En términos generales, en la figura 4.3 se observa cómo a medida que la liberación de CH_4 es más rápida, el sistema responde de igual manera, es decir, procesos más abruptos con consecuencias mayores en comparación con un forzamiento más lento.

Al liberar CH_4 durante 1000 años (curva en color azul), las concentraciones atmosféricas de este trazador se incrementan abruptamente (alcanzando el máximo valor respecto de simulaciones mostradas en secciones 4.2.2 y 4.2.4), así como también el dióxido de carbono, y en consecuencia, el aumento en la temperatura atmosférica global promedio también lo es. Parte de este rápido calentamiento también está dado por el súbito incremento en la concentración de N_2O producto de un gran flujo de esta cantidad proveniente desde el océano (panel e) que a su vez es resultado que la desnitrificación comienza rápidamente alcanzando incluso la reducción por sulfato demostrado por el pulso de H_2S . Esto es debido a que una rápida liberación de CH_4 , conlleva a una rápida oxidación de éste en el océano y por tanto, un descenso en O_2 y NO_3^- y por consiguiente, el impacto negativo en la vida del océano (panel ñ) también. Nuevamente, cabe destacar la sincronía entre los procesos de desnitrificación y reducción por sulfato con los máximos de N_2O , NH_4^+ y H_2S . Si bien la respuesta del sistema

es abrupta en esta escala de inyección, la recuperación de éste también, pues en este caso, la suboxia y anoxia en el océano a mil metros de profundidad se mantiene sólo por ~ 2000 y ~ 500 años respectivamente.

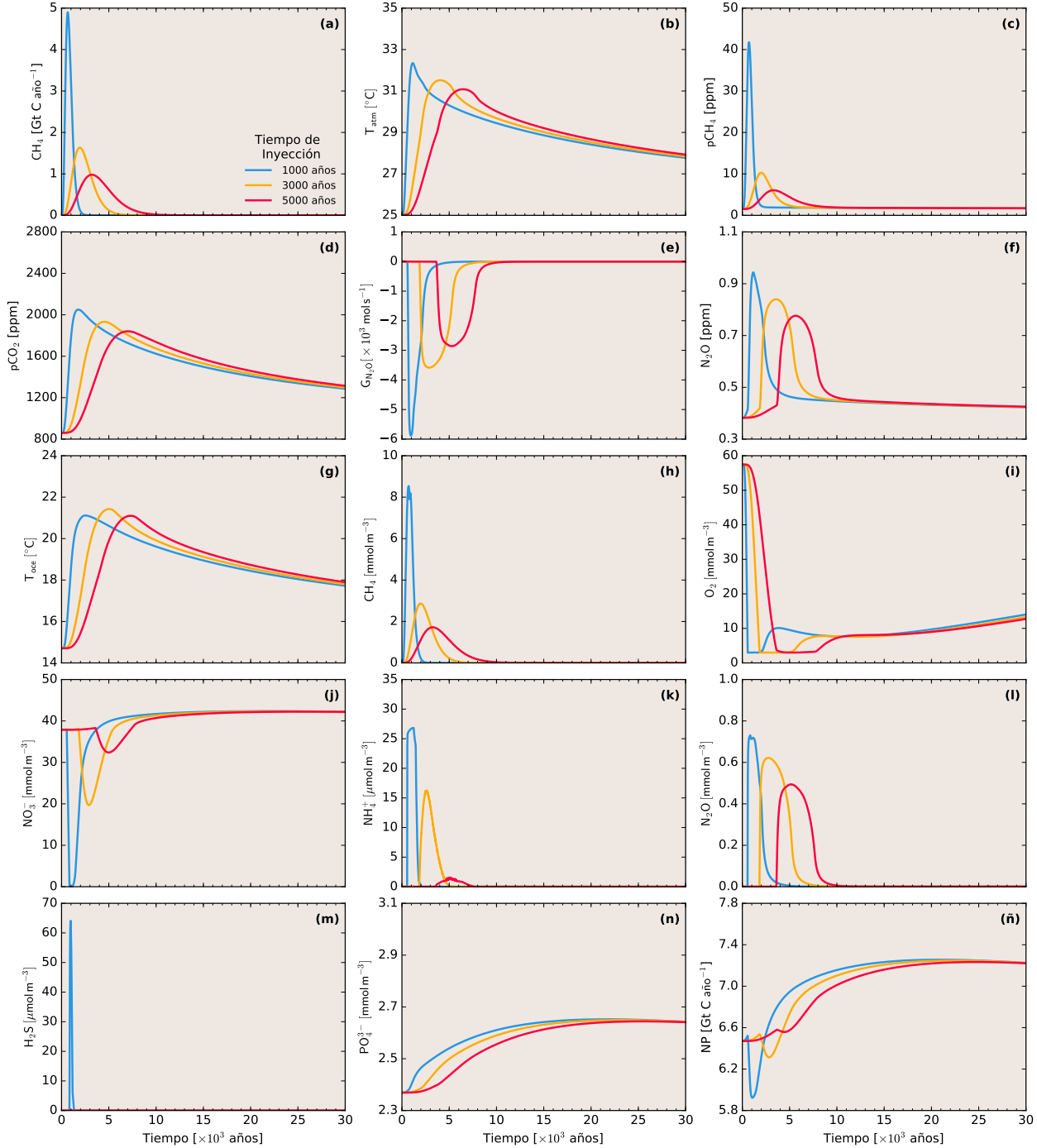


Figura 4.3: Como en figura 4.2, pero variando el tiempo de inyección en una simulación liberando 4000 Gt de C en una partición de 50% entre el océano y a la atmósfera.

En el otro extremo, al ejecutar un forzamiento más lento (5000 años, curva en color magenta), la respuesta del sistema también lo es y con efectos relativamente menores. En este punto, los máximos/mínimos de todas las variables mostradas presentan un desfase respecto de inyecciones más rápidas. Los máximos de los tres gases de efecto invernadero mostrados presentan un desfase respecto del caso anterior (tiempo de inyección igual a 1000 años) y además presentan concentraciones menores, lo mismo ocurre con el flujo de N_2O y como consecuencia, el mismo comportamiento es observado en la temperatura atmosférica. Observando los componentes oceánicos, si bien la cantidad mínima de oxígeno requerida para comenzar la oxidación con NO_3^- como aceptor de electrones y la desnitrificación se alcanza bastante después, el océano a 1000 metros de profundidad permanece una mayor cantidad de tiempo en estado subóxico, esto está directamente relacionado al efecto del pulso de inyección de CH_4 que si bien es menor en este caso, tiene un alcance mayor (panel a), y por tanto, mayor tiempo utilizando O_2 para oxidar metano, esto lleva a que el tiempo en que el océano está sometido a la desnitrificación es mayor (pulsos de NH_4^+ y N_2O). Al ser un proceso con menor intensidad, el consumo de NO_3^- no alcanza su valor mínimo (no existe producción de H_2S), si no más bien, se observa sólo una pequeña perturbación que incide en un muy leve decaimiento en la productividad primaria (curva magenta en panel ñ). Finalmente, a escalas temporales relativamente largas de inyección, el sistema toma más tiempo en recuperarse de la perturbación, tal como se observa en la evolución de PO_4^{3-} y NP producto del “weathering”.

Cabe destacar que la variación en la escala temporal de liberación de CH_4 , conlleva a un incremento en la temperatura atmosférica global promedio aún mayor cuando la inyección es relativamente rápida (comparación de curva en naranja en panel b) de fig. 4.2 con curva azul en el mismo panel en fig. 4.3).

Lugar de Liberación de CH_4

Habiendo observado la respuesta del sistema ante variaciones en la cantidad de CH_4 liberado, así como también cuán rápido ocurre este proceso, a continuación se presentan resultados en relación a dónde (o en qué porcentaje) es inyectado este forzante. La figura 4.4 muestra resultados de tres diferentes simulaciones en donde se ha dejado constante la cantidad de CH_4 y la escala temporal del forzamiento, pero con variación en la proporción de inyección entre el océano y la atmósfera.

En términos generales una liberación completamente a la atmósfera produce un calentamiento relativamente mayor como consecuencia directa de la mayor concentración de CH_4 y CO_2 (paneles c y d) que provocan un mayor forzamiento radiativo. El incremento en $p\text{N}_2\text{O}$ es relativamente bajo en este caso producto que no existe oxidación de CH_4 en el océano que lleve a los procesos mencionados en las secciones anteriores, esto es demostrado por el casi nulo flujo de N_2O desde el océano hacia la atmósfera (panel e). Del mismo modo, la perturbación en el océano en este caso es casi inexistente, puesto que las concentraciones de CH_4 en el océano son nulas, y por tanto, perturbaciones en los trazadores biogeoquímicos también lo son, con excepción de la concentración de oxígeno disuelto (panel i).

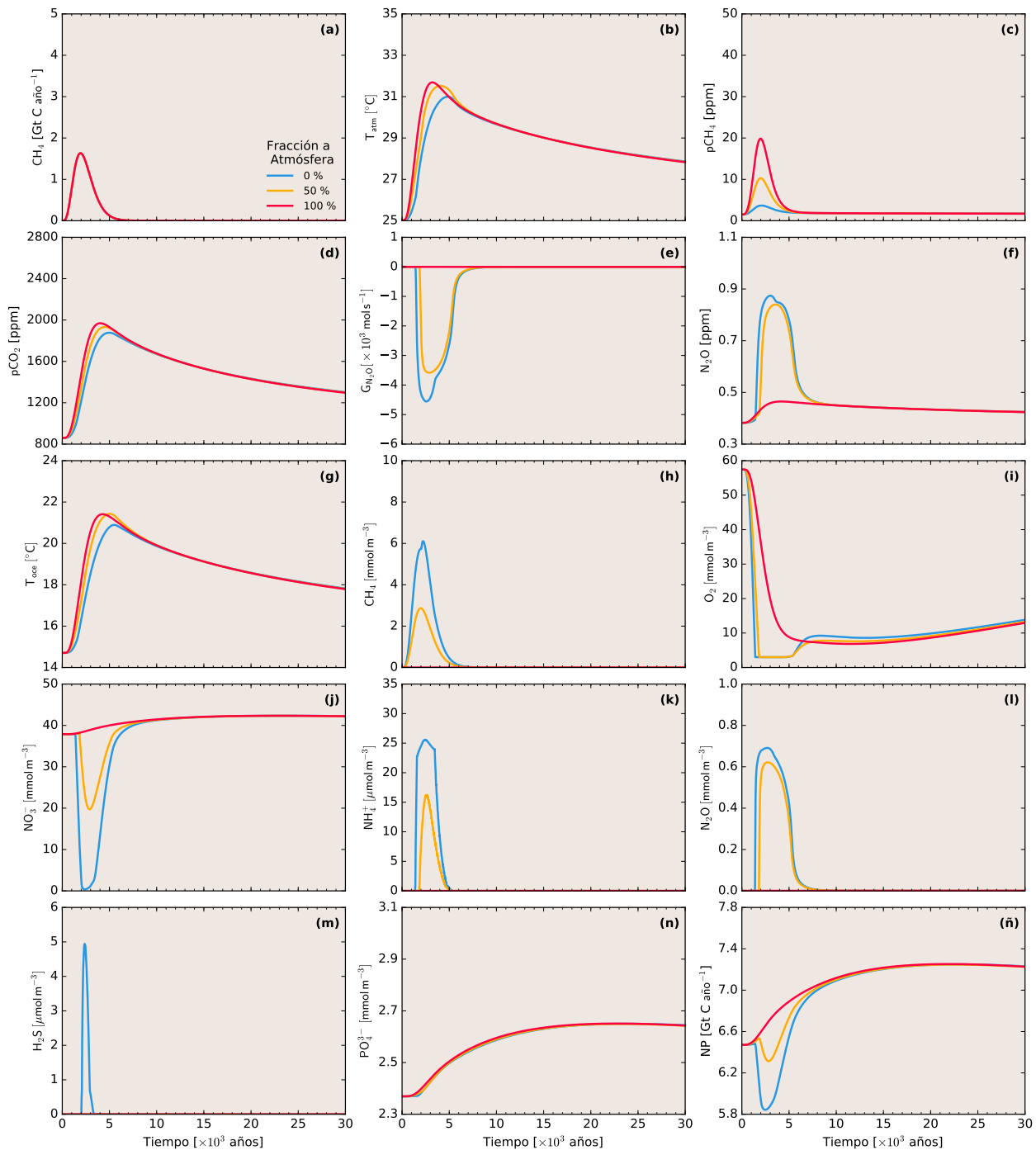


Figura 4.4: Como en figura 4.2, pero variando el porcentaje de inyección entre el océano y la atmósfera en una simulación inyectando 4000 Gt de C durante 3000 años. 100 % significa todo el CH_4 liberado a la atmósfera, mientras que 0 % indica todo liberado dentro del océano.

Respecto de este último, la disminución en su concentración no es a causa de la oxidación de CH_4 , si no que debido a la remineralización de la materia orgánica (notar que baja en O_2 responde a una escala de tiempo mayor), pues al no haber una merma en NO_3^- y además considerando el aporte de éste nutriente y de PO_4^{3-} producto del “weathering” (todo el metano fue inyectado directamente a la atmósfera), están las condiciones necesarias para

aumentar la fijación de carbono en el océano (panel ñ), y por tanto, la respiración de la MO, sin embargo, este proceso no es suficiente para bajar el O_2 a su valor mínimo y por tanto, al liberar todo el CH_4 a la atmósfera, el sistema queda exento de la suboxia y por supuesto de la anoxia. La recuperación de O_2 responde, en este caso, a la estabilización de NP que a su vez, es consecuencia nuevamente del “weathering” (notar concentraciones de NO_3^- y PO_4^{3-}).

Por otra parte, el liberar todo el metano dentro del océano, la temperatura atmosférica es levemente inferior al caso descrito en el párrafo anterior, ahora, si bien existe un menor aporte de CH_4 y CO_2 , el calentamiento está dado principalmente por las concentraciones de CO_2 , pero también por la fuente de N_2O proveniente desde el océano (panel e y f), pues tal como se ha visto en las secciones precedentes, esto está asociado a la oxidación del metano en el océano que da lugar a la desnitrificación y la consecuente producción de este gas (ver potencial de calentamiento en tabla 1.1). En conjunto con esto, se destaca un rápido alcance del valor mínimo de O_2 con una duración aproximadamente de 4000 años en donde el océano se encuentra subóxico. En este periodo, el nitrato disuelto también cae a su valor mínimo, con la consecuente producción de sulfuro de hidrógeno producto de la oxidación anaeróbica del metano (reacción R3.7), además del aporte extra de H_2S y NH_4^+ asociado a la reducción por sulfato. En este caso, y a diferencia del anterior, la pérdida de NO_3^- produce una caída abrupta en la productividad primaria del océano que luego se recupera producto del aporte continental (“weathering”).

Finalmente, al ejecutar la inyección en partes iguales entre la atmósfera y el océano, el sistema climático en su conjunto evoluciona entre los dos estados de forzamiento descritos anteriormente.

Evolución Columna de Agua

Se ha observado la evolución de variables oceánicas para el sector cálido en una profundidad en particular, con el objeto de observar la estructura completa de la columna de agua, a continuación se presentan resultados de toda la columna para una simulación en particular, poniendo énfasis en los procesos biogeoquímicos que ocurren dentro del océano.

La figura 4.5 muestra resultados de trazadores oceánicos respecto de su evolución en toda la columna de agua en el sector cálido para los primeros 20 mil años de simulación en donde se han inyectado 4000 Gt de C, durante 3000 años liberando todo el CH_4 en el océano. Se ha acortado la expansión temporal mostrada respecto de las figuras anteriores sólo con el objeto de obtener mayor detalle aún durante el máximo de CH_4 .

En ella se puede observar cómo este máximo ($\sim 5 \text{ mmol m}^{-3}$) alcanza un espesor de ~ 2 km dentro del océano durante ~ 1500 años con la consiguiente disminución de O_2 hasta alcanzar el mínimo valor de éste (contorno grueso en panel d). Dicho esto, en profundidades medias del océano, éste se vuelve subóxico por al rededor de ~ 4 mil años con una extensión de 1500 metros aproximadamente en la columna de agua que posteriormente se estrecha

producto del cese de la oxidación de CH_4 . Al mismo tiempo, se observa el máximo de N_2O y NH_4^+ producto de la utilización de NO_3^- como aceptor de electrones en la degradación de la materia orgánica al punto en que el trazador antes mencionado también se agota como consecuencia de ésto y de la oxidación débilmente anaeróbica del metano (contorno grueso en panel e) dando lugar a la oxidación completamente anaeróbica de CH_4 y a la reducción por sulfato, observándose la producción de sulfuro de hidrógeno durante ~ 1000 años entre 1000 y 2000 metros aproximadamente. Notar las bajas concentraciones de H_2S y NH_4^+ las cuales están en $\mu\text{mol m}^{-3}$.

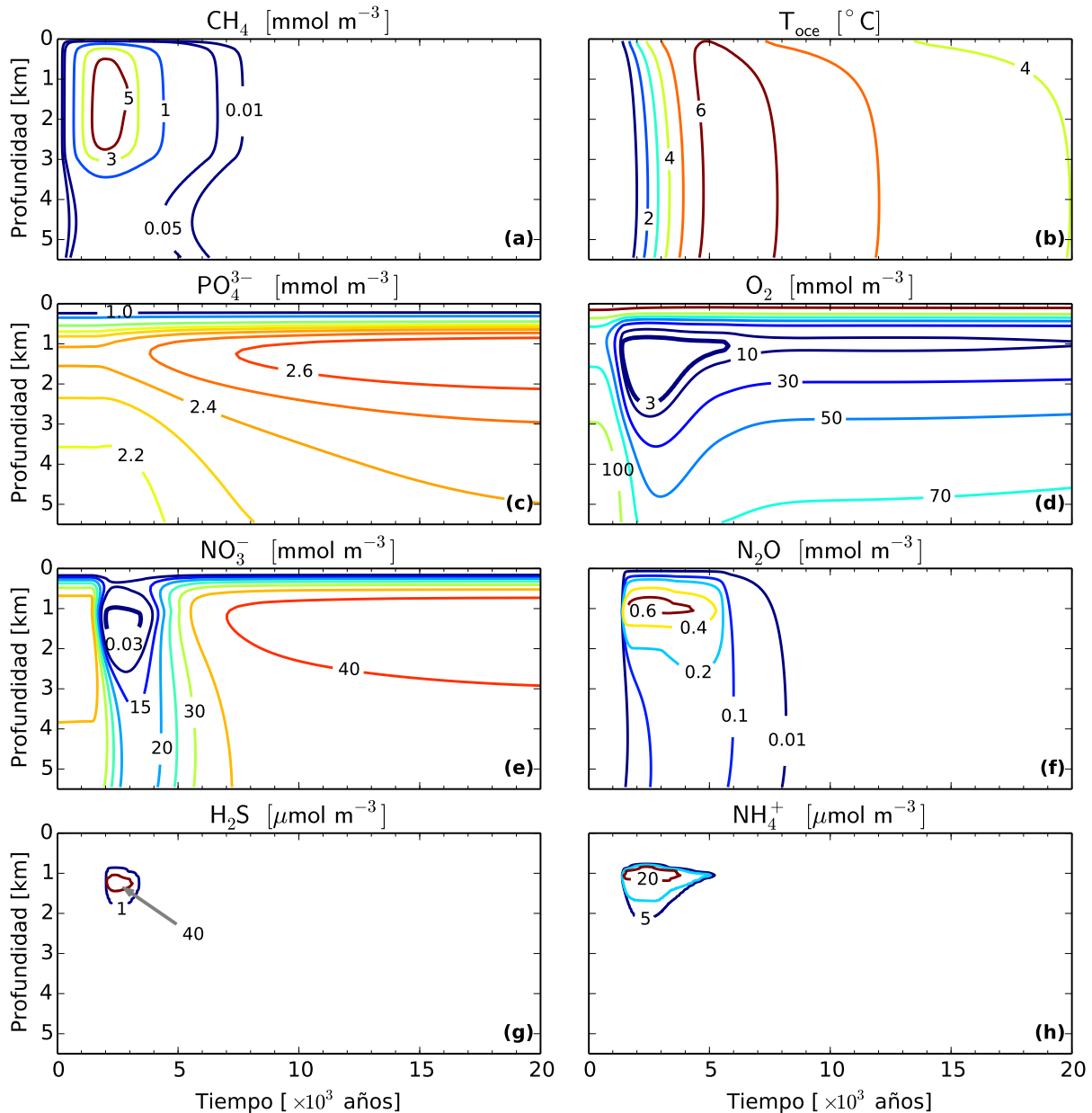


Figura 4.5: Evolución de trazadores oceánicos en el sector cálido correspondientes a una simulación en donde se ha inyectado 4000 Gt de C, durante 3000 años liberando todo el CH_4 en el océano. Panel (a) corresponde a CH_4 , (b) cambio en la temperatura del océano, (c) fosfato, paneles (d) y (e) oxígeno y nitrato disueltos, contorno grueso representa valores de O_2^{\min} y NO_3^{\min} respectivamente. Paneles (f), (g) y (h) corresponden a óxido de nitrógeno, sulfuro de hidrógeno y amonio respectivamente.

Todo lo anterior tiene como consecuencia un calentamiento global, que se ve reflejado por un incremento en la temperatura del océano por al rededor de 6°C entre 3000 y 4000 años posterior al máximo de CH₄ (panel b). Al igual que en los análisis anteriores, conforme el calentamiento ocurre, se observa un incremento en la concentración de PO₄³⁻ y NO₃⁻ asociado al cese del forzamiento (en el caso de NO₃⁻) y a la acción del “weathering” que secuestra carbono desde la atmósfera modulando el enfriamiento observado y llevando nuevamente estos nutrientes de vuelta al océano, lo que devuelve a su estado de equilibrio pre-forzamiento.

Cabe destacar la sincronía entre los máximos de N₂O y NH₄⁺ con el mínimo de O₂ y el máximo de H₂S con el mínimo de NO₃⁻, lo que demuestra el correcto funcionamiento de la llamada *cascada electrónica* (fig. 2.2) en la degradación de la materia orgánica tanto en el tiempo como profundidad de ocurrencia.

A continuación, se presentan resultados de perfiles verticales a 3 tiempos específicos (fig. 4.6) para la misma simulación que la mostrada anteriormente, esto con el objeto de expandir el marco al comportamiento del océano en ambos sectores del Modelo, pues anteriormente sólo se había puesto énfasis en el sector cálido.

Al inicio de ésta (paneles a.1-h.1) la concentración de CH₄ es igual a cero en toda la columna de agua, al igual que amonio, óxido de nitrógeno y sulfuro de hidrógeno, esto por supuesto corresponde a una de las condiciones iniciales de la simulación. Respecto de la temperatura del océano, corresponde a un perfil con altas temperaturas en superficie, con una marcada disminución con la profundidad, esta tendencia es menor acentuada en el sector polar. Por su parte, fosfato y nitrato presentan estructuras asociadas a un perfil de nutriente, bajas concentraciones en superficie debido al consumo por parte de organismos planctónicos y mayores concentraciones conforme se avanza en profundidad como consecuencia de la remineralización de la materia orgánica. Finalmente, el perfil de oxígeno (principal aceptor de electrones) corresponde a una imagen especular de PO₄³⁻ y NO₃⁻, es decir, altas concentraciones en superficie asociado al estado de equilibrio con la atmósfera, rápida disminución hacia profundidades medias producto de la respiración y nuevo incremento a mayor profundidad debido a la ventilación producida por la circulación de fondo con aguas ricas en oxígeno.

En el momento de mayor inyección de CH₄ (paneles centrales a.2-h.2), se observa una rápida disminución en el contenido de oxígeno disuelto en el sector cálido llevando a una capa subóxica de ~ 1700 metros de espesor debido principalmente a la oxidación aeróbica de CH₄, por su parte, el sector polar no se ve mayormente afectado producto del alto nivel de O₂ debido a la dependencia de solubilidad de este gas con la temperatura. En este instante, comienza a haber producción de N₂O y NH₄⁺ debido a la desnitrificación (reacción R3.3), tal como es evidenciado por la disminución en la concentración de NO₃⁻, puesto que acabado el O₂ disuelto, comienza a utilizarse la molécula de nitrato como aceptor de electrones. Si bien el pulso de NH₄⁺ y N₂O se observa sólo en el sector cálido, también existe algo de esto en el sector polar (no evidenciado en panel h debido a la escala) producto de la advección de cada componente entre ambos sectores y a la nitrificación que también actúan en ambas zonas en presencia de oxígeno.

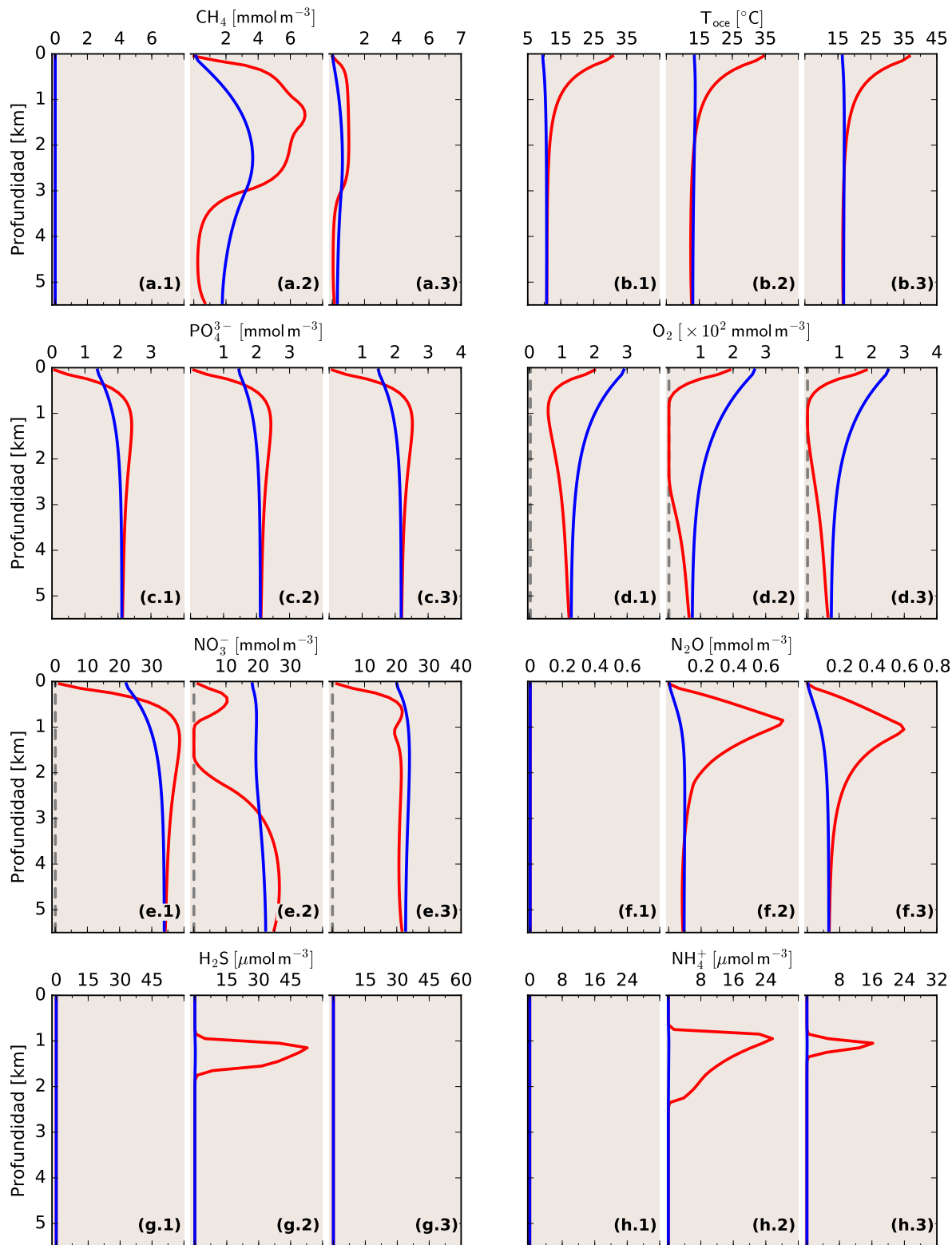


Figura 4.6: Perfiles verticales para tres tiempos diferentes: inicio (.1), 2200 años (.2) y 4400 años (.3) para misma simulación que fig. 4.5. Perfiles en color rojo y azul representan el sector cálido y frío respectivamente. En (d) y (e) línea vertical punteada gris representa el valor de O_2^{\min} y NO_3^{\min} .

La suboxia del océano llega a tal punto que la oxidación débilmente anaeróbica del metano y la desnitrificación reducen el nitrato disponible a su valor mínimo dando lugar a la oxidación de CH_4 y de la materia orgánica utilizando como aceptor de electrones al sulfato y la consecuente producción de H_2S y un aporte extra de NH_4^+ (ecs. R3.4 y R3.7).

Debido a todo lo anterior se llega a un calentamiento superficial del océano de $\sim 1^\circ\text{C}$ aproximadamente debido al escape de N_2O desde el océano hacia la atmósfera. Cabe destacar que los mínimos/máximos de las concentraciones de cada trazador biogeoquímico está precisamente donde cada uno de los procesos asociados a suboxia/anoxia ocurren, tal como lo indica la teoría e innumerables trabajos (Libes, 2011; Sarmiento and Gruber, 2006; Shaffer, 1989).

Finalmente, el cese del forzamiento (paneles a.3-h.3) lleva a la recuperación de cada perfil respecto de su estado inicial, esto es observado por la estrechamiento de la capa subóxica, el incremento en la concentración de NO_3^- en profundidades medias y la disminución en la concentración de N_2O , NH_4^+ y H_2S en la misma profundidad. No obstante, esto no es evidenciado tanto en la temperatura como en el fosfato disuelto que siguen un leve incremento a pesar del término del forzamiento, pues tal y como ya se ha visto en las figuras mostradas más arriba, el tiempo de respuesta de los mecanismos que modulan las variables anteriores es de una escala temporal mayor al tiempo mostrado en estos perfiles.

Observando el perfil asociado a N_2O , particularmente en 2200 y 4400 años de simulación, pareciera estar escondida la estructura del aporte por nitrificación y la dualidad en el comportamiento de la desnitrificación. La figura 4.7 muestra el perfil vertical de oxígeno (panel a), y de cada uno de los componentes de ecuación 3.12 (paneles b y c) para un tiempo en particular de la misma simulación que fig. 4.5 y fig. 4.6. Tal como podría haber sido esperado, en la capa subóxica (franja sombreada en gris) es justamente en donde se tiene el aporte o el sumidero de N_2O por cada componente.

Respecto de la nitrificación, la producción de N_2O por este medio posee un abrupto incremento conforme el O_2 disminuye hasta alcanzar el máximo justo por sobre y bajo la oxiclina superior e inferior respectivamente, tal y como dan las observaciones y como pudo ser advertido a través de la relación 3.1 (Nevison *et al.*, 2003), en adición a esto, en el núcleo de la zona de mínimo oxígeno no debiera existir producción de N_2O por este mecanismo, puesto que este proceso ocurre en condiciones aeróbicas. Por otra parte, se demuestra que el aporte de N_2O por nitrificación es pequeño dado que sólo es un leve porcentaje de la reacción total en la oxidación de amonio a nitrato (sección 2.1).

Respecto de la desnitrificación, este proceso presenta justo un máximo/mínimo en la zona donde el oxígeno disuelto alcanza su mínimo valor, lo destacable de este comportamiento en la dualidad de esta reacción, es que ambas facetas son del mismo orden de magnitud al actuar como sumidero o fuente de N_2O . Esto corrobora el trabajo de Babbín *et al.* (2015) (figura suplementaria 3 de su trabajo) respecto de la estructura vertical así como de la razón

fuente/sumidero de este mecanismo.

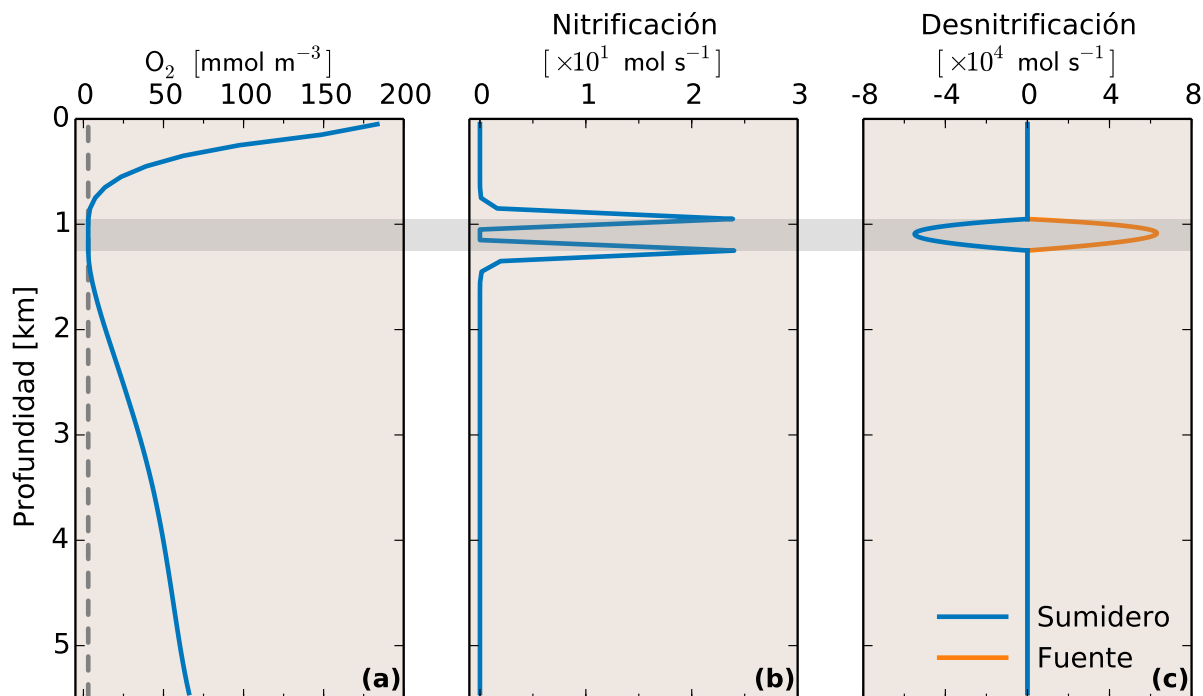


Figura 4.7: Perfil de oxígeno (panel (a)), tasa de nitrificación (panel (b)) y tasas de desnitrificación (panel (c)) para un tiempo particular de simulación liberando 4000 Gt de CH_4 , en una escala de tiempo de 3000 años y todo inyectado en el océano. Área horizontal sombreada muestra el espesor de la capa subóxica.

Para finalizar, a continuación (fig. 4.8) se presenta un esquema simple que intenta resumir el comportamiento del sistema climático terrestre respecto de la biogeoquímica oceánica y su acople al clima producto de los forzamientos realizados en esta nueva versión del Modelo⁴. El esquema está realizado para una liberación de metano en partes iguales entre la atmósfera y el océano.

De la figura 4.8 se tiene que el pulso de liberación de CH_4 a la atmósfera produce directamente un incremento en la temperatura atmosférica, pero además un aumento en $p\text{CO}_2$ atmosférico producto de la oxidación de metano a CO_2 que también aumenta el calentamiento, este calentamiento reduce el intercambio de oxígeno en la interfase océano/atmósfera producto de la disminución en la solubilidad de O_2 , la merma en este aporte puede eventualmente a reducir las concentraciones oceánicas de este trazador producto de la degradación de la materia orgánica (MO) proveniente de la productividad primaria en la superficie del océano. Por otra parte, la oxidación aeróbica de CH_4 en el océano lleva a una mayor disminución en la concentración de oxígeno disuelto, pudiendo llegar a su valor mínimo dando lugar a la suboxia y la consecuente utilización de NO_3^- como oxidante tanto para el metano

⁴Notar que en el esquema sólo se pone énfasis en procesos asociados a los trazadores incluidos en esta nueva versión del Modelo, y no necesariamente representa un esquema completo del comportamiento del océano. Las dimensiones verticales no están a escala.

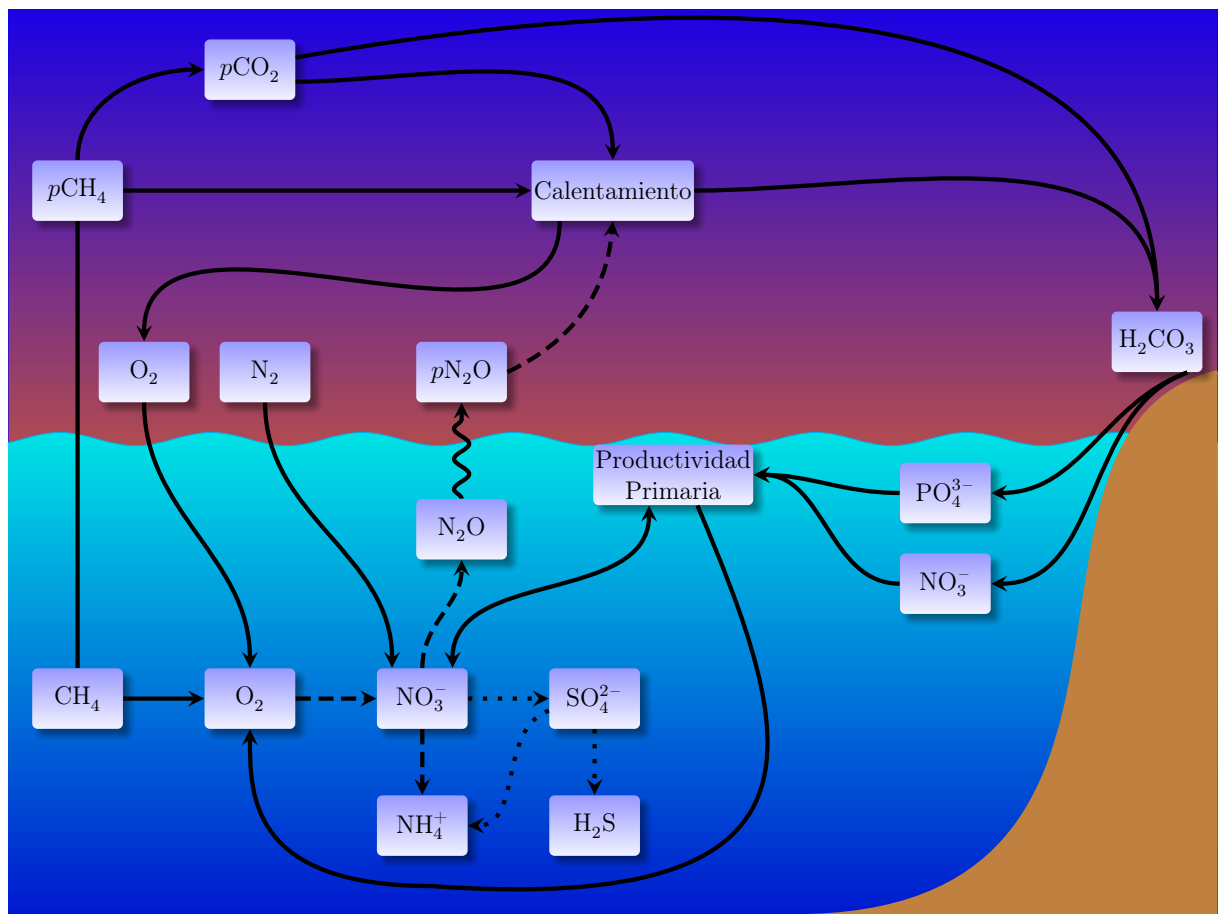


Figura 4.8: Diagrama que ilustra la dinámica biogeoquímica y su efecto en el clima del planeta. Flechas discontinuas indican procesos bajo suboxia y flechas punteadas procesos bajo anoxia. Flechas continuas corresponden a interacciones naturales que tienen lugar dentro del sistema.

como para la remineralización de MO, en este punto, existe producción de amonio y óxido de nitrógeno en donde este último podría escapar a la atmósfera incrementando la concentración de pN_2O y como consecuencia amplificando el calentamiento inicial de la atmósfera. Conforme se saca nitrato del sistema debido a la oxidación débilmente anaeróbica de CH_4 y a la remineralización de MO, la tasa de fijación de carbono disminuye. La concentración de nitrato disuelto en el océano podría también llegar su valor mínimo dando lugar a un océano completamente anóxico y a la utilización de sulfato como aceptor de electrones en la oxidación completamente anaeróbica del metano y de MO, consecuentemente existe un aporte extra de amonio y la generación de sulfuro de hidrógeno. Cabe destacar que existe una fuente constante de nitrato asociada a la fijación de nitrógeno atmosférico, sin embargo, dada la magnitud del forzamiento, no es capaz de compensar la merma en su concentración asociada a los procesos antes mencionados.

El aumento en la temperatura atmosférica en conjunto con las altas concentraciones de dióxido de carbono en el mismo reservorio, provoca un incremento en la tasa de “weathering” que actúa para compensar este calentamiento modulando así un paulatino enfriamiento de la atmósfera mediante la captación de carbono atmosférico. A su vez, el “weathering” lleva

nuevamente un aporte de nitrato y fosfato de vuelta al océano que juega a favor de la recuperación de estos nutrientes y de la productividad primaria en el océano en una escala temporal mucho mayor que la dada por la inyección de metano al sistema.

Por lo tanto y dicho lo anterior, la intensidad, duración, lugar de interacción y acople de diferentes “feedbacks” de cada proceso dependerá de cuánto metano se libere, dónde ocurra la liberación y cuán rápida o lenta sea, tal y como fue visto en la sección 4.2.

Capítulo 5

Discusión y Conclusiones

El objetivo de este trabajo ha sido expandir un modelo del Sistema Tierra (DCESS) tal que sea capaz de lidiar con la dinámica biogeoquímica cuando éste se vuelve subóxico o anóxico y su efecto en el clima. El diseño de este nuevo Modelo ha sido orientado a trabajar bajo un escenario de inyecciones masivas de metano, y por tanto, capturando los procesos biogeoquímicos más relevantes dentro del océano asociado a ello. La expansión completa del Modelo se realizó a través de la adición de 4 nuevos trazadores: amonio, sulfuro de hidrógeno, nitrato y óxido de nitrógeno asociados al ciclo del nitrógeno y del azufre. Sin embargo, si bien los tres primeros ya fueron expuestos en [Shaffer *et al.* \(2017\)](#) (Anexo C), la adición del cuarto trazador (N_2O) lleva a la modificación de NO_3^- producto del acople entre estos dos compuestos dentro del ciclo del nitrógeno. Es por ello que aquí se han presentado los dos componentes antes mencionados.

Al realizar la simulación control, se ha podido demostrar que el nuevo Modelo captura de buena manera diversos parámetros ambientales, tales como temperatura media global atmosférica, $p\text{N}_2\text{O}$ atmosférica, así como también flujos de N_2O desde el océano y la biósfera. Aunque los resultados fueron comparados con un escenario post pre-industrial, son los datos más robustos existentes para comparar lo antes señalado.

Al forzar el modelo, se han ejecutado tres diferentes tipos de forzamiento para observar el comportamiento de éste. El primer tipo de forzante corresponde a la cantidad de metano liberado, lo que demostró que a mayores cantidades liberadas de este trazador, el océano rápidamente se vuelve subóxico, por una mayor cantidad de tiempo y con una expansión cada vez mayor de la capa subóxica/anóxica, esto lleva a la asociada mayor producción de N_2O que escapa a la atmósfera, amplificando el calentamiento inicial provocado por la liberación de metano. Asociado a esto, el sistema requiere más tiempo en estabilizarse hasta volver a su estado pre-forzamiento. A cantidades muy grandes de CH_4 , la columna de agua puede volverse completamente anóxica generando sulfuro de hidrógeno, aunque con concentraciones muy bajas. El segundo forzamiento estuvo asociado al estudio del comportamiento del sistema climático con respecto a cuan rápida es la liberación de metano, en ella se pudo observar que liberaciones rápidas conllevan a una mayor perturbación, pero también a una recuperación

más rápida, mientras que liberaciones lentas, producen un efecto menor, pero el sistema tarda más tiempo en recuperarse. También se observó que el tiempo en que los máximos o mínimos de diversas variables se alcanzan, se mostraron ser altamente dependiente de la tasa a la cual el metano es liberado. Finalmente, en el tercer tipo de forzamiento, se observó la respuesta del sistema respecto de dónde ocurre la liberación (atmósfera u océano). Al liberar todo el metano a la atmósfera, se observó un incremento mayor en la temperatura atmosférica global promedio, así como también en $p\text{CO}_2$ y $p\text{CH}_4$ atmosférico, no así en $p\text{N}_2\text{O}$ debido a la no existencia de grandes flujos de N_2O provenientes desde el océano. A diferencia de lo que ocurre cuando todo el metano se libera directamente en el océano, en donde la perturbación en la biogeoquímica de éste responde abruptamente, principalmente debido a la acción de la oxidación de CH_4 en condiciones aeróbicas, débil y completamente anaeróbica. Estos procesos tienen una gran consecuencia en el oxígeno y nitrato disueltos, pudiendo liberar N_2O a la atmósfera y así incrementar la temperatura del planeta amplificando la respuesta inicial del sistema. En este caso, la recuperación del sistema parece ser menos sensible que en los casos anteriores, excepto en los trazadores oceánicos que se ven afectados por los procesos de oxidación de metano antes mencionados. En adición y debido a lo anterior, grandes o rápidas liberaciones de metano mostraron tener un alto efecto negativo en la productividad primaria del océano como consecuencia de la oxidación débilmente anaeróbica del metano (utilización de NO_3^- para oxidar CH_4 en ausencia de O_2).

Por otra parte, se ha demostrado que con parametrizaciones relativamente simples, la estructura vertical y evolución temporal de N_2O en el océano respecto de cada proceso que la sostiene, ha sido bien representada y en acuerdo con trabajos existentes asociados a los máximos y mínimos de óxido de nitrógeno en el océano productos de la nitrificación y de la dualidad de la desnitrificación, es decir, un máximo de N_2O en la oxiclina superior e inferior asociado a la nitrificación y un máximo (absoluto) en el centro de la zona de mínimo oxígeno asociado a la desnitrificación. Estos últimos altos valores en el ambiente anaeróbico mostraron ser de varios órdenes de magnitud mayor que el asociado a la nitrificación tal y como ha sido demostrado en un reciente trabajo en que se incluyen estos procesos dentro de un modelo simplificado (Babbín *et al.*, 2015).

Finalmente, se destaca que la merma en la tasa de fotosíntesis eventualmente puede tener grandes consecuencias para la vida en el océano producto de la alteración de la base de la trama trófica, no sólo por la baja disponibilidad de un nutriente esencial para los organismos planctónicos, sino que también, aunque no fue el foco de esta tesis, debido a la alteración del sistema de carbono inorgánico en el océano que influye en la concentración del ión carbonato dejándolo menos disponible para la formación de CaCO_3^- para organismos calcáreos, esto se demuestra por una somerización de la profundidad de compensación de la calcita (CCD) como consecuencia de la acidificación del océano.

A modo de discusión, si bien la construcción de esta nueva versión del modelo DCESS estuvo enfocada en cómo tratar la dinámica biogeoquímica cuando el océano se vuelve subóxico o anóxico considerando sólo los principales procesos que se llevan a cabo en este reservorio, hay varios puntos que son de interés a destacar.

El primero de ellos radica en el cálculo de la función inversa de oxígeno asociada a la nitrificación, pues si bien no es posible realizar un cálculo directo de ella debido a la resolución de DCESS, el método utilizando una función ponderada con el área del océano que cae sobre cierto nivel de O_2 respecto del pre-industrial es la mejor manera posible de incluir la gran variabilidad espacial de O_2 y así no perder información relevante que pudiera alterar significativamente los resultados. El segundo factor a considerar es la tasa constante de la reacción en la pérdida de N_2O por desnitrificación, pues se demostró que la respuesta del sistema es altamente dependiente de este factor, sin embargo, la elección del parámetro aquí escogido se fundamentó sobre la base de trabajos actuales presentes en la literatura y que además no representen la ocurrencia de este proceso en zonas muy específicas y/o aisladas dentro del océano, excluyendo así posibles efectos debido a situaciones particulares. El tercer punto corresponde al “feedback” de N_2O en la atmósfera, el cual está asociado al acoplamiento N_2O - NO_y - O_3 que actúa como una retroalimentación negativa (Prather, 1998; Prather *et al.*, 2015). Si bien este proceso fue inicialmente adherido en esta tesis, no hubo resultados positivos, por lo que no fue incluido en esta nueva versión de DCESS, pero que ciertamente debe serlo en el futuro. Al incluir las reacciones que gobiernan el sistema químico atmosférico antes mencionado, se esperaría que una liberación de N_2O a la atmósfera, alcance la estratósfera liberando NO_y , en donde este último destruye el O_3 estratosférico. Como consecuencia, se vería incrementada la destrucción fotolítica de N_2O y por tanto, un efecto limitante en el calentamiento inicial.

Finalmente, respecto de la biogeoquímica oceánica, un elemento importante es la remineralización y preservación de la materia orgánica bajo condiciones subóxicas o anóxicas, aunque con alta controversia, ha sido demostrado no ser igualmente eficiente que en un ambiente aeróbico (Canfield, 1994; Hartnett *et al.*, 1998; Jessen *et al.*, 2017; Lee, 1992), lo cual puede tener consecuencias importantes en perturbaciones climáticas de largo plazo. En adición, si bien para las simulaciones realizadas la concentración de sulfuro de hidrógeno fueron muy pequeñas, si la inyección de CH_4 fuera aún mayor, eventualmente la producción de H_2S dominaría muy por sobre su pérdida y por tanto podría existir una liberación de este gas a la atmósfera con consecuencias para la vida en la biósfera continental, pero además participando activamente como un gas de efecto invernadero, aunque con un poder radiativo muy por debajo de vapor de agua, CO_2 , CH_4 o N_2O (Byrne and Goldblatt, 2014b).

No obstante a lo anterior, se está en presencia de un nuevo modelo del Sistema Tierra bien testeado que es capaz de lidiar con la dinámica biogeoquímica dentro del océano cuando éste se vuelve subóxico o anóxico ante grandes liberaciones de metano al sistema y su influencia en el clima del planeta, las cuales han mostrado consecuencias importantes no sólo en la física/química del sistema climático, sino que también en el eslabón que sostiene las tramas superiores de la vida en el océano. Dicho esto, se ha dado un pequeño paso con esta una nueva herramienta para estudiar climas pasados con el objeto de intentar responder a preguntas fundamentales para la ciencia paleoclimática tales como las causas que han llevado (o llevarán) a grandes extinciones masivas o incluso más fascinante aún, cuales son los mecanismos capaces que posterior a una gran extinción, permiten el resurgimiento de vida en el planeta.

Para finalizar, sólo mencionar el trabajo futuro asociado a esta tesis el cual estará relacionado a procesos que han sido omitidos en esta simple expansión del Modelo tales como los mencionados al comienzo de esta página, así como también mecanismos que alteran directamente el ciclo del nitrógeno en el océano tales como la oxidación anaeróbica del amonio (Anammox), el efecto del hierro no sólo por depositación atmosférica sino que también en la interfase sedimento/océano, o si se quiere ir más allá, la inclusión de isótopos de nitrógeno y/o azufre para tener una visión más completa del funcionamiento del planeta en términos biológicos y/o geoquímicos.

Bibliografía

- Babbin, A. R., Daniele Bianchi, Amal Jayakumar and Bess B. Ward (2015). ‘Rapid nitrous oxide cycling in the suboxic ocean’. *Science* **348**(6239), 1127–1129.
- Bambach, R. K. (2006). ‘Phanerozoic biodiversity mass extinctions’. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **34**(1), 127–155.
- Boyer, T. P., John I Antonov, HE Garcia, DR Johnson, RA Locarnini, Alexey V Mishonov, MT Pitcher, O Baranova, Igor Smolyar and S Levitus (2006). ‘World ocean database 2005’. *NOAA Atlas NESDIS*.
- Burgess, S. D., Samuel Bowring and Shu-zhong Shen (2014). ‘High-precision timeline for earth’s most severe extinction’. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **111**(9), 3316–3321.
- Byrne, B. and C. Goldblatt (2014a). ‘Radiative forcing at high concentrations of wellmixed greenhouse gases’. *Geophysical Research Letters* **41**(1), 152–160.
- Byrne, B. and C. Goldblatt (2014b). ‘Radiative forcings for 28 potential archean greenhouse gases’. *Climate of the Past* **10**(5), 1779–1801.
- Canfield, D. E. (1994). ‘Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments’. *Chemical Geology* **114**(3-4), 315–329.
- Canfield, D. E. and B. Thamdrup (2009). ‘Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term ‘suboxic’ would go away’. *Geobiology* **7**(4), 385–392.
- Chan, F., J. A. Barth, J. Lubchenco, A. Kirincich, H. Weeks, W. T. Peterson and B. A. Menge (2008). ‘Emergence of anoxia in the california current large marine ecosystem’. *Science* **319**(5865), 920–920.
- Ciais, P., Christopher Sabine, Govindasamy Bala, Laurent Bopp, Victor Brovkin, Josep Canadell, Abha Chhabra, Ruth DeFries, James Galloway, Martin Heimann et al. (2014). Carbon and other biogeochemical cycles. In ‘Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change’. Cambridge University Press. pp. 465–570.
- Codispoti, L., Jay Brandes, J. Christensen, A. Devol, S.W. Naqvi, Hans Paerl and T. Yoshi-

- nari (2001). ‘The oceanic fixed nitrogen and nitrous oxide budgets: Moving targets as we enter the anthropocene?’. *Scientia Marina* **65**(S2), 85–105.
- Cui, M., Anzhou Ma, Hongyan Qi, Xuliang Zhuang and Guoqiang Zhuang (2015). ‘Anaerobic oxidation of methane: an “active” microbial process’. *MicrobiologyOpen* **4**(1), 1–11.
- de Wilde, H. P. and Monique J.M de Bie (2000). ‘Nitrous oxide in the schelde estuary: production by nitrification and emission to the atmosphere’. *Marine Chemistry* **69**(3), 203 – 216.
- Doney, S. C. (2010). ‘The growing human footprint on coastal and open-ocean biogeochemistry’. *Science* **328**(5985), 1512–1516.
- Elkins, J. W., Steven C. Wofsy, Michael B. McElroy, Charles E. Kolb and Warren A. Kaplan (1978). ‘Aquatic sources and sinks for nitrous oxide’. *Nature* **275**, 602 EP –.
- González, M. L., V. Molina, L. Florez-Leiva, L. Oriol, A. J. Cavagna, F. Dehairs, L. Farias and C. Fernandez (2014). ‘Nitrogen fixation in the southern ocean: a case of study of the fe-fertilized kerguelen region (keops ii cruise)’. *Biogeosciences Discussions* **11**, 17151–17185.
- Goreau, T. J., Warren A Kaplan, Steven C Wofsy, Michael B McElroy, Frederica W Valois and Stanley W Watson (1980). ‘Production of NO_2^- and N_2O by nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen’. *Applied and environmental microbiology* **40**(3), 526–532.
- Hartnett, H. E., Richard G Keil, John I Hedges and Allan H Devol (1998). ‘Influence of oxygen exposure time on organic carbon preservation in continental margin sediments’. *Nature* **391**(6667), 572.
- Jessen, G. L., Anna Lichtschlag, Alban Ramette, Silvio Pantoja, Pamela E. Rossel, Carsten J. Schubert, Ulrich Struck and Antje Boetius (2017). ‘Hypoxia causes preservation of labile organic matter and changes seafloor microbial community composition (black sea)’. *Science Advances*.
- Jørgensen, K. S., Hanne Beck Jensen and Jan Sørensen (1984). ‘Nitrous oxide production from nitrification and denitrification in marine sediment at low oxygen concentrations’. *Canadian Journal of Microbiology* **30**(8), 1073–1078.
- Keller, G. (2005). ‘Impacts, volcanism and mass extinction: random coincidence or cause and effect?’. *Australian Journal of Earth Sciences* **52**(4-5), 725–757.
- Lee, C. (1992). ‘Controls on organic carbon preservation: The use of stratified water bodies to compare intrinsic rates of decomposition in oxic and anoxic systems’. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**(8), 3323–3335.
- Libes, S. (2011). *Introduction to marine biogeochemistry*. Academic Press.
- Lipschultz, F., O. C. Zafiriou, S. C. Wofsy, M. B. McElroy, F. W. Valois and S. W. Watson (1981). ‘Production of NO and N_2O by soil nitrifying bacteria’. *Nature* **294**, 641 EP –.

- Lowenstein, T. K. and Robert V. Demicco (2006). ‘Elevated eocene atmospheric co2 and its subsequent decline’. *Science* **313**(5795), 1928–1928.
- Lunt, D. J., Tom Dunkley Jones, Malte Heinemann, Matthew Huber, Allegra LeGrande, Arne Winguth, Claire Loptson, Jochem Marotzke, CD Roberts, J Tindall et al. (2012). ‘A model–data comparison for a multi-model ensemble of early eocene atmosphere–ocean simulations: Eomip’. *Climate of the Past* **8**, 1717–1736.
- Nevison, C., James H. Butler and J. W. Elkins (2003). ‘Global distribution of N₂O and the Δ N₂O-AOU yield in the subsurface ocean’. *Global Biogeochemical Cycles*. 1119.
- Praetorius, S. K., A. C. Mix, M. H. Walczak, M. D. Wolhowe, J. A. Addison and F. G. Prahl (2015). ‘North pacific deglacial hypoxic events linked to abrupt ocean warming’. *Nature* **527**(7578), 362–366. Letter.
- Prather, M. J. (1998). ‘Time scales in atmospheric chemistry: Coupled perturbations to n2o, noy, and o3’. *Science* **279**(5355), 1339–1341.
- Prather, M. J., Juno Hsu, Nicole M. DeLuca, Charles H. Jackman, Luke D. Oman, Anne R. Douglass, Eric L. Fleming, Susan E. Strahan, Stephen D. Steenrod, O. Amund Søvde, Ivar S. A. Isaksen, Lucien Froidevaux and Bernd Funke (2015). ‘Measuring and modeling the lifetime of nitrous oxide including its variability’. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **120**(11), 5693–5705. 2015JD023267.
- Sarmiento, J. L. and Nicolas Gruber (2006). *Ocean Biogeochemical Dynamics*. Princeton University Press.
- Shaffer, G. (1989). ‘A model of biogeochemical cycling of phosphorus, nitrogen, oxygen, and sulphur in the ocean: one step toward a global climate model’. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **94**(C2), 1979–2004.
- Shaffer, G., E. Fernández Villanueva, R. Rondanelli, J. O. P. Pedersen, S. M. Olsen and M. Huber (2017). ‘Implementation of methane cycling for deep-time global warming simulations with the dcess earth system model (version 1.2)’. *Geoscientific Model Development* **10**(11), 4081–4103.
- Shaffer, G., S. Malskær Olsen and J. O. Pepke Pedersen (2008). ‘Presentation, calibration and validation of the low-order, dcess earth system model (version 1)’. *Geoscientific Model Development* **1**(1), 17–51.
- Solomon, S., Dahe Qin, Martin Manning, Zhenlin Chen, Merlinda Marquis, Kristen B Averyt, M Tignor, Henry L Miller et al. (2007). ‘Contribution of working group i to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, 2007’.
- Stocker, T., D Qin, GK Plattner, M Tignor, SK Allen, J Boschung, A Nauels, Y Xia, V Bex and PM Midgley (2013). ‘Ipcc, 2013: Climate change 2013: The physical science basis. contribution of working group i to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, 1535 pp’.

- Yamagishi, H., Marian B. Westley, Brian N. Popp, Sakae Toyoda, Naohiro Yoshida, Shuichi Watanabe, Keisuke Koba and Yasuhiro Yamanaka (2007). ‘Role of nitrification and denitrification on the nitrous oxide cycle in the eastern tropical north pacific and gulf of california’. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* **112**(G2), n/a–n/a. G02015.
- Zachos, J. C., Gerald R. Dickens and Richard E. Zeebe (2008). ‘An early cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics’. *Nature* **451**, 279 – 283.
- Zachos, J., Mark Pagani, Lisa Sloan, Ellen Thomas and Katharina Billups (2001). ‘Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 ma to present’. *Science* **292**(5517), 686–693.
- Zickfeld, K., Michael Eby, Andrew J. Weaver, Kaitlin Alexander, Elisabeth Crespin, Neil R. Edwards, Alexey V. Eliseev, Georg Feulner, Thierry Fichefet, Chris E. Forest, Pierre Friedlingstein, Hugues Goosse, Philip B. Holden, Fortunat Joos, Michio Kawamiya, David Kiklichter, Hendrik Kienert, Katsumi Matsumoto, Igor I. Mokhov, Erwan Monier, Steffen M. Olsen, Jens O. P. Pedersen, Mahe Perrette, Gwenaëlle Philippon-Berthier, Andy Ridgwell, Adam Schlosser, Thomas Schneider Von Deimling, Gary Shaffer, Andrei Sokolov, Renato Spahni, Marco Steinacher, Kaoru Tachiiri, Kathy S. Tokos, Masakazu Yoshimori, Ning Zeng and Fang Zhao (2013). ‘Long-term climate change commitment and reversibility: An emic intercomparison’. *Journal of Climate* **26**(16), 5782–5809.

Anexos

Anexo A

Cálculo Factor N_2O

A partir del campo de oxígeno disuelto (fig. 3.1), se realiza un promedio ponderado del campo global entre el hemisferio norte y sur, con esto se tiene una representación global de la distribución de $[O_2]^{PI}$ en sólo un hemisferio, posterior a ello, se realiza una separación del campo, es decir, se busca la latitud que divida las zonas de bajas-medias latitudes (LL) y altas latitudes (HL), sujeta a la condición que el área global hemisférica ponderada de cada zona estén en la razón 84:16. Una vez separado el campo de $[O_2]^{PI}$ en LL y HL, y considerando que la estructura del Modelo está diseñado para trabajar de manera hipsométrica, se procede a calcular el área del océano que está por debajo de cierto nivel de $[O_2]^{PI}$ para cada capa vertical. Dado el objetivo de este cálculo, el resultado (fig. A.1) se muestra como porcentaje.

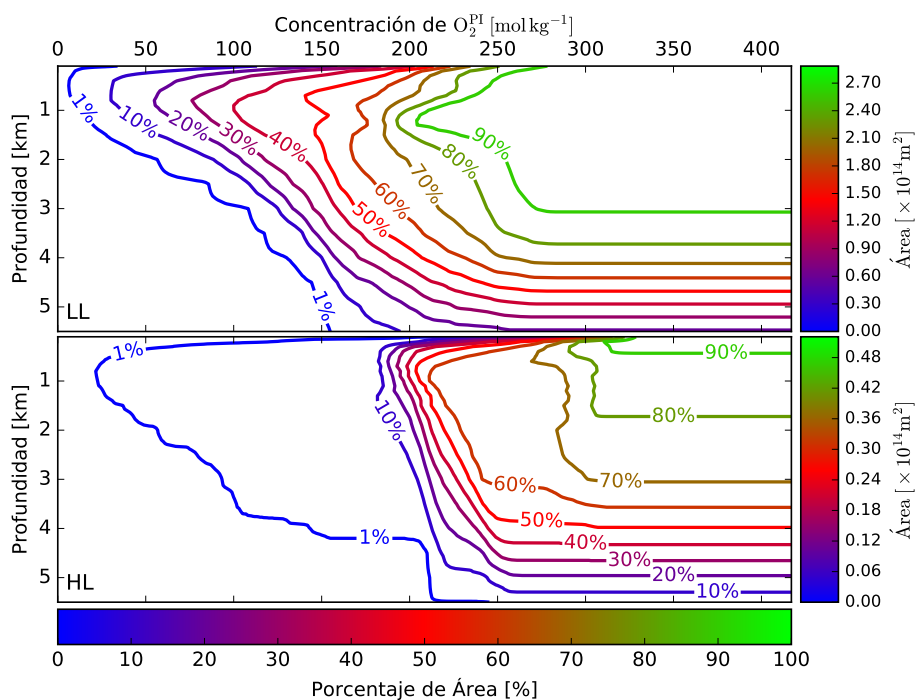


Figura A.1: Área oceánica y porcentaje de ésta bajo cierto nivel de $[O_2]$ para cada zona. Barra de colores al costado indica valor de área.

De la figura anterior se observa, y tal como es de esperarse, los mayores valores de área se encuentran en las capas superficiales y para altos niveles de $[\text{O}_2]^{\text{PI}}$, mientras que el área oceánica disminuye con valores mas pequeños de oxígeno con el incremento de la profundidad. Ahora, para calcular $f(\text{O}_2)$ en ec. 3.1 incluyendo posibles perturbaciones en la concentración de oxígeno disuelto respecto de su valor pre-industrial, se tiene lo siguiente.

Sea $A_{i,j}^{l,h}$ el valor de área en el i -ésimo nivel vertical y en el j -ésimo nivel de $[\text{O}_2]^{\text{PI}}$ para cada zona (LL y HL) tal como lo mostrado en fig. A.1. La fracción de área respecto del área total ($\delta A_{i,j}^{l,h}$) para cada nivel i, j está dada por,

$$\delta A_{i,j}^{l,h} = \frac{A_{i,j}^{l,h} - A_{i,j-1}^{l,h}}{A_{i,N}^{l,h}} \quad (\text{A.1})$$

donde N representa el índice del valor máximo en el dominio de $[\text{O}_2]^{\text{PI}}$. Luego, la concentración de oxígeno disuelto del nivel pre-industrial ponderado por la fracción de área respectiva para el i -ésimo nivel corresponde a,

$$\beta_i^{l,h} = \sum_{j=1}^N (\delta \text{O}_2^{\text{PI}})_{i,j} \quad (\text{A.2})$$

con $(\delta \text{O}_2^{\text{PI}})_{i,j} = [\text{O}_2]_{i,j}^{\text{PI}} \times \delta A_{i,j}^{l,h}$. Ahora, cuando ocurre una perturbación α_i en la concentración de oxígeno respecto de su valor pre-industrial, la ec. A.1 se transforma en

$$\delta An_{i,j}^{l,h} = \frac{A_{i,j+\alpha_i}^{l,h} - A_{i,j+\alpha_i-1}^{l,h}}{A_{i,N}^{l,h} - A_{i,\alpha_i+1}^{l,h}} \quad (\text{A.3})$$

luego, $f(\text{O}_2)_{i,j}^w$ puede ser determinado por

$$f(\text{O}_2)_{i,j}^w = \left[\frac{a}{[\text{O}_2]_{i,j}^{\text{PI}}} + b \right] \times \delta An_{i,j}^{l,h} \quad (\text{A.4})$$

en donde el superíndice w denota la ponderación de $f(\text{O}_2)_i$. Finalmente, $f(\text{O}_2)_i$ para cada nivel vertical queda determinado mediante la ecuación

$$f(\text{O}_2)_i = \sum_{j=1}^{N-\alpha_i} f(\text{O}_2)_{i,j}^w \quad (\text{A.5})$$

con $\alpha_i = \beta_i - [\text{O}_2]_i$, donde $[\text{O}_2]_i$ corresponde al trazador de la concentración de oxígeno disuelto calculado por el Modelo. De esta manera, ecs. 3.2 y 3.3 quedan totalmente determinadas.

Anexo B

Análisis de Sensibilidad

Tal como fue mencionado en sección 3.1, una de las mayores incertezas en los modelos es la tasa constante de la reacción cuando procesos son parametrizados como una reacción de primer orden, con el objeto de vislumbrar qué tan sensible es este nuevo Modelo a tal parametrización (ec. 3.11), a continuación se presenta un análisis de sensibilidad para $k_{\text{N}_2\text{O}}$ en donde se han escogido tres diferentes valores para esta cantidad. El primero de ellos, $k_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{B}} = 1.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ usado en el trabajo de [Babbin *et al.* \(2015\)](#) equivalente a ~ 6.4 días, el segundo, $k_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{Y}} = 6.0 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ ([Yamagishi *et al.*, 2007](#)) equivalente a ~ 5.3 años y un valor adicional para expandir la visión del comportamiento a este parámetro, $k_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{O}} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ que equivale a ~ 17.6 años.

En la figura B.1 se puede observar la evolución de diferentes variables, tanto atmosféricas como oceánicas para una simulación en donde se ha liberado 4000 Gt de C durante 3000 años repartiendo todo el CH_4 dentro del océano. En el panel a) se puede observa la función de inyección de CH_4 que fuerza el modelo, la cual, de manera obvia no es dependiente del parámetro aquí estudiado. Tal como puede ser observado en el panel asociado a la temperatura atmosférica global promedio (b), conforme se disminuye la tasa constante de la reacción se produce un calentamiento cada vez mayor como consecuencia del incremento en $p\text{N}_2\text{O}$ (panel f), que a su vez, es causa del mayor flujo de óxido de nitrógeno desde el océano hacia la atmósfera (panel e). Este aumento en el océano está dado justamente por diferencias en la elección del parámetro aquí estudiado, pues el uso de un valor mayor de $k_{\text{N}_2\text{O}}$ implica una mayor pérdida de N_2O , es decir, se promueve una desnitrificación canónica a diferencia de lo que ocurre con tasas más pequeñas que hace que se disminuyan las pérdidas, dominando la desnitrificación incompleta y la consecuente generación de este gas. Dicho de otro modo, el tiempo en que ocurre la reacción (τ) incide cuan rápido o lento se está perdiendo N_2O en la reacción antes mencionada (notar que $\tau = 1/k_{\text{N}_2\text{O}}$). Un tiempo corto (mayor valor de $k_{\text{N}_2\text{O}}$) implica una pérdida muy rápida, mientras que un valor alto de τ indica lo contrario, tal como es observado en panel (j) en donde la concentración de N_2O durante la suboxia oceánica (panel i) se incrementa abruptamente a medida que $k_{\text{N}_2\text{O}}$ disminuye o que τ aumenta.

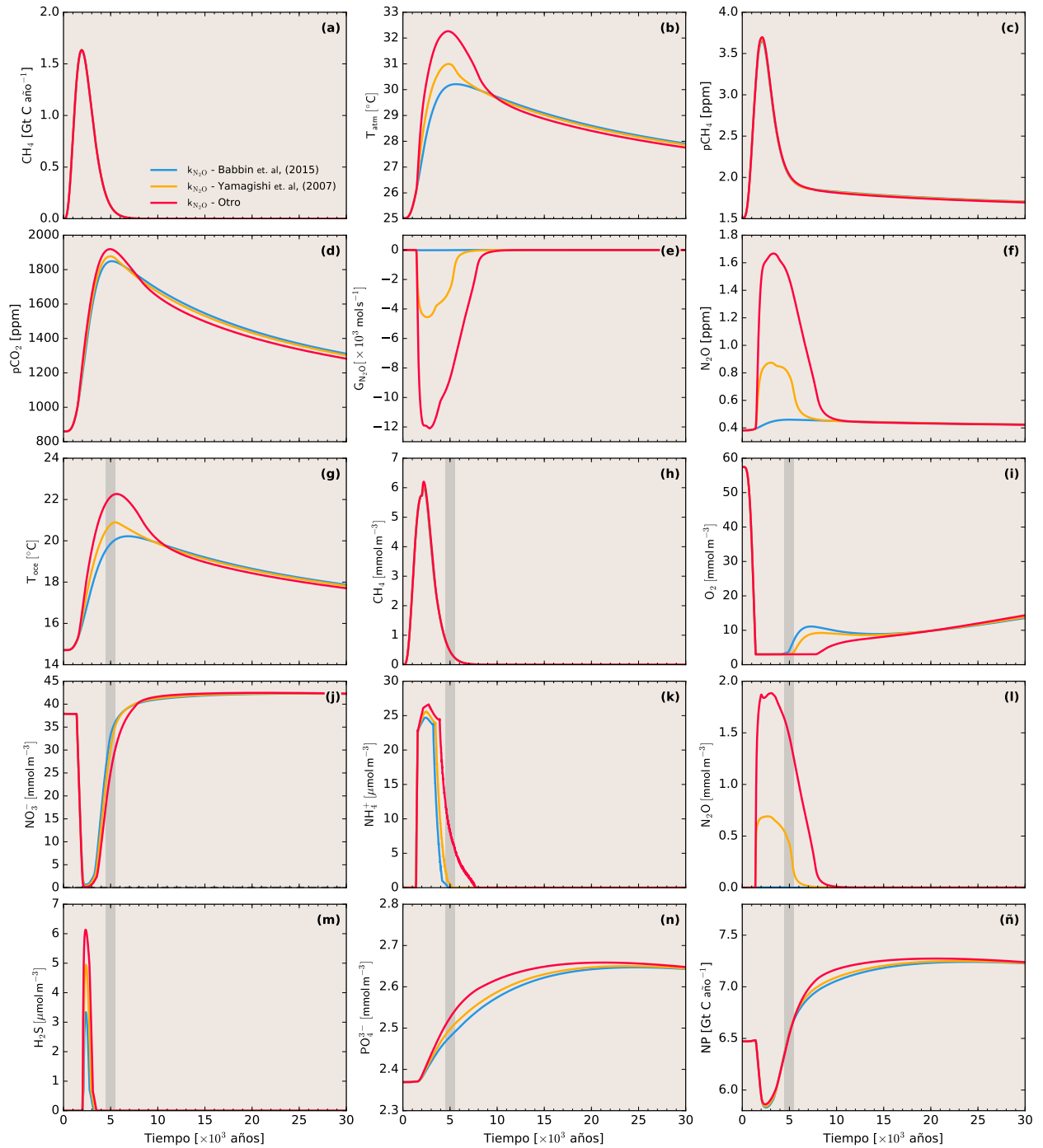


Figura B.1: Resultados de una simulación a 30 mil años forzando el Modelo con 4000 Gt de CH_4 en una escala de tiempo de 3000 años, inyectando todo en el océano, pero variando la tasa constante de reacción $k_{\text{N}_2\text{O}}$ de ec. 3.11 . Panel (a) la tasa de inyección de CH_4 , paneles (b) - (f) resultados atmosféricos y paneles (g) - (ñ) resultados oceánicos. Todos los resultados oceánicos se muestran para el sector cálido a 1000 m de profundidad con excepción de temperatura atmosférica (panel (b)) y productividad primaria (NP, panel (ñ)) que representa el valor global. Flujos de N_2O (panel (e)), valores negativos indican liberación desde el océano hacia la atmósfera.

Respecto del tiempo en que el océano a mil metros de profundidad permanece subóxico (panel i), se tiene que a elevadas tasas de reacción o reacciones rápidas (curva azul) el sistema toma menos tiempo en salir de este estado a diferencia de una pérdida más lenta (curva magenta). Esto es debido al efecto del calentamiento atmosférico que inhibe el ingreso de O_2 desde este reservorio hacia el océano producto del efecto de la temperatura en la solubilidad de este gas, es decir, una desnitrificación canónica lenta (bajo valor de k_{N_2O} , curvas en naranja y magenta), lleva a un incremento en las concentraciones N_2O atmosférico que a su vez aumenta la temperatura atmosférica, disminuyendo la solubilidad del oxígeno y así la ventilación superficial del océano. Cabe destacar que la reducción inicial de O_2 no es sensible a k_{N_2O} , sólo a la oxidación del CH_4 liberado.

Respecto de la evolución en las concentraciones de nitrato, amonio y sulfuro de hidrógeno, la caída en NO_3^- responde a la desnitrificación en conjunto con la oxidación débilmente anaeróbica del metano reacción R3.6, por su parte, las diferencias en las concentraciones de H_2S siguen la dependencia de este trazador a la oxidación completamente anaeróbica de CH_4 , debido a un leve incremento (no visualizado por la escala) en la concentración de este último elemento, mientras que las variaciones en NH_4^+ son consecuencia de la estequiometría de la ecuación de desnitrificación, es decir, cuánto nitrato se está sacando para realizar este proceso (notar las leves diferencias entre 2000 y 3000 años en panel j).

Finalmente, la recuperación del sistema está relacionada el efecto del “weathering” que envía nuevamente nutrientes de vuelta al océano lo que se refleja en las diferencias en las curvas de nitrato (panel j), fosfato (panel n) y productividad primaria (panel ñ), las cuales reflejan las diferencias en la temperatura y contenido de dióxido de carbono en la atmósfera. Este proceso está explicado en el texto principal.

Ahora, con el objetivo de observar las diferencias en toda la columna de agua respecto del valor de k_{N_2O} , la figura B.2 muestra resultados de perfiles verticales para las mismas simulaciones anteriores en el instante dado por la barra vertical gris en figura B.1. Corroborando lo expresado en el análisis anterior, un valor menor de la tasa de reacción lleva a una mayor producción de N_2O producto que la pérdida (o desnitrificación canónica) es muy lenta, esto se refleja en el alto valor de N_2O (panel f) en profundidades donde el océano se encuentra subóxico (sector cálido panel d), estas altas concentraciones llevan a un calentamiento generalizado que eleva la temperatura de toda la columna de agua en ambas zonas conforme se aumenta el parámetro aquí estudiado. Dado que el tiempo en que se han planteado los perfiles no existe reducción por sulfato (ausencia de H_2S), las concentraciones de nitrato muestran la dependencia de k_{N_2O} a la recuperación del sistema, pues la curva asociada a una pérdida de N_2O muy lenta (perfil magenta en panel e) refleja el efecto del calentamiento asociado a que la perturbación es mayor y por tanto, la recuperación del sistema también lo es (notar las leves diferencias en los perfiles de fosfato en panel c), mientras que una pérdida rápida como en el caso del valor utilizado por [Babbín et al. \(2015\)](#), la producción de N_2O es mucho menor (mucho pérdida), perturba en menor grado el sistema, por lo que éste sale más rápido desde su estado, estas diferencias en la concentración de nitrato influyen de igual manera en los máximos de amonio. Las características principales de cada uno de los perfiles en ambas

zonas están ampliamente descritos en el texto principal.

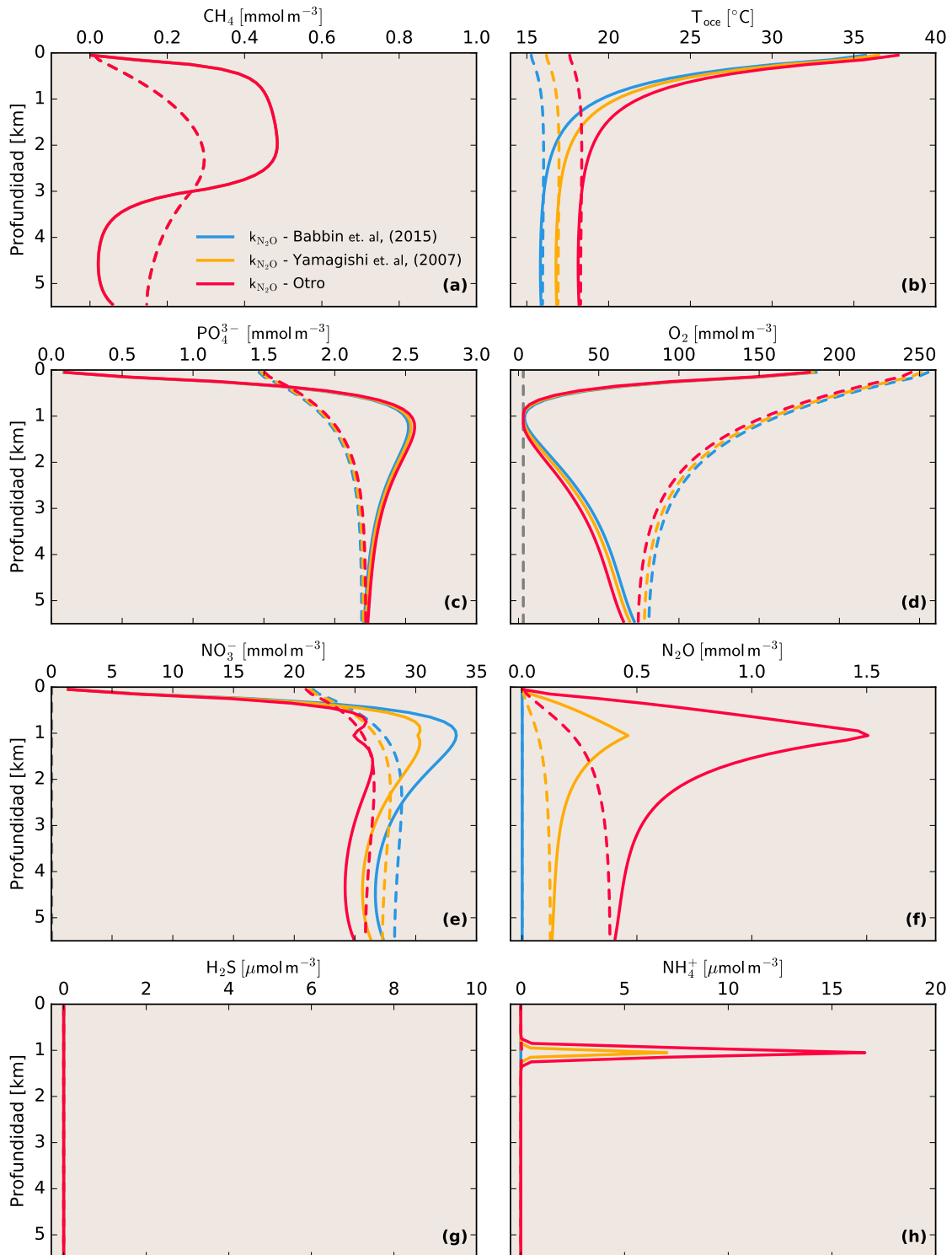


Figura B.2: Perfiles verticales de trazadores oceánicos para el tiempo 2500 años (barra vertical gris en figura B.1). Panel (a) corresponde a CH_4 , (b) temperatura, (c) fosfato, paneles (d) y (e) oxígeno y nitrato disuelto. Paneles (f), (g) y (h) corresponden a óxido de nitrógeno, sulfuro de hidrógeno y amonio respectivamente. Curvas continuas corresponden al sector cálido, curvas punteadas al sector polar.

Por lo tanto, dado el análisis realizado, la utilización del parámetro dado por [Babbin *et al.* \(2015\)](#) es un valor altamente conservador, que da cuenta de una pérdida de N_2O por desnitrificación extremadamente rápida que ciertamente sólo puede tener lugar en regiones del océano reducidas y muy particulares, no representando un comportamiento global de este proceso. Por su parte, el valor equivalente a 17 años, muestra una amplificación muy grande del sistema a un forzamiento por CH_4 en donde la reacción es particularmente lenta, por consiguiente, la utilización del valor de la tasa constante de la reacción dada por [Yamagishi *et al.* \(2007\)](#) corresponde a una elección adecuada para ser incorporada al modelo.

Anexo C

Trabajo Geoscientific Model Development

Dado que esta tesis contempla un trabajo publicado que ha sido utilizado y citado innumerables veces dentro del texto principal de ésta, a continuación se presenta dicha publicación para que pueda ser usada como documento de referencia.



Implementation of methane cycling for deep-time global warming simulations with the DCESS Earth system model (version 1.2)

Gary Shaffer^{1,2}, Esteban Fernández Villanueva³, Roberto Rondanelli^{3,4}, Jens Olaf Pepke Pedersen⁵, Steffen Malskær Olsen⁶, and Matthew Huber^{7,8}

¹GAIA-Antarctica, Universidad de Magallanes, Punta Arenas, Chile

²Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, 2100 Copenhagen Ø, Denmark

³Department of Geophysics, University of Chile, Santiago, Chile

⁴Center for Climate and Resilience Research, University of Chile, Santiago, Chile

⁵National Space Institute, Technical University of Denmark, 2800 Kongens Lyngby, Denmark

⁶Danish Meteorological Institute, 2100 Copenhagen Ø, Denmark

⁷Earth, Atmospheric and Planetary Sciences, Purdue University, West Lafayette, IN 47907, USA

⁸Institute for the Study of Earth, Oceans, and Space, University of New Hampshire, Durham, NH 03814, USA

Correspondence to: Gary Shaffer (gary.shaffer.chile@gmail.com)

Received: 27 January 2017 – Discussion started: 20 February 2017

Revised: 8 August 2017 – Accepted: 19 September 2017 – Published: 10 November 2017

Abstract. Geological records reveal a number of ancient, large and rapid negative excursions of the carbon-13 isotope. Such excursions can only be explained by massive injections of depleted carbon to the Earth system over a short duration. These injections may have forced strong global warming events, sometimes accompanied by mass extinctions such as the Triassic-Jurassic and end-Permian extinctions 201 and 252 million years ago, respectively. In many cases, evidence points to methane as the dominant form of injected carbon, whether as thermogenic methane formed by magma intrusions through overlying carbon-rich sediment or from warming-induced dissociation of methane hydrate, a solid compound of methane and water found in ocean sediments. As a consequence of the ubiquity and importance of methane in major Earth events, Earth system models for addressing such events should include a comprehensive treatment of methane cycling but such a treatment has often been lacking. Here we implement methane cycling in the Danish Center for Earth System Science (DCESS) model, a simplified but well-tested Earth system model of intermediate complexity. We use a generic methane input function that allows variation in input type, size, timescale and ocean–atmosphere partition. To be able to treat such massive inputs more correctly, we extend the model to deal with ocean suboxic/anoxic conditions and with radiative forcing and methane lifetimes appropri-

ate for high atmospheric methane concentrations. With this new model version, we carried out an extensive set of simulations for methane inputs of various sizes, timescales and ocean–atmosphere partitions to probe model behavior. We find that larger methane inputs over shorter timescales with more methane dissolving in the ocean lead to ever-increasing ocean anoxia with consequences for ocean life and global carbon cycling. Greater methane input directly to the atmosphere leads to more warming and, for example, greater carbon dioxide release from land soils. Analysis of synthetic sediment cores from the simulations provides guidelines for the interpretation of real sediment cores spanning the warming events. With this improved DCESS model version and paleo-reconstructions, we are now better armed to gauge the amounts, types, timescales and locations of methane injections driving specific, observed deep-time, global warming events.

1 Introduction

Analyses of carbonate and organic carbon samples have revealed, with ever-finer time resolution, a number of large and rapid negative carbon isotope excursions since the Cambrian radiation of life about 540 million years ago. These isotope

excursions had typical $\delta^{13}\text{C}$ amplitudes of $> 2\text{‰}$ and typical timescales of $< 10\,000$ years. Some prominent examples of this have been found at about 56, 120, 183, 201, 252 and 260 million years ago (Hesslebo et al., 2000; Jenkyns, 2003; McElwain et al., 2005; Retallack and Jahren, 2008; Ruhl et al., 2011; Shen et al., 2011; Wignall et al., 2009; Zachos et al., 2001). Such large, rapid carbon isotope excursions can only be explained by large, rapid injections of light carbon (i.e., carbon-13 depleted) to the ocean–atmosphere–land biosphere system, injections that forced global warming events for each of these excursions. As a starting point, the source of this carbon could be some combination of volcanism ($\delta^{13}\text{C} \sim -7\text{‰}$), terrestrial biosphere reduction ($\delta^{13}\text{C} \sim -25\text{‰}$), thermogenic methane input ($\delta^{13}\text{C} \sim -40\text{‰}$) and methane hydrate release ($\delta^{13}\text{C} \sim -60\text{‰}$), but the incorporation of further constraints often allows us to rule out the first two options as important contributors to most if not all of these events.

For example, if we assume an initial carbon pool in the ocean–atmosphere–land biosphere of about 40 000 Gt C (1 gigaton of carbon, Gt C, is 10^{15} g C) with a mean $\delta^{13}\text{C}$ of 1‰ as at present, mass balance calculations then show that a large carbon isotope excursion of -5‰ , like for example that of the end-Permian event (Shen et al., 2011), could be explained by injections of $\sim 44\,400$, 8900, 5300 and 3400 Gt C of volcanic carbon, biosphere carbon, thermogenic methane or methane hydrate, respectively. The volcanic carbon explanation seems unlikely due to the required size and speed of the input. An explanation in terms of terrestrial biosphere die-off seems unlikely since it would require a biomass at least 4 times greater than the present-day biomass of around 2000 Gt C (Shaffer et al., 2008). Permafrost and peat carbon are other possible sources of terrestrial carbon. Little permafrost could exist for the warm conditions leading up to the warming events considered here (Shaffer et al., 2016). An explanation in terms of global peat conflagration (Kurtz et al., 2003) or degradation seems unlikely since it would require peat carbon reserves almost 20 times greater than present reserves of around 500 Gt C (Brigham et al., 2006). Therefore the most likely explanations for the carbon isotope excursions and associated global warming events involve thermogenic methane and/or methane hydrate inputs (Berner, 2002; Hesslebo et al., 2000; McElwain et al., 2005; Retallack and Jahren, 2008; Ruhl et al., 2011; Svensen, H. et al., 2004; Shaffer et al., 2016).

Thermogenic methane and carbon dioxide are produced when magma intrudes into overlying sediments containing old organic carbon. Many more such intrusions would be expected in association with increased volcanism that creates large igneous provinces and such provinces tend to correlate in time with the ancient carbon isotope excursions (Svensen et al., 2004). Magma contact with shale and coal favor production of CH_4 and CO_2 , respectively, whereas such contact with (isotopically heavy) limestone produces very limited amounts of CH_4 and CO_2 (Arnes et al., 2011). Shale is

typically the main host rock through which magma intrudes in large igneous provinces (Svensen et al., 2004, 2007). Methane hydrate is a solid compound of methane and water formed by sufficiently high pressure and low temperature and found mainly in ocean sediments. Within a hydrate stability zone, methane hydrate is formed when methane release from bacterial remineralization of organic matter exceeds that needed to sustain solubility levels in the face of vertical diffusive transport of methane. Warming will lead to methane hydrate destabilization and thereby feedback positively on the warming (Dickens et al., 1995). Methane hydrate dissociation was touted early on in a number of papers as an explanation for some deep-time carbon isotope excursions (e.g., Hesslebo et al., 2000; Berner, 2002; Kemp et al., 2005).

The discussion above underlines the need to consider input and ocean–atmosphere cycling of methane in modeling of such deep-time global warming events, yet in most cases models used to study such events have not included a full prognostic and interactively coupled approach incorporating methane into the climate as well as the biogeochemical cycles and isotope components. In addition to the question of the source of the light carbon inputs that force the events, other important aspects for understanding the workings of these events include the amounts, timings and locations of these inputs. For example, over what timescales is this carbon injected and how are the inputs partitioned between the ocean and the atmosphere? In order to address these questions, paleodata reconstructions should be compared with event simulations using Earth system models that consider methane input and cycling. For such a task, important aspects should be addressed like bacterial oxidation of methane in the ocean, air–sea gas exchange of methane, the dependency of atmospheric methane lifetimes on methane concentration there and the extreme radiative forcing for high atmospheric concentrations of methane. However, to our knowledge, such an Earth system model does not exist at present. Here we upgrade the Danish Center for Earth System Science (DCESS) Earth system model to fill this gap by designing appropriate methane input functions and by implementing methane cycling in the ocean, atmosphere and land biosphere. Since large, rapid inputs of methane to the ocean and oxidation of this methane there can lead to suboxic or anoxic oceanic conditions, we also upgrade our model to deal with ocean denitrification, nitrogen fixation and sulfate reduction (Shaffer, 1989). Finally we present some test simulations of deep-time global warming events using this extended model to illustrate ways forward for future model data analyses.

2 The DCESS model up to now

In its present configuration, the DCESS Earth system model (Shaffer et al., 2008) features modules for the atmosphere, ocean, ocean sediment, land biosphere and lithosphere

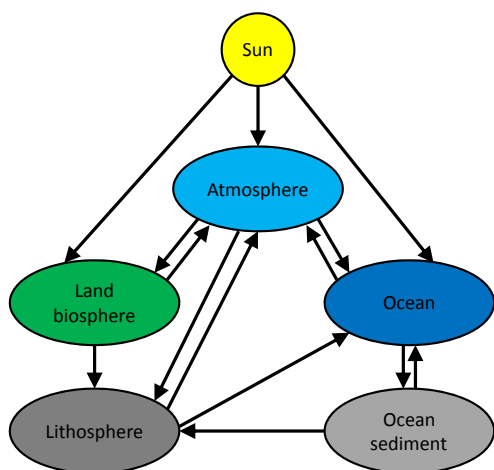


Figure 1. Modules and interconnections for the Danish Center for Earth System Science (DCESS) Earth system model.

(Fig. 1). The model has been designed to simulate global change on timescales of years to millions of years. It has been calibrated and tested against Earth system data and against output from more complex models. Model formulation is described in great detail in Shaffer et al. (2008); below follows a condensed description for present purposes.

The DCESS model consists of one hemisphere, divided by 52° latitude into a low–mid-latitude (LL) and a high-latitude (HL) zone (Fig. 2). Sea ice and snow cover are diagnosed from estimated meridional profiles of atmospheric temperature (see below). Values for global reservoirs, transports and fluxes are obtained by doubling the hemispheric values. For the atmosphere module we use a simple, zonal mean, energy balance model for the near-surface atmospheric temperature, forced by yearly-mean insolation, outgoing longwave radiation, meridional sensible and latent heat transports and air–sea heat exchange (Fig. 3). In combination with the simple sea ice and snow parameterizations, the model includes the ice/snow albedo feedback and the insulating effect of sea ice. Prognostic equations for mean atmospheric temperature in each zone are obtained by integrating the energy balance over the zones. Meridional variations of atmospheric temperature are represented by a second order Legendre polynomial in sine of latitude, adjusted to fit zonal mean temperatures. Temperatures and gradients at the 52° dividing latitude from this meridional profile are used in the calculation of meridional transports of sensible heat, latent heat and water vapor.

The atmosphere exchanges heat and gases with the ice-free part of the ocean (Fig. 3). Gases are taken to be well-mixed in the atmosphere and those considered are carbon dioxide and methane (for all three carbon isotopes), nitrous oxide and oxygen. Methane is oxidized to carbon dioxide on timescales on the order of 10 years, increasing as methane concentrations increase (see below). In this original model, air–sea exchange of methane is not considered. The model also deals

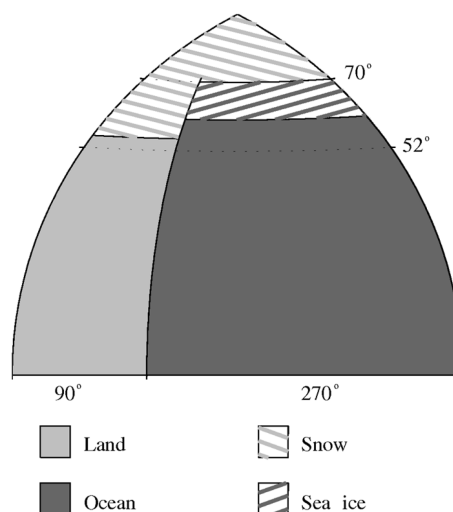


Figure 2. Model configuration. The model consists of one hemisphere divided by 52° latitude into 360° wide, low–mid-latitude (LL) and high-latitude (HL) sectors. Values for global reservoirs, transports and fluxes are twice the hemispheric values. The model ocean is 270° wide and extends from the Equator to 70° latitude. The ocean covers 70.5 % of the model surface. LL and HL ocean sectors have the area ratio 84 : 16. Sea ice and snow coverage are diagnosed from idealized, meridional profiles of atmospheric temperature.

with oxygen isotopes in atmospheric water vapor. Prognostic equations for atmospheric gases follow from internal sinks, exchanges with ocean surface layers and the land biosphere as well as input/outputs from weathering and lithosphere out-gassing.

The model ocean is 270° wide, extends from the Equator to 70° latitude and covers 70.5 % of the Earth surface (Fig. 2). Both the LL and HL ocean sectors have 55 vertical layers with 100 m resolution. An ocean sediment sector is assigned to each of the ocean layers with widths representing modern day hypsography (Fig. 3). Ocean circulation and mixing is characterized by four parameters:

1. A transport, q , associated with HL sinking and the deepest LL upwelling.
2. Constant horizontal diffusion between the zones, K_h , associated with the wind-driven circulation and deep recirculation.
3. Strong, constant vertical diffusion in the HL zone, K_v^{HL} , associated with high-latitude convection.
4. A weak, depth-dependent vertical diffusion in the LL zone, K_v^{LL} .

Tracers considered are temperature, salinity, oxygen isotope in water, phosphate, dissolved oxygen, dissolved inorganic carbon for all three carbon isotopes, and alkalinity. In this original model, ocean methane is not considered. Biogenic

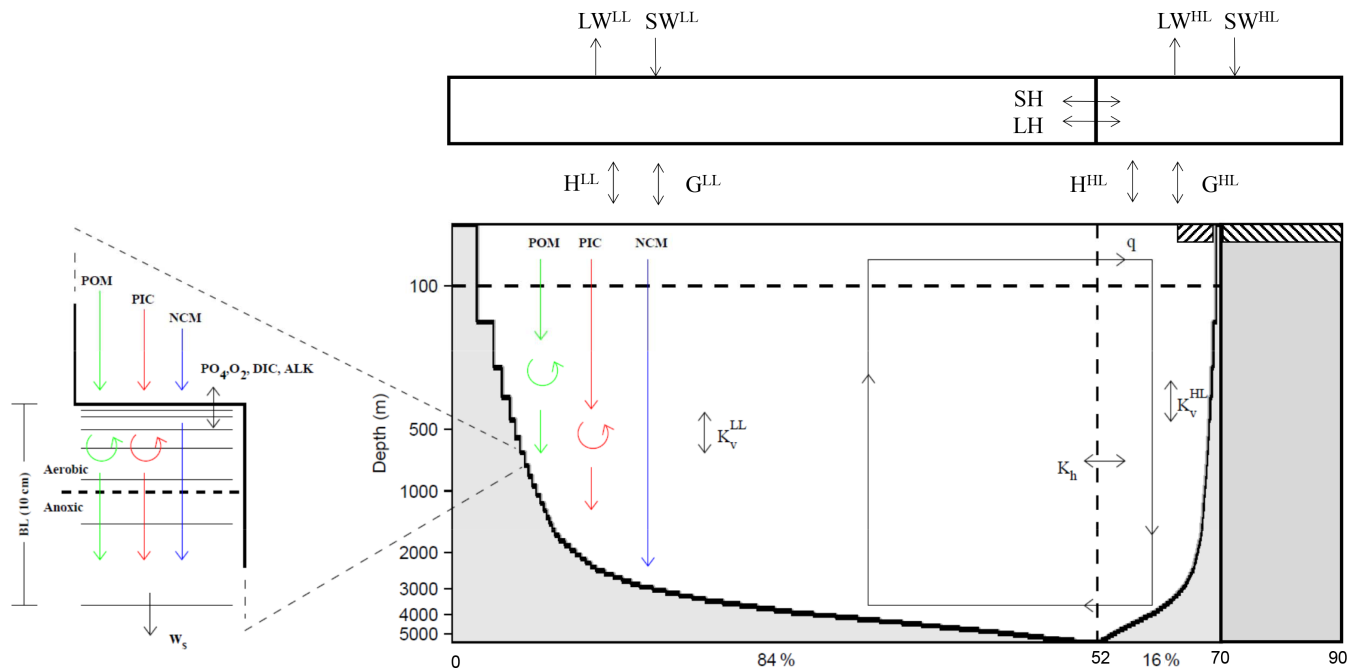


Figure 3. Atmosphere, ocean and ocean sediment configurations. Temperatures of low–mid (LL) and high (HL) latitude atmosphere sectors derive from energy balance forced by yearly-mean insolation (SW), outgoing longwave radiation (LW), meridional transports of sensible (SH) and latent (LH) heat, and air–sea heat exchange (H). In combination with the simple sea ice and snow (hatched bars) parameterizations, the model includes the ice/snow albedo feedback and the insulating effect of sea ice. Meridional variations in atmospheric temperature are represented by a second order Legendre polynomial in sine of latitude, adjusted to fit sector mean temperatures. Temperatures and gradients at the 52° dividing latitude from this meridional profile are used to calculate sensible heat, latent heat and water vapor transports. The atmosphere exchanges heat and gases (G) with the ice-free part of the ocean. Gases are well-mixed in the atmosphere and their concentrations follow from internal sinks, exchanges with ocean surface layers and the land biosphere and input/outputs from weathering and lithosphere outgassing. Both LL and HL ocean sectors are continuously stratified with 100 m vertical resolution to maximum depths of 5500 m and each sector has a bottom topography based on real ocean depth distribution. Model ocean circulation and mixing are indicated by the black arrows and associated circulation/mixing type labels (see main text). Model ocean biogeochemical cycling is indicated by the colored arrows (acting in both sectors but for simplicity only shown for LL sector) and associated matter (particulate organic, POC; biogenic carbonate, PIC; and inert mineral, NCM). Each of the 110 model sediment segments has an area set by the real ocean depth distribution and consists of a 10 cm thick, bioturbated layer divided into seven sublayers. Sediment biogeochemical cycling is indicated by colored arrows and associated matter. Exchange of dissolved species at the sediment–water interface is also indicated. The sedimentation rate down out of the bioturbated layer (w_s) is calculated from mass conservation.

production of particulate organic matter depends on surface-layer phosphate availability but with lower efficiency in the HL zone. The calcite to organic carbon rain ratio depends on surface-layer temperature. Remineralization and dissolution of particles falling down out of the ocean surface are described by exponential functions with depth. Prognostic equations for each of the tracers in each of the ocean layers follow from ocean transport and mixing, internal sinks and sources, and exchanges with the ocean sediment. Ocean surface layers are also acted upon by exchanges with the atmosphere and river inputs associated with weathering.

The semi-analytical ocean sediment module considers calcium carbonate dissolution and both oxic and anoxic organic matter remineralization. The sediment is composed of calcite, non-calcite mineral and reactive organic matter. Sediment porosity profiles are related to sediment composition and a bioturbated layer 0.1 m thick is applied. Carbonate and

organic carbon burial are calculated from sedimentation velocities at the base of the bioturbated layer. Bioturbation rates and oxic and anoxic remineralization rates depend on organic carbon rain rates and dissolved oxygen concentrations. The land biosphere module considers leaves, wood, litter and soil. Net primary production depends on atmospheric carbon dioxide concentration, and remineralization rates in the litter and soil depend on mean atmospheric temperatures. Methane production is a small, fixed fraction of the soil remineralization. The lithosphere module considers outgassing, weathering of carbonate and silicate rocks, and weathering of rocks with old organic carbon and phosphorus. Weathering rates are related to mean atmospheric temperatures.

Up to now the DCESS model has been applied mainly to long-term, future projections of climate and Earth system response to anthropogenic forcing (Shaffer et al., 2009; Shaffer, 2009, 2010). Model results compare favorably with

those of the best other Earth system models of intermediate complexity as seen in recent intercomparison studies of past, present and future carbon cycling and climate (Eby et al., 2013; Joos et al., 2013; Zickfeld et al., 2013). The results from these studies were also included in the recent Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel for Climate Change (IPCC, 2013). From the 2013 studies onward, the carbon fertilization parameter of the terrestrial biosphere module was decreased somewhat in the model (Eby et al., 2013).

The Paleocene–Eocene Thermal Maximum (PETM) warming event 56 million years ago was addressed in the most recent model application (Shaffer et al., 2016) whereby the very simplified methane cycling sketched above was implemented and the carbon input was taken to occur over a 10 000-year timescale. That is significantly longer than timescales associated with methane oxidation in the atmosphere or ocean overturning, and the system response is rather insensitive to input type and location (ocean or atmosphere). Therefore, for simplicity the carbon input was taken to be in the form of carbon dioxide that was injected into the atmosphere. To deal with this deep-time warming event, several other modifications were made to the basic DCESS model (Shaffer et al., 2016):

1. The solar constant was decreased by 0.5 % from present day, sea level was raised by 100 m while retaining the modern day hypsography, and mean ocean salinity was taken to be 33.8 (the modern value is 34.7).
2. Background albedo was reduced due to less land at subtropical latitudes and more vegetation cover.
3. Initial land biomass was increased to reflect more land at low and mid-latitudes.
4. To account for high-latitude cloud forcing, extra forcing was imposed poleward of the latitude of sea ice extent in the standard model, pre-industrial steady state.
5. Parameters in the simple Budyko-type formulation for outgoing longwave radiation (Budyko, 1969) were adjusted in concert with the other forcing changes to achieve late Paleocene temperatures and climate sensitivity estimates.
6. Ocean calcium and magnesium concentrations were adjusted to late Paleocene values.
7. Model weathering formulation was extended to include the size of the weathering substrate, estimated for the late Paleocene to be less than that for the present.
8. Lithosphere outgassing was increased to conform to late Paleocene estimates.
9. The formulation of the calcite to organic carbon rain ratio was extended to also depend on the calcite saturation state of the ocean surface layer.
10. The dependence of carbon isotope discrimination during ocean surface-layer photosynthesis was extended to depend on concentrations of dissolved carbon dioxide and phosphate there.

3 Methane cycling implementation

3.1 Atmosphere

For an oxygenated atmosphere, the dominant sink for atmospheric methane is oxidation to CO₂ by reaction with the OH radical. Since this reaction depletes the concentration of these radicals, methane atmospheric lifetime, τ , grows as methane concentrations increase. In the original model (Shaffer et al., 2008), this effect and that of associated chemical reactions in the troposphere and stratosphere was addressed by fitting results from a complex atmospheric chemistry model (Schmidt and Shindell, 2003) to the equation

$$\tau = \tau_{\text{PI}}(M + b) / [(1 - a)M + b], \quad (1)$$

where τ_{PI} is the pre-industrial lifetime, a and b are fitting constants and $M \equiv (p\text{CH}_4 - p\text{CH}_{4,\text{PI}}) / p\text{CH}_{4,\text{PI}}$, where $p\text{CH}_4$ is the atmospheric partial pressure of methane and $p\text{CH}_{4,\text{PI}}$ is its pre-industrial value taken to be 720 ppb. The Schmidt and Shindell (2003) target results and the model fit to them used in Shaffer et al. (2008) are shown in Fig. 4 (red dots and blue line). For this fit $\tau_{\text{PI}} = 6.9$ years, $a = 0.96$ and $b = 6.6$.

Figure 4 also shows results from several additional chemistry modeling studies for the dependency of τ on $p\text{CH}_4$ (blue dots from Lamarque et al., 2006; black dots from Isaksen et al., 2011). For the range of low to medium methane concentrations considered in Schmidt and Shindell (2003) and Isaksen et al. (2011), these authors found rather low sensitivity of their results to atmospheric water vapor levels citing methane lifetime changes of less than 10 % for tropospheric water vapor increases of 30–40 %. On the other hand, Lamarque et al. (2006) found that atmospheric lifetimes decrease for extreme values of $p\text{CH}_4$ due to much more enhanced water vapor and OH production (and thereby greater methane oxidation) of a very warm climate. The red line in Fig. 4 shows a fit to all the chemistry modeling results of the figure using Eq. (1), a fit for which $\tau_{\text{PI}} = 9.5$ years, $a = 0.78$ and $b = 11$. This new fit now also captures, in part, enhanced OH production and the associated limitation of τ for very high values of $p\text{CH}_4$ and has been adopted in our enhanced model whereby the model atmospheric methane sink in moles per year is $v_a p\text{CH}_4 / \tau$ with v_a as the atmospheric mole content.

The standard radiative forcing formulation for methane (including spectral overlap with nitrous oxide) can be used for methane concentrations up to about 5 ppm (Myhre et al., 1998), much less than the concentrations we deal with

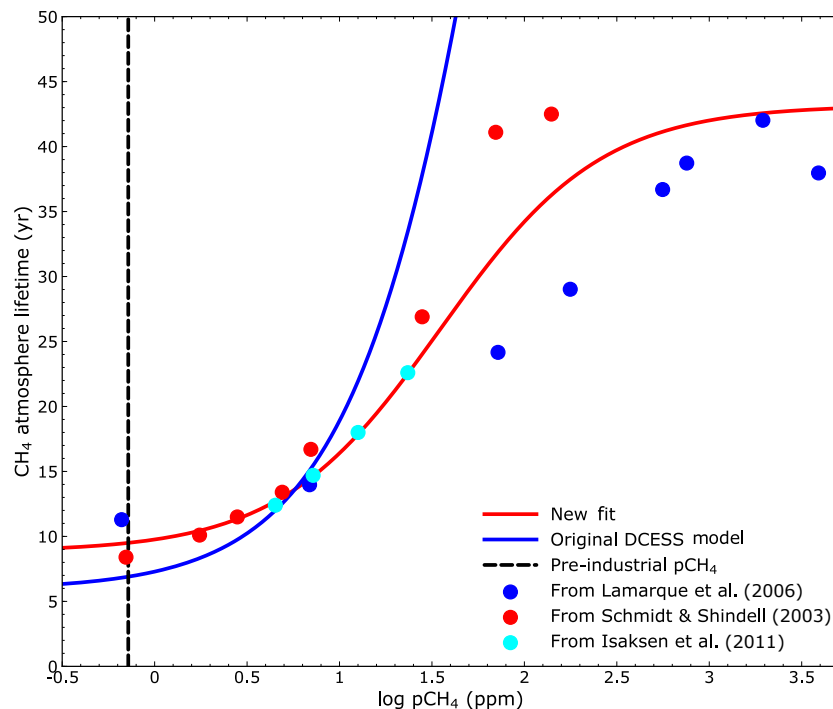


Figure 4. Atmospheric lifetime of methane as a function of atmospheric methane concentration. See text for a discussion of the model results and the functional fit to them.

here. However, recent work has provided methane radiative forcing formulations, including nitrous oxide overlap, for methane concentrations up to 100 ppm (Byrne and Goldblatt, 2014a) and even up to 10 000 ppm (Byrne and Goldblatt, 2014b). We adopt these results and, for consistency, we also adopt the Byrne and Goldblatt (2014a) expressions for carbon dioxide radiative forcing and for carbon dioxide–nitrous oxide overlap. Figure 5 serves to illustrate these radiative forcings. Note that for very high methane concentrations, radiative forcing levels off and even decreases, an effect caused by enhanced shortwave absorption at such concentrations (Byrne and Goldblatt, 2014b). Taken together with the leveling off of methane atmospheric lifetimes at such concentrations (Fig. 4), this limits the role that can be played by methane in enhancing global warming under such extreme conditions.

To illustrate the effects of these new radiative forcing formulations we consider several specific atmosphere compositions and the warming associated with them. If we consider an atmosphere with $p\text{CO}_2$, $p\text{CH}_4$ and $p\text{N}_2\text{O}$ values of 500, 10 and 0.5 ppm, respectively, this corresponds to radiative forcings relative to pre-industrial conditions of 3.26, 2.32 and 0.73 W m^{-2} but with a total forcing overlap of -0.16 W m^{-2} , leading to a total forcing of 6.15 W m^{-2} . With the original radiative forcing formulations used in the DCESS model (Myhre et al., 1998; Shaffer et al., 2008) the total radiative forcing is similar, 6.25 W m^{-2} . For a nominal climate sensitivity of 3°C for a $p\text{CO}_2$ doubling ($0.81^\circ\text{C W}^{-1} \text{ m}^{-2}$),

such total forcings would lead to global mean temperature increases of 4.98 and 5.06°C , respectively, above the DCESS pre-industrial mean global temperature of 15°C . If we consider an atmosphere with $p\text{CO}_2$, $p\text{CH}_4$ and $p\text{N}_2\text{O}$ values of 1000, 100 and 1 ppm, respectively, this corresponds to radiative forcings relative to pre-industrial conditions of 7.45 , 6.50 and 1.88 W m^{-2} but with a total forcing overlap of -0.93 W m^{-2} , leading to a total forcing of 14.97 W m^{-2} . With the original radiative forcing formulations, the total radiative forcing is considerably higher, 18.36 W m^{-2} . For a 3°C climate sensitivity, such total forcing would lead to global mean temperature increases of 12.13 and 14.87°C , respectively; for a 5°C climate sensitivity (Shaffer et al., 2016) the increases would be 20.22 and 24.79°C , respectively.

3.2 Ocean

3.2.1 Simplified nitrogen and sulfur cycling

To be able to deal with suboxic and anoxic ocean conditions that would arise for significant oxidation of methane in the ocean interior, the model has been generalized to consider nitrogen and sulfur cycling with the introduction of nitrate (NO_3), ammonium (NH_4) and hydrogen sulfide (H_2S) as additional ocean tracers (Shaffer, 1989; for simplicity, we often omit ion charges here). Furthermore, for simplicity we take the river input of nitrogen to be in the form of nitrate and to be equal to the (climate- and weathering substrate-dependent) river input of phosphate multiplied by r_{NP} , the N:P Red-

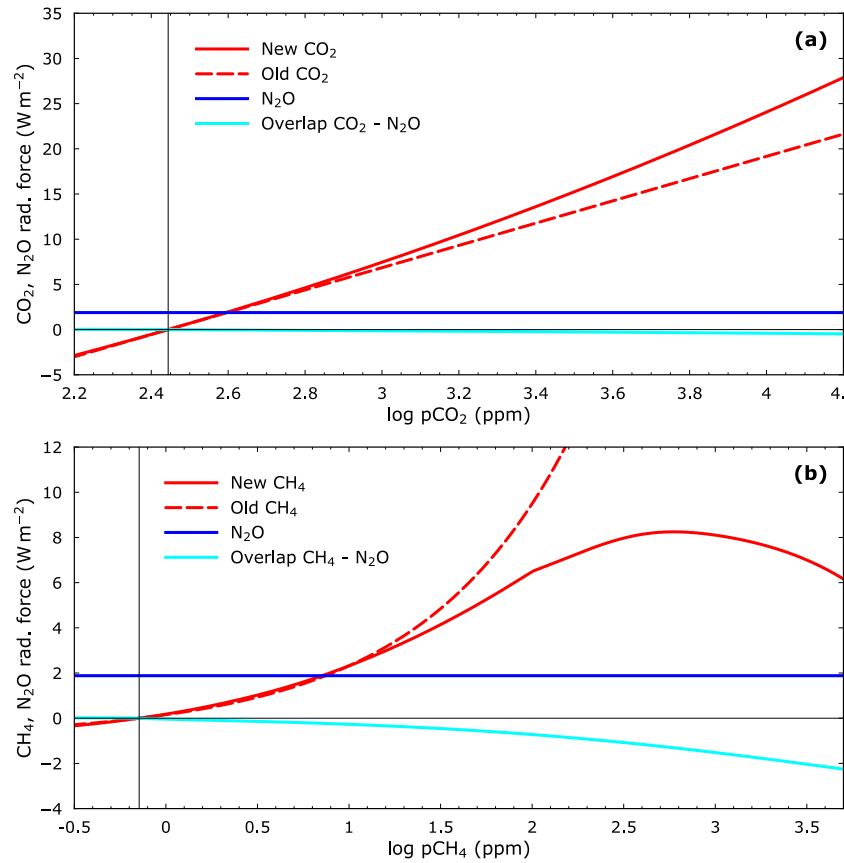


Figure 5. Radiative forcing of carbon dioxide, methane and nitrous oxide as functions of their atmospheric concentrations. **(a)** CO_2 radiative forcing used here (new CO_2 ; Byrne and Goldblatt, 2014a) compared to CO_2 forcing in the original DCESS model (old CO_2 ; Shaffer et al., 2008). CO_2 – N_2O overlap (Byrne and Goldblatt, 2014a) and N_2O radiative forcing calculated for constant, pre-industrial N_2O partial pressure of 270 ppb. **(b)** CH_4 radiative forcing used here (new CH_4 ; Byrne and Goldblatt, 2014a, b) compared to CH_4 forcing in the original DCESS model (old CH_4). CH_4 – N_2O overlap (Byrne and Goldblatt, 2014a) and N_2O radiative forcing calculated for constant N_2O partial pressure as in **(a)**.

field (mole) ratio, taken to be 16. Likewise, organic matter produced, remineralized or buried maintains this ratio of nitrogen to phosphorus. Following Shaffer et al. (2008), we neglect dissolved organic matter such that the rate of export of particulate organic matter down out of the surface layer is equal to new production and we assume an exponential law for the vertical distribution of remineralization of “nutrient” and “carbon” components of this organic matter, each with a distinct e -folding length, λ_N and λ_C , respectively.

Model new production of organic matter in the surface layer has been generalized to depend on the limiting nutrient, either phosphate or nitrate, such that $\text{NPP}^{\text{l,h}} = \min(\text{NPP}^{\text{l,h}}, \text{NPN}^{\text{l,h}})$, where

$$\text{NPP}^{\text{l,h}}, \text{NPN}^{\text{l,h}} = A_0^{\text{l,hni}} z_{\text{eu}} (1, r_{\text{NP}})^{-1} \left(L_f^{\text{l,h}} / sy \right) \left(\text{PO}_4^{\text{l,h}}, \text{NO}_3^{\text{l,h}} \right) \left\{ \left[\text{PO}_4^{\text{l,h}} / \left(\text{PO}_4^{\text{l,h}} + P_{1/2} \right) \right], \left[\text{NO}_3^{\text{l,h}} / \left(\text{NO}_3^{\text{l,h}} + N_{1/2} \right) \right] \right\} \quad (2)$$

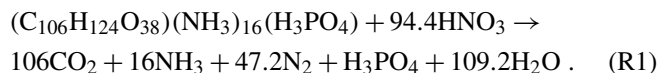
and l, h refer to LL and HL ocean zones, $A_0^{\text{l,hni}}$ are the ice-free ocean surface areas, z_{eu} is the surface-layer depth (100 m), r_{NP} is a Redfield ratio (taken to be 16), sy is the number of seconds per year, $\text{PO}_4^{\text{l,h}}$ and $\text{NO}_3^{\text{l,h}}$ are the surface layer, phosphate and nitrate concentrations, and $P_{1/2}, N_{1/2}$ are half saturation constants ($1, 16 \mu\text{mol m}^{-3}$). $L_f^{\text{l,h}}$ are efficiency factors, taken to be 1 and 0.36 for the LL and HL zones, respectively (Shaffer et al., 2008). This is how the model accounts for light and iron limitation in the HL zone.

The surface-layer sinks due to new production are $-\text{NP}^{\text{l,h}}$ for phosphate and $-r_{\text{NP}}\text{NP}^{\text{l,h}}$ for nitrate. Other source/sinks and Redfield ratios are adopted from Shaffer et al. (2008). Since we will deal with water column denitrification, we also consider nitrogen fixation as a surface-layer source of nitrate when $\text{NO}_3^{\text{l,h}}$ levels there drop below $r_{\text{NP}}\text{PO}_4^{\text{l,h}}$ or equivalently when $\text{NPP} > \text{NPN}$. In that case, we take the rate of nitrogen fixation, $\text{NF}^{\text{l,h}}$, to be

$$\text{NF}^{\text{l,h}} = \text{NF}_0 \left[\exp(\text{NPP}^{\text{l,h}} / \text{NPN}^{\text{l,h}} - 1) - 1 \right], \quad (3)$$

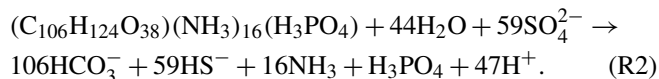
where NF_0 has been chosen to be 1×10^6 moles NO_3 per second.

In the water column, remineralization takes place through oxidation of organic matter with dissolved oxygen as long as oxygen levels are above a certain minimum value $O_{2,min}$, chosen here to be 3 mmol m^{-3} . Below that value, remineralization is assumed to occur by way of denitrification as long as nitrate levels exceed a certain minimum level $NO_{3,min}$, chosen here to be 0.03 mmol m^{-3} . The oxidation equation for denitrification is taken to be



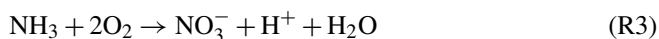
Here, as for oxidation with dissolved oxygen in the original DCESS model (Shaffer et al., 2008), we consider that organic matter formed in the ocean surface layer consists of proteins and lipids in addition to carbohydrates and adopt the mean composition proposed by Anderson (1995). Such a composition requires more oxygen for complete oxidation than carbohydrate alone would require (Anderson, 1995). This explains the enhanced nitrate sink in denitrification compared to standard Redfield stoichiometry (factors 94.4 and 47.2 compared with 84.8 and 42.4 in Reaction R1).

When oxygen concentrations are below O_{min} and nitrate concentrations are below N_{min} , remineralization is assumed to occur by way of sulfate reduction for which the oxidation equation is taken to be

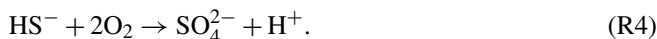


For the same reason as above, the sulfate sink is somewhat enhanced compared to standard Redfield stoichiometry (factor 59 compared with 53 in Reaction R2). Note that the carbon oxidation product in sulfate reduction is bicarbonate that, as opposed to the carbon dioxide produced in denitrification, contributes to alkalinity as well as dissolved inorganic carbon (DIC). Both reactions show a minor contribution to alkalinity by way of ammonia production. In addition, for sulfate reduction with our organic matter model, the alkalinity decrease from the production of hydrogen ions exceeds the alkalinity increase from the production of bisulfide (HS^- ; by definition, alkalinity $\propto HCO_3^- + NH_3 + HS^- - H^+$; Dickson, 1981). In summary, for our organic matter stoichiometry, we find alkalinity : DIC = 0.151 and 1.038 for denitrification and sulfate reduction, respectively.

As shown in Reactions (R1) and (R2), NH_3 and HS^- are produced by denitrification and/or sulfate reduction. As we show below, additional bisulfide is produced by microbes for anoxic conditions by way of anoxic methane oxidation (AMO). In the model, these species are oxidized to nitrate and sulfate, respectively, when transported by advection and diffusion to oxygenated ocean layers where $O_2 \geq O_{2,min}$. These oxidation reactions are



and



Note that each of the reactions leads to an alkalinity decrease from production of hydrogen ions.

Oxygenation rates, $\Gamma_{ox,n}^{l,h}$ (in moles per second), are expressed by

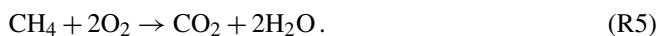
$$\Gamma_{ox,NH_4,n}^{l,h}, \Gamma_{ox,H_2S,n}^{l,h} = -V_n^{l,h} \left([NH_3]_n^{l,h}, [HS^-]_n^{l,h} \right) / \tau_{ox,NS}, \quad (4)$$

where n is the layer number, $V_n^{l,h}$ are the layer volumes, $[NH_3]_n^{l,h}$, $[HS^-]_n^{l,h}$ are the layer species concentrations and $\tau_{ox,NS}$ is an ocean lifetime taken to be 200 days.

The simple ocean nitrogen and sulfur chemistry outlined above is intended to capture the most important processes that would occur in the ocean following a massive injection of methane without going into further details of the N and S cycles. Processes that are left by the wayside here include anaerobic ammonium oxidation (anammox), oceanic production of nitrous oxide and iron sulfide formation (Kuypers et al., 2003; Freing et al., 2012; Morse et al., 1987). Anammox has shown to be an important sink of nitrogen nutrients in the ocean but denitrification may still be the most important player here (Ward et al., 2009; Zehr and Kudela, 2011). Treatment of anammox and nitrous oxide would involve in-depth consideration of nitrogen cycling including nitrite production and consumption as well as approaches that transcend our simple, horizontally averaged model geometry. This is beyond the scope of the present paper but is being addressed by our group in other DCESS model developments in progress. Likewise, sulfide formation would require an explicit treatment of iron cycling, also beyond the scope of the model at present.

3.2.2 Methane oxidation and air–sea gas exchange

We now include methane as a tracer in the ocean model acted upon by advection, diffusion, air–sea gas exchange and microbial oxidation in the water column. Here we ignore any weak methane production that may take place in the surface ocean in anoxic microenvironments (Reeburgh, 2007) again with the goal of concentrating on massive methane injections. Oxidation of methane in oxygenated ocean layers ($O_{2,n}^{l,h} \geq O_{2,min}$) produces carbon dioxide and consumes oxygen according to



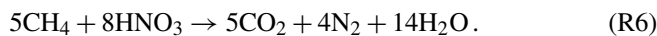
Layer oxidation rates of methane under these conditions, $\Gamma_{ox,CH_4,n}^{l,h}$, are taken to be

$$\Gamma_{ox,CH_4,n}^{l,h} = -V_n^{l,h} \left([CH_4]_n^{l,h} \right) / \tau_{ox,CH_4}, \quad (5)$$

where $[CH_4]_n^{l,h}$ are the layer methane concentrations and τ_{ox,CH_4} is an ocean methane lifetime for oxic conditions.

From a joint analysis of ocean methane and chlorofluorocarbons data, Rehder et al. (1999) found support for modeling methane oxidation as a first order process (Eq. 5) and determined an oceanic methane lifetime of ~ 50 years. A much shorter lifetime of ~ 4 months was deduced for strong, fast and localized methane emissions during the 2010 Deepwater Horizon oil spill in the Gulf of Mexico (Kessler et al., 2011). Below we take $\tau_{\text{ox,CH}_4}$ to be 50 years since this value is likely more applicable to our global approach but in the following we also check the sensitivity of our results to the much shorter lifetime.

For suboxic/weakly anoxic conditions characterized by $\text{O}_2 < \text{O}_{2,\text{min}}$ and $\text{NO}_3 > \text{NO}_{3,\text{min}}$, we adopt the following reaction for nitrate-dependent microbial AMO (Raghoebarsing et al., 2006; Cui et al., 2015):



An alternative and slightly more energetic reaction involves nitrite, a species that we do not consider in our simplified nitrogen-cycling approach (Haroon et al., 2013).

For anoxic conditions for which $\text{O}_2 < \text{O}_{2,\text{min}}$ and $\text{NO}_3 < \text{NO}_{3,\text{min}}$, sulfate-dependent microbial AMO (Treude et al., 2005; Cui et al., 2015) may be expressed as



Note that whereas nitrate-dependent AMO (Reaction R6) does not produce alkalinity, the production of bicarbonate and bisulfide in sulfate-dependent AMO (Reaction R7) is a strong alkalinity source leading to an alkalinity : DIC ratio of 2, considerably higher than for sulfate reduction of organic matter (Reaction R2). From carbonate chemistry, an increase in ocean alkalinity tends to depress dissolved carbon dioxide concentrations in the ocean and, by way of air–sea gas exchange, also in the atmosphere.

Layer oxidation rates of methane for sulfate-dependent AMO, $\Gamma_{\text{anox,CH}_4,n}^{\text{l,h}}$, are taken to be

$$\Gamma_{\text{anox,CH}_4,n}^{\text{l,h}} = -V_n^{\text{l,h}} \left([\text{CH}_4]_n^{\text{l,h}} \right) / \tau_{\text{anox,CH}_4}, \quad (6)$$

where $\tau_{\text{anox,CH}_4}$ is an ocean methane lifetime for anoxic conditions ($\text{O}_2 < \text{O}_{2,\text{min}}$ and $\text{NO}_3 < \text{NO}_{3,\text{min}}$) that may be considerably longer than $\tau_{\text{ox,CH}_4}$ since Reaction (R7) is much less energetic than Reaction (R5) (Lam and Kuypers, 2011). To take this into consideration and to be consistent with much lower anoxic remineralization rates compared to oxic rates in the DCESS model sediment module (Shaffer et al., 2008), we adopt $\tau_{\text{anox,CH}_4} = 0.1\tau_{\text{ox,CH}_4}$ or 500 years as our standard case. On the other hand, nitrate-dependent AMO (Reaction R6) is energetically similar to oxic methane oxidation (Reaction R5) so we take $\tau_{\text{ox,CH}_4}$ for the methane lifetime associated with nitrate-dependent AMO.

Air–sea gas exchange for methane, $\Psi_{\text{CH}_4}^{\text{l,h}}$, is calculated as

$$\Psi_{\text{CH}_4}^{\text{l,h}} = k_w^{\text{l,h}} \left(\eta_{\text{CH}_4}^{\text{l,h}} p\text{CH}_4 - [\text{CH}_4]^{\text{l,h}} \right), \quad (7)$$

where the gas transfer velocities $k_w^{\text{l,h}}$ are $0.39u^2(Sc_{\text{CH}_4}^{\text{l,h}}/660)^{0.5}$ whereby $u^{\text{l,h}}$ are mean wind speeds at 10 m above the ocean surface, taken to be 8 m s^{-1} in both zones, and $Sc_{\text{CH}_4}^{\text{l,h}}$ are Schmidt numbers for methane that depend on ocean surface-layer temperature (see below). The methane solubility, $\eta_{\text{CH}_4}^{\text{l,h}}$, was converted from the Bunsen solubility coefficients that depend on surface-layer temperature and salinity (Wiesenburg and Guinasso, 1979) to model units using the ideal gas mole volume. Furthermore, $[\text{CH}_4]^{\text{l,h}}$ is the dissolved methane concentration in the ocean surface layers.

In recent work it was shown that the traditional calculations of Sc_{CO_2} based on a third order polynomial of surface-layer temperature (Wanninkhof, 1992) seriously underestimated Sc_{CO_2} for temperatures (T) above 30°C (Gröger and Mikolajewicz, 2011). These authors proposed the form $Sc = a \exp(-bT) + c$ and fit that equation using experimental data of Jähne et al. (1987) to find best fit values for CO_2 of 1956, 0.0663 and 142.6 for a , b and c , respectively. Since we are dealing here with simulations of extreme global warming, we adopt this new Sc_{CO_2} expression and fit here, thereby superseding the traditional Sc_{CO_2} calculation previously used in our model (Shaffer et al., 2008). Gröger and Mikolajewicz (2011) did not consider methane but we directly fit their proposed exponential function to the experimental data of Jähne et al. (1987) for Sc_{CH_4} over 5°C intervals in the temperature range $0\text{--}40^\circ\text{C}$. We found best fit values ($R^2 = 0.997$) for a , b and c , respectively, such that $Sc_{\text{CH}_4} = 1771 \exp(-0.0650T) + 128.8$. We adopt this relationship here.

4 Sample simulations with methane cycling

4.1 Methane input specification

The rate of methane input, F_{CH_4} , we apply to the atmosphere–ocean system is taken to be

$$F_{\text{CH}_4}(t) = 404 F_{\text{CH}_4}^{\text{tot}} / (\tau_{\text{in}})^5 \exp(-6.27t/\tau_{\text{in}}), \quad (8)$$

where $F_{\text{CH}_4}^{\text{tot}}$ is the total input in GtC, τ_{in} is a timescale in years over which the first 75 % of the input is added and t is the time in years. This mathematical form has been used before within our group to characterize CO_2 input (Shaffer, 2009; Shaffer et al., 2016). As discussed in the Introduction section, the great bulk of both possible major F_{CH_4} sources to fuel deep-time warming events (methane hydrate and thermogenic methane) are likely to enter via the ocean. Estimates of the timescale for the carbon input driving the deep-time global warming events have varied from years to tens of thousands of years (eg. Zeebe et al., 2009; Cui et al., 2011; Wright and Schaller, 2013). On the lower end of this timescale range, Earth system response to $F_{\text{CH}_4}^{\text{tot}}$ will vary significantly depending on whether this methane is dissolved in the ocean or part, or even all, of it escapes as gas to the atmosphere,

in bubble plumes for example (McGinnis et al., 2006). Such response variation may be explained in part by much shorter timescales for methane oxidation to carbon dioxide (in both the atmosphere and ocean) than ocean diffusive and overturning timescales. Escape to the atmosphere will cause immediate global warming since methane is a powerful greenhouse gas, much more so than carbon dioxide (Myhre et al., 1998). Oxidation of dissolved methane in the ocean will consume dissolved oxygen there (Reaction R5). For oxidation of large amounts of methane, suboxic or anoxic conditions may develop with complex nutrient and carbon cycling consequences, upon which we elaborate below. We address these questions here by taking the direct, undissolved methane escape to the atmosphere to be αF_{CH_4} and the methane dissolution in the ocean to be $(1 - \alpha)F_{\text{CH}_4}$, whereby α is the fraction of total input that directly enters the atmosphere. Furthermore, we must specify how methane dissolution is distributed between the two ocean sectors and among the 55 layers of each sector. Here we simply assume that 84 % of the dissolution occurs in the LL sector and 16 % in the HL sector, a division that reflects model sector areas. Furthermore, we assume that the amount assigned to each sector is divided equally among the upper 30 model ocean layers, spanning the depth ranges over which methane hydrate and/or thermogenic methane inputs may be expected (e.g., Buffett and Archer, 2004; Svensen et al., 2004).

4.2 Pre-event steady state and a long sample simulation

In order to investigate the impacts of these model improvements on simulation results, we chose as an initial case study the late Paleocene (pre-PETM) configuration and associated model steady states constructed in Shaffer et al. (2016) but now including some changes like the adaption of the Byrne and Goldblatt (2014a) expressions for carbon dioxide radiative forcing and for carbon dioxide–nitrous oxide overlap. In this configuration we assume a solar constant decrease of 0.5 % from present day, sea level rise of 100 m, mean ocean salinity of 33.8, slightly reduced background albedo (to represent less land in the subtropics and more vegetation cover), extra high latitude, longwave cloud forcing of 30 W m^{-2} , pre-industrial atmospheric oxygen level, adjustments in ocean calcium and magnesium concentrations and adjustments in initial lithosphere outgassing and weathering inputs. Furthermore, parameters in the model's simplified treatment of outgoing longwave radiation were adjusted to yield a global mean temperature of 25°C and a climate sensitivity in the range $4\text{--}5^\circ\text{C}$ for atmospheric $p\text{CO}_2$ levels in the range 800–900 ppm (Shaffer et al., 2016). Open system steady states were then sought (by iteration and/or long time integration) such that external inputs (lithosphere outgassing and weathering) balanced external output (burial down out of the ocean sediment). Table 1 lists some properties of the model steady state we chose among various possibilities given the above constraints. This particular model

configuration with a global mean temperature of 25.0°C and an atmospheric $p\text{CO}_2$ of 860 ppm has a climate sensitivity of 4.8°C . While this steady state largely reflects late Paleocene conditions to ease comparison with our prior work, we emphasize that a similar approach can be taken to design appropriate initial conditions for any particular deep-time warming event, like the end-Permian event (Shen et al., 2011), based on paleo-reconstructions for conditions prior to that particular event.

Figure 6 shows time evolutions of some relevant model variables from a 200 000-year simulation that started in equilibrium with the above initial conditions and was forced by methane input of 4000 GtC over a timescale (τ_{in}) of 3 kyr, whereby half of the input reaches the atmosphere and half is dissolved in the ocean ($\alpha = 0.5$). Furthermore, to be specific it is assumed that the $\delta^{13}\text{C}$ of the methane input is -40% . Such forcing leads to maximum event temperature and $p\text{CO}_2$ rises of 5.7°C and 1040 ppm, a peak atmospheric $p\text{CH}_4$ of 10.3 ppm and a LL calcite compensation depth (CCD) shoaling of 463 m (Fig. 6a, c and h).

The LL ocean warms by up to 5.5°C at the surface, increasing to 6.0°C at depth, reflecting modest polar amplification of the warming by about 20 % (Fig. 6b). Mean LL dissolved O_2 concentrations at 1000 m depth approach 0 after less than 2 kyr and remain so for an additional 3 kyr, driven, to a large extent, by oxidation of methane dissolved in the ocean (Fig. 6d). Considerable denitrification occurs during this 3 kyr long anoxic period, reflected in an associated decrease in new production due to nitrogen limitation (Fig. 6e). After this decrease, ocean new production then steadily increases to about 12 % higher than pre-event levels by 24 kyr (due to more ocean phosphate from enhanced weathering) and then slowly decreases again as weathering decreases with temperature. There is only a slight initial decrease of about 100 GtC in land biosphere carbon inventory as more/less new production from CO_2 fertilization was roughly balanced by more/less soil remineralization from warming/cooling (Fig. 6f). The initial decrease in both ocean new production and land biomass enhance atmospheric $p\text{CO}_2$ and warming while the subsequent ocean new production increase followed by a slow decrease modulate the slow decrease in $p\text{CO}_2$ and slow cooling following peak warming.

Weathering increases over the event are accompanied by an initial drop in carbonate burial as dissolution decreases the amount of sediment CaCO_3 as well as the burial velocity (Fig. 6g and h). There is little initial change in organic carbon burial as the opposing effects tend to balance: decreasing burial velocity and increased organic matter preservation from decreasing O_2 concentrations. During this period there is a net source of carbon to the ocean–atmosphere system (in addition to the prescribed methane input) as volcanic/weathering inputs exceed burial outputs. After the methane input event, both CaCO_3 and organic carbon burial increase in response to higher new and CaCO_3

Table 1. Pre-event steady-state solution properties compared to pre-industrial properties. CCD is the calcite compensation depth.

	Pre-event	Pre-industrial
Atmosphere mean temperature (°C)	25.0	15.0
Atmosphere $p\text{CO}_2$ (ppm)	860	278
Atmosphere $p\text{CH}_4$ (ppm)	1.51	0.72
Atmosphere carbon inventory (Gt C)	1826	590
Land carbon inventory (Gt C)	2597	2220
Ocean carbon inventory (Gt C)	33 473	37 910
Total carbon inventory (Gt C)	37 895	40 720
LL (low–mid latitude) CCD depth (m)	4239	4673
Ocean new production (Gt C yr^{-1})	6.47	5.40
Ocean biogenic CaCO_3 production (Gt C yr^{-1})	1.47	0.97
Ocean mean O_2 (mmol m^{-3})	111.2	183.5

production. Together with decreasing weathering in response to cooling, this results in a weak but long-lived net sink of carbon from the ocean–atmosphere system (Fig. 6g). In combination with decreasing $p\text{CO}_2$ and associated increasing ocean $[\text{CO}_3^{2-}]$, the biogenic CaCO_3 production increase drives an overshoot of the LL CCD to depths greater than the pre-event depth, in agreement with theory and sediment core data (Dickens et al., 1997; Leon-Rodriguez and Dickens, 2010; Penman et al., 2016). This overshoot, which is even more pronounced at high latitudes, peaks by 35–45 kyr into the simulation (Fig. 6h).

The LL pelagic $\delta^{18}\text{O}$ excursion in biogenic CaCO_3 is significantly muted compared to the benthic one due to enhanced $\delta^{18}\text{O}$ in the surface layer ($\delta^{18}\text{O}_w$) from a more vigorous hydrological cycle during the warming event (Fig. 6i). The carbon isotope excursion is slightly muted in the atmosphere and enhanced in the LL ocean surface layer due to warming and temperature-dependent fractionation in air–sea gas exchange (Fig. 6j). The LL marine organic matter isotope excursion is greater still, in agreement with paleo-reconstructions (McInerney and Wing, 2011), as a consequence of model dependence of carbon isotope discrimination during ocean photosynthesis on concentrations of dissolved carbon dioxide and phosphate in the ocean surface layer (Shaffer et al., 2016). Use of a $p\text{CO}_2$ -dependent carbon isotope fractionation leads to a still greater isotope excursion in terrestrial organic matter, also in agreement with paleo-reconstructions (Jahren and Schubert, 2013). Note that the model carbon isotope excursion is more protracted than the initial warming or the $\delta^{18}\text{O}$ excursion related to the warming (Fig. 6a, i and j). Relaxation back to about half of maximum carbon isotope excursion values takes place over about 80 kyr compared to about 40 kyr for comparable temperature or $\delta^{18}\text{O}$ relaxation. This can be explained by enhanced burial of $\delta^{13}\text{C}$ -enriched CaCO_3 after the methane input event. After 200 kyr, most of model Earth system properties have relaxed back toward pre-event values. This long timescale is dictated by external input/output balances of the global carbon cycle

(Fig. 6g), in particular by the slow, negative silicate weathering feedback on climate (Shaffer et al., 2008).

4.3 Sensitivity to input size, timescale and distribution

Figure 7 shows selected model results for the first 20 000 years of simulations like that of Fig. 6 but with methane input amounts of 2000, 4000 and 6000 Gt C. Both $p\text{CO}_2$ and especially $p\text{CH}_4$ increase more than linearly in response to the linear increase in methane input (Fig. 7a, c and d). For $p\text{CO}_2$ this is due to positive feedbacks from the land biosphere and ocean. Initial warming from the methane injection leads to greater soil remineralization, land carbon inventory decrease and input of CO_2 to the atmosphere (Fig. 7f). Increasing methane oxidation in the ocean leads to denitrification that draws down ocean new production leading to increased ocean CO_2 outgassing that was already enhanced in response to decreased ocean CO_2 solubility from warming (Fig. 7e). The non-linear increase in $p\text{CH}_4$ is due mainly to the increase in CH_4 atmospheric lifetime with $p\text{CH}_4$ (Fig. 4). On the other hand, warming increases less than linearly (Fig. 7b) as expected from the radiative forcing dependencies shown in Fig. 5 and from our neglect here for simplicity of climate sensitivity increase with warming (Shaffer et al., 2016). Net carbon input from volcanism/weathering minus burial follows process sequences as described for Fig. 6 above (Fig. 7g). The CCD shoals as more methane is oxidized to CO_2 in the atmosphere and ocean leading to more acidic conditions that drive calcite dissolution in the sediment (Fig. 7h). However, CCD shoaling increase is damped for large methane dissolution in the ocean since this leads to anoxic conditions, methane oxidation with sulfate (Reaction R7) and associated alkalinity inputs that oppose dissolution. This also has had the effect of damping the atmospheric $p\text{CO}_2$ increase. In response to warming, oxygen isotopes of the LL ocean surface water are enriched by enhanced evaporation associated with a stronger atmospheric hydrological cycle (Fig. 7i). LL ocean surface-layer salinity (not shown) increases in response to warming for the

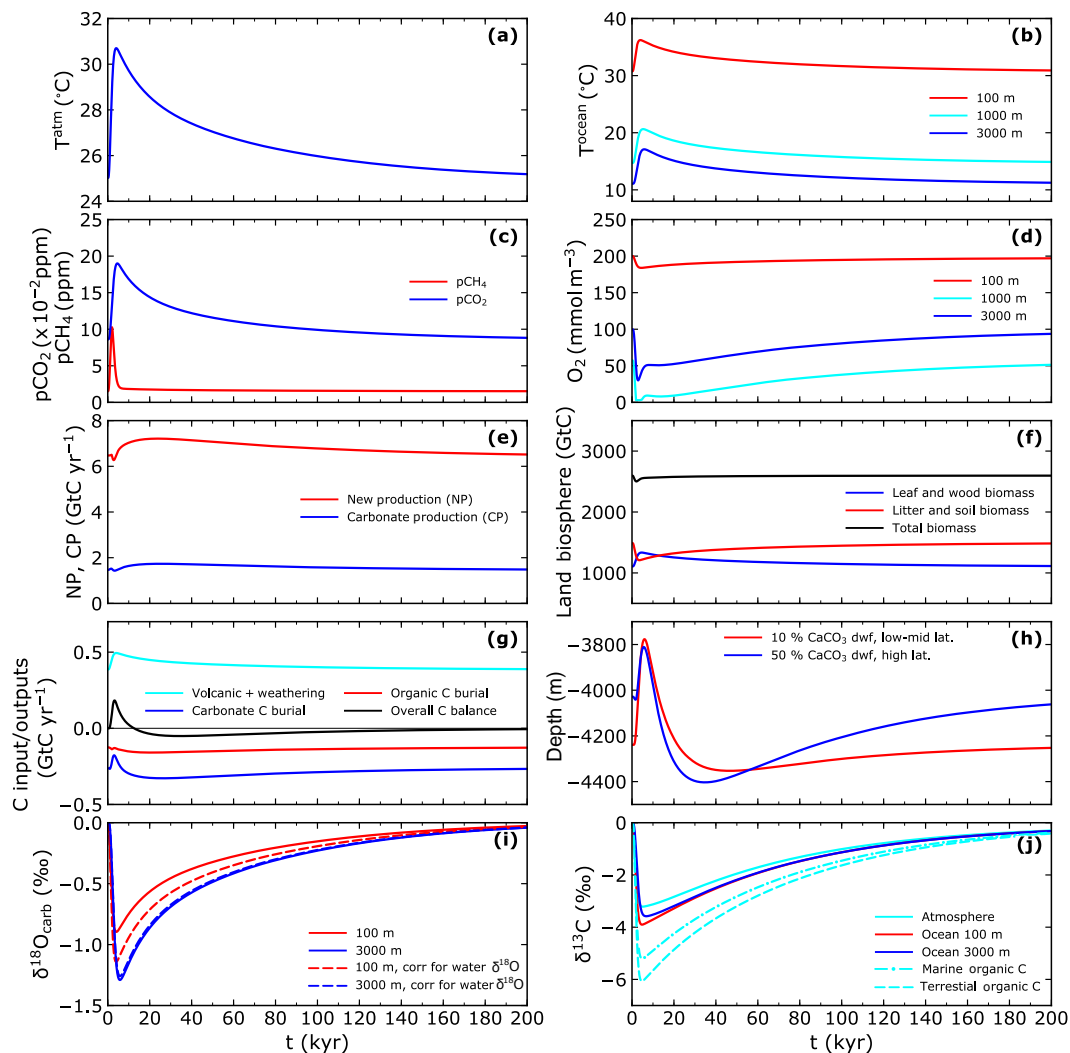


Figure 6. Results from a 200 000-year simulation with a methane input of 4000 GtC over a timescale of 3000 years and with half the input dissolved in the ocean and half escaping as gas to the atmosphere. (a) Global mean atmospheric temperature, (b) LL ocean temperature, (c) atmospheric $p\text{CO}_2$ and $p\text{CH}_4$, (d) LL ocean-dissolved O_2 concentration, (e) ocean new and biogenic CaCO_3 production, (f) land biosphere carbon inventories for leaves + wood, litter + soil and their total, and (g) external input/outputs of carbon. The black line is volcanic/weathering inputs minus burial outputs. (h) Depths to the LL 10% (LL CCD) and HL 50% CaCO_3 wt%, (i) LL excursions of $\delta^{18}\text{O}$ in biogenic CaCO_3 formed and those excursions corrected for excursions in ambient $\delta^{18}\text{O}_w$. (j) Carbon isotope excursions for the atmosphere, the LL ocean, LL marine organic carbon and terrestrial organic carbon (see text; the methane input has $\delta^{13}\text{C} = -40\text{‰}$).

same reason and the salinity excursion can be approximated very well by multiplying the results in Fig. 7i by 2.8. Atmospheric carbon isotope excursion values are directly proportional to the size of the methane input and exhibit a long decay timescale as noted in Fig. 6 above (Fig. 7j):

Figure 8 shows selected model results for the first 20 000 years of simulations like that of Fig. 6 but with methane injection times τ_{in} of 300, 1000, 3000 and 10 000 years. For the shortest injection times, input rates in terms of carbon equal or exceed those of present-day anthropogenic carbon emissions exceeding 10 GtC yr^{-1} (Fig. 8a; IPCC, 2013). Global warming spikes to much higher val-

ues for short injection times in response to large instantaneous methane radiative forcing and under the influence of slow ocean exchange times (Fig. 8b and d). Warming tops out at 8.0, 6.7, 5.7 and 4.8°C for the shortest to the longest injection times. Atmospheric $p\text{CO}_2$ is also enhanced for shorter injection times in part due to the positive feedbacks from the land biosphere and ocean noted above (Fig. 8c, e and f). Shorter injection times lead to more widespread suboxic/anoxic conditions as evidenced by initial decreases in ocean new production in response to denitrification (Fig. 8e). These conditions are a direct response to increased methane oxidation in the ocean due to enhanced methane input rates

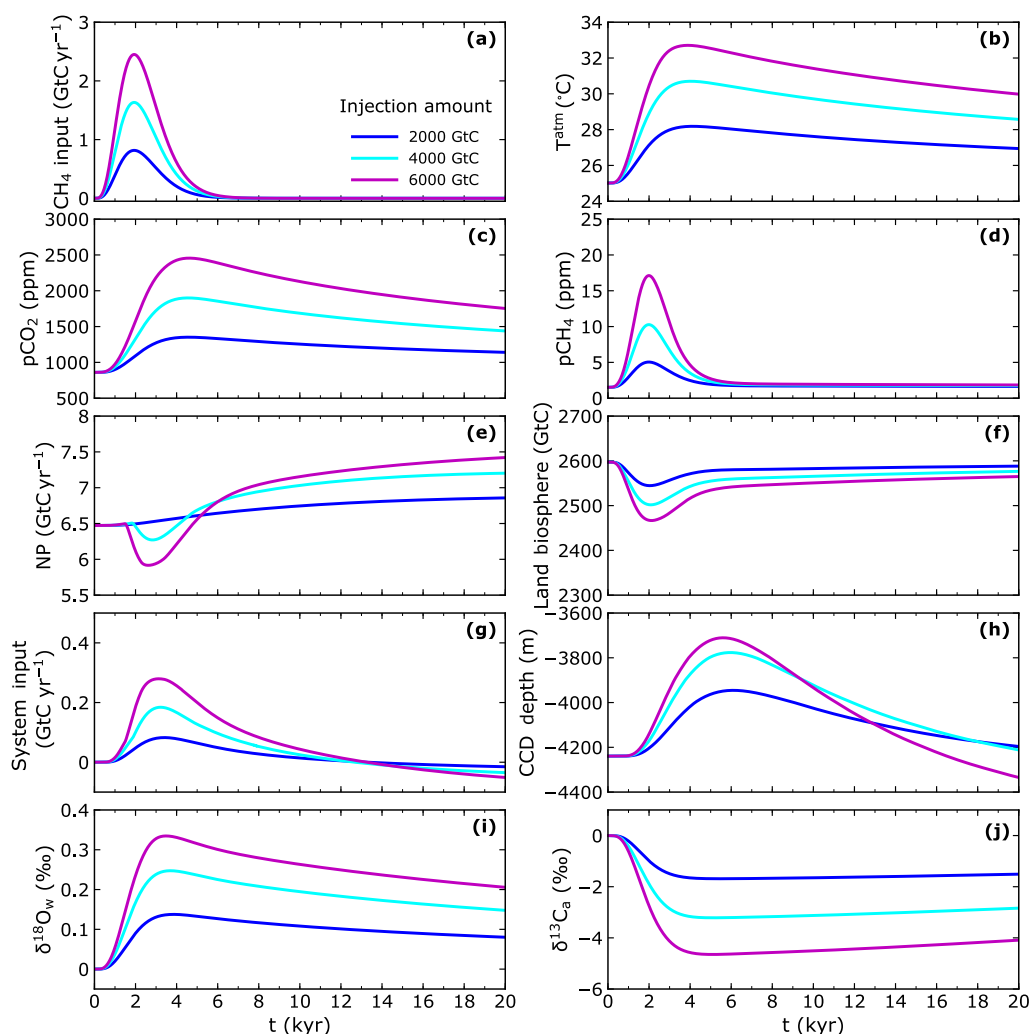


Figure 7. Results for 20000-year simulations for different methane input amounts over a timescale of 3000 years and with half the input dissolved in the ocean and half escaping as gas to the atmosphere. (a) methane input rate, (b) global mean atmospheric temperature, (c) atmospheric partial pressure of carbon dioxide, (d) atmospheric partial pressure of methane, (e) total ocean new production, (f) total land biosphere biomass, (g) volcanic/weathering inputs minus burial outputs (as black line in Fig. 6g), (h) LL CCD depth (10% CaCO₃ dry weight in sediment), (i) oxygen isotope excursion of LL ocean surface-layer water, and (j) atmospheric carbon isotope excursion (the methane input has $\delta^{13}\text{C} = -40\text{‰}$).

(Fig. 8a). One consequence of this situation is the muted CCD shoaling for shorter injection times following from enhanced methane oxidation with sulfate (Reaction R7) and associated alkalinity inputs that oppose CaCO₃ dissolution (Fig. 8h). Both net carbon input and especially oxygen isotopes from LL ocean surface-layer water follow global warming due in large part to climate-dependent weathering and temperature-dependent atmospheric water vapor transport (Fig. 8a, g and i; Shaffer et al., 2008). The atmospheric carbon isotope excursion is much enhanced for short injection times. This can be understood as follows: the carbon isotope signal from the methane injected to the atmosphere, and transferred there to CO₂ via oxidation of the methane, builds up in the atmosphere and in the ocean surface layer

(not shown) due to long exchange times of about 1 kyr with the deep ocean (Fig. 8j). The atmospheric isotope excursion tops out at -5.24 , -3.80 , -3.21 and -3.03 for the shortest to the longest injection times.

Figure 9 shows selected model results for the first 20000 years of simulations like that of Fig. 6 but with 0, 50 and 100 % of the methane input reaching the atmosphere ($\alpha = 0, 0.5$ and 1). Global warming, atmospheric $p\text{CH}_4$ and, to a lesser extent, atmospheric $p\text{CO}_2$ are enhanced for more input directly to the atmosphere (Fig. 9b–d). Warming is enhanced by 1.7 °C for all methane input to the atmosphere compared to all input dissolved in the ocean. Even with all methane input dissolved in the ocean, atmospheric $p\text{CH}_4$ increases initially by more than 2 ppm as methane outgasses

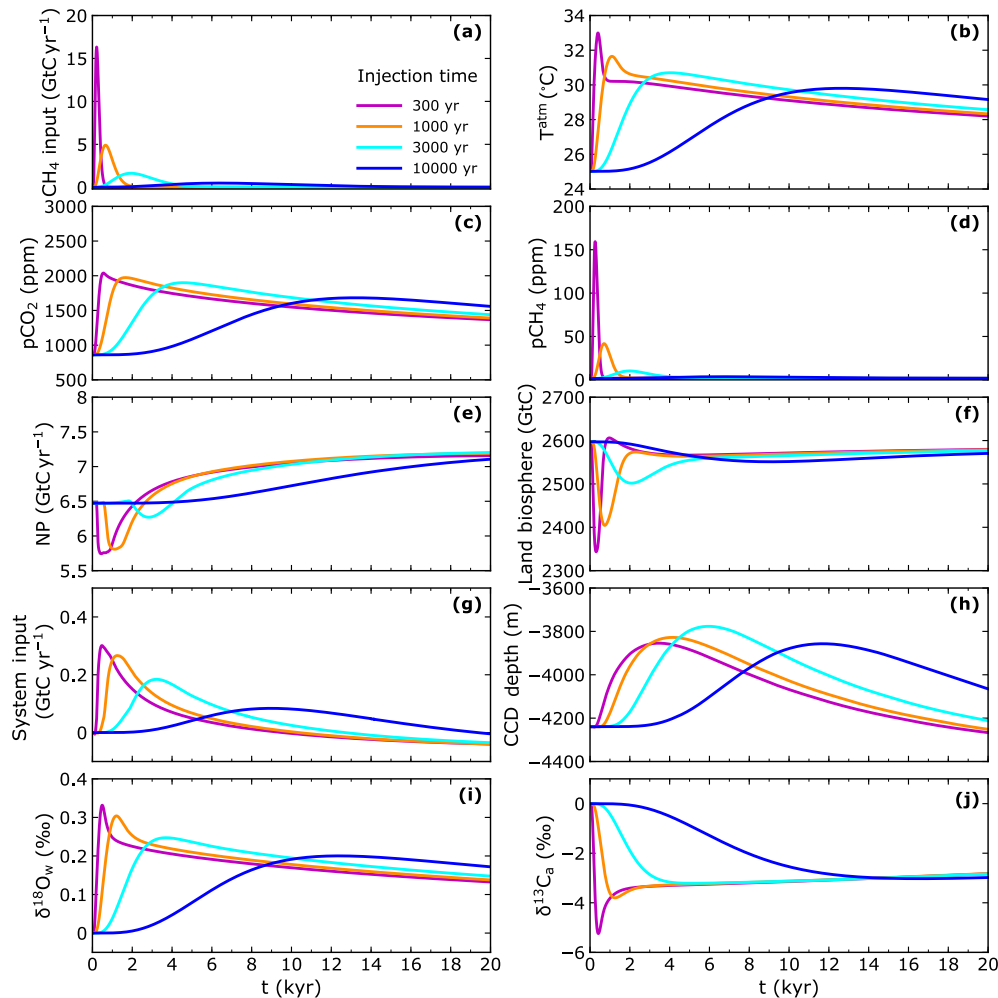


Figure 8. Results for 20 000-year simulations for different methane input timescales for an input of 4000 GtC with half the input dissolved in the ocean and half escaping as gas to the atmosphere. Properties plotted in (a–j) as in Fig. 7.

from the ocean via air–sea gas exchange (Fig. 9d). The positive land biosphere feedback on atmospheric $p\text{CO}_2$ is enhanced for all methane to the atmosphere due to enhanced warming (Fig. 9f). On the other hand, ocean feedbacks on atmospheric $p\text{CO}_2$ are more nuanced. The positive solubility feedback is enhanced for all methane to the atmosphere due to enhanced warming whereas the positive feedback from reduced ocean new production is enhanced for all methane to the ocean (Fig. 9e). The latter effect is due to methane oxidation in the ocean leading to denitrification and nitrogen limitation of new production. Increased CaCO_3 dissolution in the ocean sediment is a further consequence of methane oxidation in the ocean when all methane is dissolved there. This leads to decreased calcite burial and enhanced net carbon input to the ocean–atmosphere system despite less weathering input from less global warming here (Fig. 9g). This also explains the enhanced CCD shoaling for all methane dissolved in the ocean (although modulated somewhat from

increased methane oxidation with sulfate and associated alkalinity inputs as discussed above; Fig. 9h). Again, oxygen isotopes from LL ocean surface-layer water follow global warming due to temperature-dependent atmospheric water vapor transport (Fig. 9i). The atmospheric carbon isotope excursion peaks slightly earlier for all methane to the atmosphere but, due to the long timescale of the methane input (3000 kyr) relative to ocean overturning times, the excursion amplitude is essentially the same for all cases (Fig. 9j). The flow diagram presented in Fig. 10 serves to compare and contrast the pathways and feedbacks associated with (1) methane input to the ocean only and (2) methane input to the atmosphere only. These are the cases plotted as blue and maroon lines, respectively, in Fig. 9.

We also carried out a simulation like the case in Fig. 9 for all methane dissolving in the ocean (blue lines) but for a much shorter oceanic methane lifetime of 4 months (compared to the standard lifetime of 50 years; see Sect. 3.2.2).

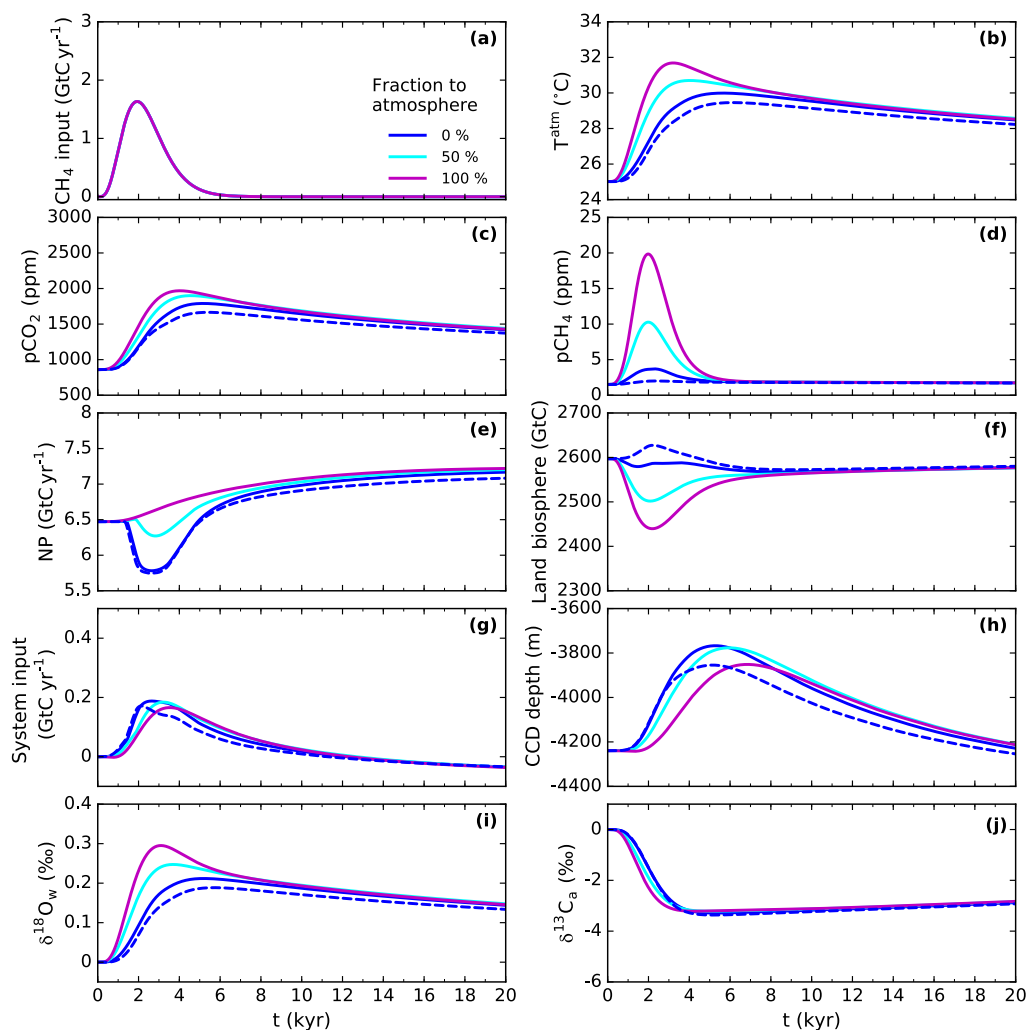


Figure 9. Results for 20 000-year simulations for different fractions of methane escape to the atmosphere for a methane input of 4000 GtC over a timescale of 3000 years. Properties plotted in (a–j) as in Fig. 7. Also shown are results from a simulation with all methane input to the ocean (0 % fraction to atmosphere) and a much shorter ocean methane lifetime of 3 months (dashed blue lines; see main text).

Results for this new simulation are plotted as dashed blue lines in Fig. 9. The shorter lifetime leads to much reduced methane concentrations in the ocean and less outgassing to the atmosphere (Fig. 9d). Furthermore, faster methane oxidation in the ocean decreases dissolved oxygen there slightly, leading to slightly enhanced anoxia, sulfate-dependent anoxic methane oxidation and alkalinity inputs. As a consequence, CCD shoaling is damped somewhat as is the atmospheric $p\text{CO}_2$ increase (Fig. 9c and h). Together with less methane outgassing, this leads to a reduction of maximum global warming of about 7 % compared to the standard case (Fig. 9b).

4.4 Modeled ocean distributions

Figure 11 shows selected LL model ocean results for the first 20 000 years of a simulation forced by a methane input

of 6000 GtC with $\delta^{13}\text{C} = -40\text{‰}$ over a timescale (τ_{in}) of 3 kyr, whereby all the input is dissolved in the ocean ($\alpha = 0$). This forcing configuration was chosen to highlight the workings of the model for suboxic/anoxic conditions and leads to maximum event temperature and $p\text{CO}_2$ rises of 5.7 °C and 1095 ppm, a peak atmospheric $p\text{CH}_4$ of 6.2 ppm and a LL CCD shoaling of 389 m (not shown).

LL ocean warming is greatest at depth, a reflection of polar amplification (Fig. 10a). Maximum warming there (6.2 °C) occurs about 1500 years after maximum surface-layer (or atmosphere) warming. Subsurface methane concentrations build up to more than 30 mmol m^{-3} (Fig. 11b). Oxidation of this methane with dissolved oxygen (Reaction R5) forces suboxic conditions ($\text{O}_2 < 10\text{ mmol m}^{-3}$) for thousands of years at intermediate and mid-depths of the LL ocean (Fig. 11c). Furthermore, a combination of reduced solubility due to warming and enhanced remineralization due to

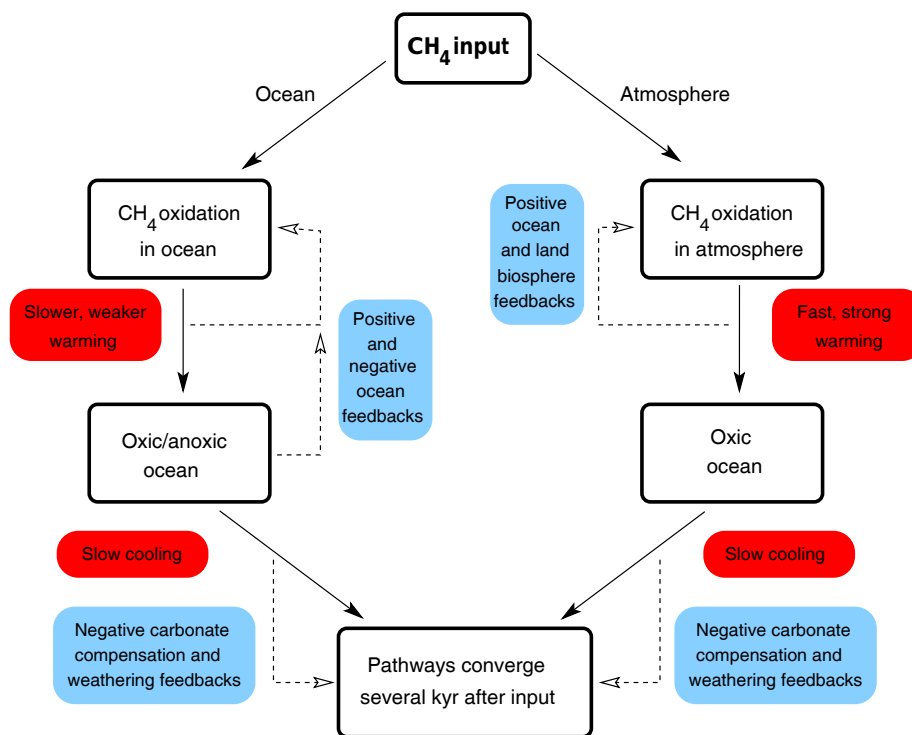


Figure 10. Comparison of pathways and feedbacks for all methane injection into the ocean or into the atmosphere.

increased ocean new production (Figs. 5–7) maintains sub-oxic conditions at intermediate depths there well beyond the 20 000 simulation years shown here. As dissolved oxygen is forced below $O_{2,\min}$ (3 mmol m^{-3}), methane oxidation proceeds by way of nitrate-dependent anoxic methane oxidation (Reaction R6), essentially eliminating nitrate for several thousand years at intermediate and mid-depths of the LL ocean (Fig. 11d). Over a period of several thousand years after most methane is oxidized, nitrate concentrations recover to and even above pre-event values. This can be explained by a combination of nitrogen fixation (Eq. 3) and enhanced new production due to increased ocean phosphate concentrations from warming-enhanced weathering. As nitrate is forced below $NO_{3,\min}$ (0.03 mmol m^{-3}), methane oxidation proceeds by way of sulfate-dependent anoxic methane oxidation (Reaction R7). This leads to the production of hydrogen sulfide that reaches concentrations over 10 mmol m^{-3} at intermediate depths almost 3 kyr into the simulation (Fig. 11e).

Figure 11f shows the model LL time–space distribution of omega (Ω) defined as the ratio of carbonate ion concentration to carbonate ion saturation concentration for calcite. Calcite dissolution in the sediment increases as Ω decreases from 1 and model biogenic calcite production in the surface layer is proportional to $(\Omega - 1) / \{1 + (\Omega - 1)\}$ for $\Omega \geq 1$ and 0 for $\Omega < 1$ (Shaffer et al., 2016). In response to methane oxidation to CO_2 , carbonate ions and thereby Ω initially decrease in intermediate and mid-depths where this oxidation occurs. However, as dissolved oxygen and nitrate are con-

sumed and sulfate-dependent anoxic methane oxidation takes over about 2 kyr into the simulation, Ω increases in these layers in response to alkalinity produced in this reaction. After the period of sulfate-dependent anoxic methane oxidation, Ω decreases again followed by a slow increase driven by decreasing CO_2 levels from carbonate compensation. LL oxygen isotope excursions in biogenic carbonate produced in situ (Fig. 11g) track temperature changes in the deep ocean but are reduced relative to these changes near the surface due to enhanced ambient water isotopes (Fig. 9i). After several thousand years, LL carbon isotope excursions in biogenic carbonate produced in situ (Fig. 11h) are slightly depressed in the deep ocean. This is due to dilution from additional less-depleted carbon inputs associated with sediment $CaCO_3$ dissolution.

Figure 12 shows selected LL and HL model ocean profiles at 0, 3 and 5 kyr into the simulation of Fig. 11 and serves to illustrate differences between the LL and HL ocean zones. Although methane input is scaled to be comparable per unit area for both zones, much higher methane concentrations build up in the LL zone than in the HL zone (Fig. 12a). Much higher HL vertical exchange spreads methane vertically and promotes some outgassing to the atmosphere there. Phosphate concentrations increase with time in response to warming-enhanced weathering (Fig. 12b), explaining the slow increase in ocean new production shown above (Figs. 7–9). Despite suboxic and eventually anoxic conditions in the LL zone, the HL zone remains oxygenated due to stronger vertical ex-

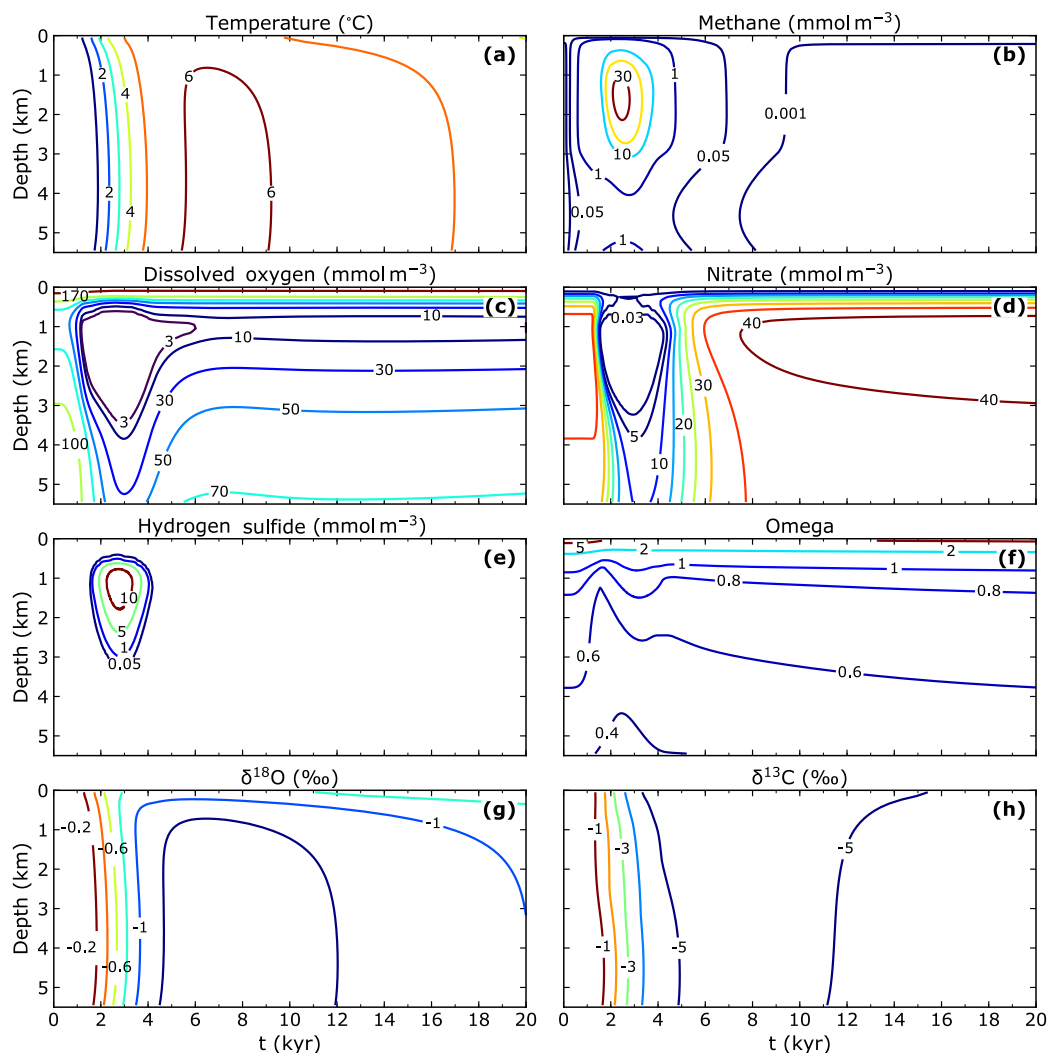


Figure 11. LL ocean property results as functions of water depth and time for a 20 000-year simulation with a methane input of 6000 GtC over a timescale of 3000 years, all of which dissolves in the ocean. (a) Temperature anomaly, (b) methane concentration, (c) dissolved oxygen concentration (model denitrification for $O_2 < 3 \text{ mmol m}^{-3}$), (d) nitrate concentration (model sulfate reduction for $NO_3 < 0.03 \text{ mmol m}^{-3}$), (e) hydrogen sulfide concentration, (f) omega, the ratio of carbonate ion concentration to the carbonate ion saturation concentration for calcite (see Fig. 11g), (g) oxygen isotope excursion in biogenic carbonate produced in situ. (h) Carbon isotope excursion. No corrections for the carbonate effect have been applied in (g) and (h) since these corrections were only derived for pelagic foraminifera (Spero et al., 1997).

change and the downwelling branch of the overturning circulation there (Fig. 12c). As a consequence, HL nitrate concentrations remain elevated and there is no anoxic remineralization nor anoxic methane oxidation there (Fig. 12d). This also explains the essential lack of HL ammonium and hydrogen sulfate, < 0.02 and $< 0.1 \text{ mmol m}^{-3}$, respectively (Fig. 12e and f). Ammonium or hydrogen sulfate reaching the HL zone via horizontal exchange with the LL zone is quickly oxidized. By way of carbonate chemistry, addition of CO_2 to the water column via methane oxidation depresses carbonate ion concentrations (Fig. 12g). In terms of Ω (see above) this reduction is relatively stronger in the HL surface layer, tending to depress biogenic carbonate production there. However,

this reduction is largely offset by warming enhancement. Addition of CO_2 to the water column via methane oxidation increases ocean acidity (Fig. 12h). For the simulation considered here, surface-layer pH is reduced by 0.26 and 0.28 for the LL and HL zones, respectively, from pre-event levels already 0.47 and 0.48 lower than model pre-industrial levels (Shaffer et al., 2008).

4.5 Modeled ocean sediment properties and synthetic sediment cores

DCESS model simulations include prognostic values for burial velocities down out of each of the model's 110 bio-

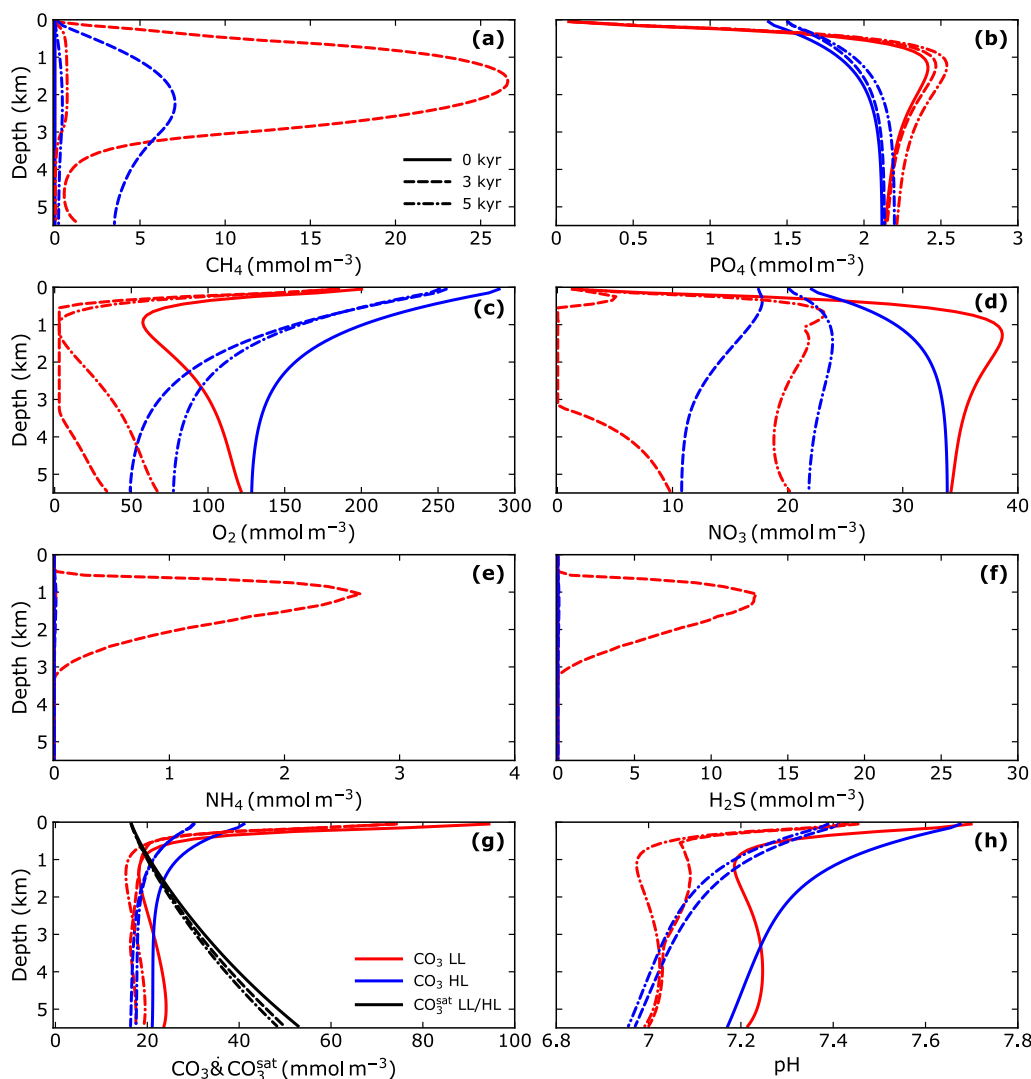


Figure 12. Low–mid-latitude (LL) and high-latitude (HL) ocean property profiles at selected times for the simulation of Fig. 11. LL and HL results are plotted with red and blue lines, respectively. Line types for the selected times after the simulation start (0, 3 and 5 kyr) are defined in (a). CO_3^{sat} is the carbonate ion saturation concentration for calcite.

turbated sediment layers, each 10 cm thick, as well as sediment properties exported down out of these layers. In the original model, synthetic sediment cores (SSC) produced in this way only contained information on calcite and organic matter content of the buried sediment (Shaffer et al., 2008). We have extended this treatment to include carbon and oxygen isotopes and report the first results of this here for bulk carbonate, in the form of calcite in the model. For each sediment layer we consider conservation of calcite as well as conservation of carbon and oxygen isotopes in this calcite. This involves tracking the time-dependent inputs (from the rain of biogenic calcite produced in the ocean surface layer) and outputs (dissolution within the sediment layer and export down out of the layer by burial). Isotope effects for changes in surface-layer CO_3^{2-} are applied in the production of bio-

genic calcite (Spero et al., 1997). The new model extension also accounts for effects of possible “mining” of buried sediment (i.e., upward directed “burial” velocities) in response to very strong dissolution events (Shaffer et al., 2008). For this, properties buried in each SSC are recorded to provide correct values for properties reentering the active sediment layer from below during any such “mining” event.

Figure 13 shows bulk carbonate results from model LL and HL SSCs at 3000 m depth together with ocean surface-layer properties, all for the simulation of Fig. 10. Burial velocities and sediment calcite content are greater in the HL zone compared to the LL zone due to considerably greater model HL rain rates per unit area (Fig. 13a and b). This can be explained in part by temperature-enhanced HL rain rates in the model: the pre-event HL ocean surface layer is almost 10 °C

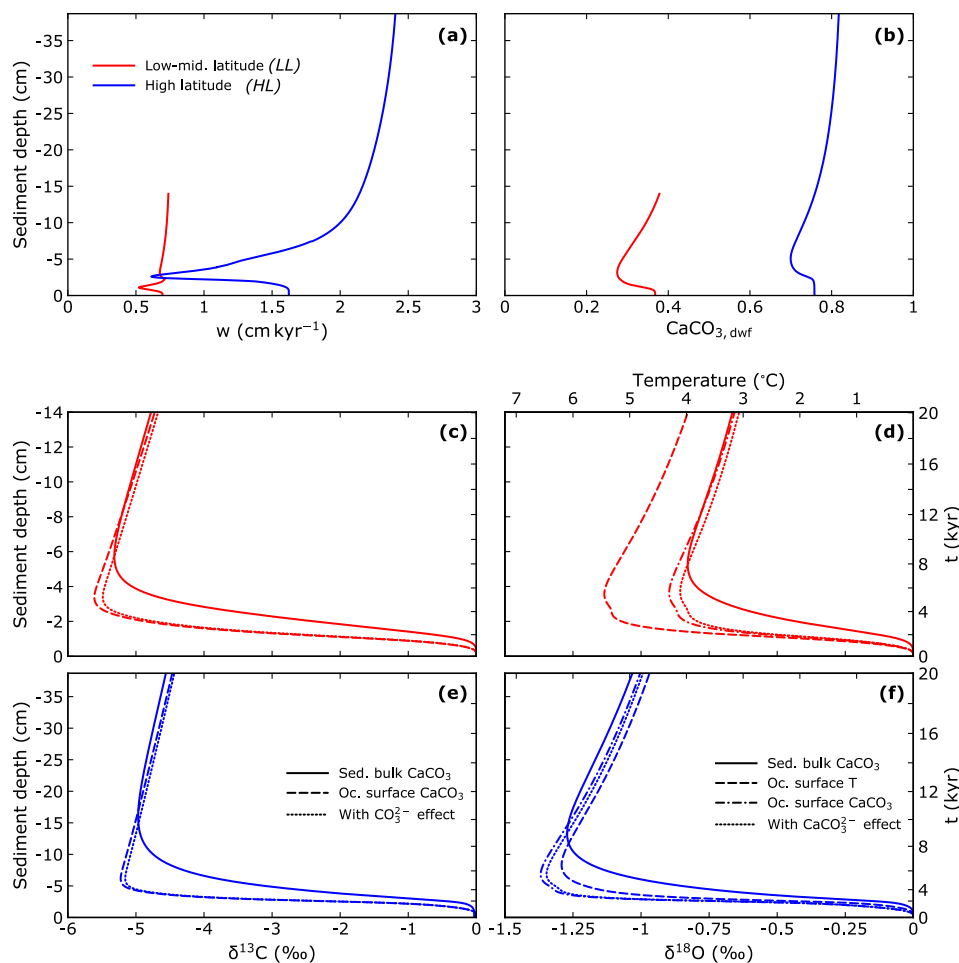


Figure 13. Comparison of bulk carbonate results from model synthetic ocean sediment cores at 3000 m depth with ocean surface-layer properties for the simulation of Fig. 11. Low–mid-latitude (LL) and high-latitude (HL) results are plotted with red and blue lines, respectively, and the methane input has $\delta^{13}\text{C} = -40\text{‰}$. (a) Burial (downward) velocity relative to the base of the bioturbated sediment layer vs. synthetic sediment depth (SSD). SSD is referenced to zero at the start of the simulation and increases downcore by convention, (b) carbonate dry weight fraction vs. SSD, (c) LL bulk carbonate $\delta^{13}\text{C}$ excursion vs. LL SSD (solid line). Also shown are the $\delta^{13}\text{C}$ excursions in biogenic carbonate in the LL ocean surface layer (dashed line) and this $\delta^{13}\text{C}$ including the correction for change in surface-layer CO_3^{2-} (dotted line; Spero et al., 1997), both plotted vs. simulation time (right side y axis). The time axis is “stretched/squeezed” relative to the SSD axis, a product of time-varying burial rates, (d) LL bulk carbonate $\delta^{18}\text{O}$ vs. LL SSD (solid line). Also shown are (1) ocean surface-layer temperature anomaly (dashed line) on a temperature scale (top x axis) related to the oxygen isotope scale (bottom x axis) using temperature dependence of biogenic carbonate $\delta^{18}\text{O}$ (Bemis et al., 1998), (2) $\delta^{18}\text{O}$ in biogenic carbonate produced in the LL ocean surface layer (dashed-dot line) that includes the water $\delta^{18}\text{O}$ excursion (see Figs. 7–9i) and (3) this $\delta^{18}\text{O}$ including the correction for change in surface-layer CO_3^{2-} (dotted line; Spero et al., 1997), all plotted vs. simulation time, (e) as (c) but for the HL ocean and sediment, (f) as (d) but for the HL ocean and sediment.

warmer than for the pre-industrial simulation (Shaffer et al., 2008). For this reason and due to slightly higher new production (Table 1), pre-event HL biogenic calcite rain is more than 3 times greater than for the pre-industrial case. On the other hand, pre-event, LL biogenic calcite rain is only about 15 % greater than for this case. Over the first 20 kyr of the simulation shown here, 38.7 cm of sediment is laid down at 3000 m depth in the HL zone compared to 14.0 cm in the LL zone. Burial velocities and sediment calcite content decrease initially in response to increased dissolution and, to a lesser extent, decreased rain rate, as a consequence of the methane

input and its oxidation in the ocean. Later on, both properties increase to exceed their pre-event levels in response to increasing new production from increasing ocean phosphate levels.

In both model zones the carbon isotope excursion in the SSC bulk carbonate is modestly attenuated relative to the ocean surface-layer excursions (Fig. 13c and e). This is due to reservoir timescales of up to several thousand years for the active sediment layer and, to a lesser extent, to the CO_3^{2-} isotope effect (a reservoir timescale is the calcite inventory of a sediment layer divided by rate of calcite in-

put to it). The reservoir effect also leads to somewhat distended bulk carbonate excursion maxima centered 3–4 kyr after surface-layer maxima (note that the time axis of the figure is “stretched/squeezed” relative to the sediment length axis, a product of time-varying burial rates). Similar conclusions and interpretations also apply to the oxygen isotope excursions in the SSC bulk carbonate and the ocean surface layers in both model zones (Fig. 13d and f). Note that if, in lack of further knowledge, a linear timescale would be assigned to SSC length, the bulk carbonate excursions would appear sharper and shorter, particularly in the HL zone. When used as a paleothermometer, SSC bulk carbonate in the LL zone severely underestimates the model temperature excursion in the LL surface layer, primarily due to the positive ambient water $\delta^{18}\text{O}$ excursion demonstrated above, but with a minor contribution from the CO_3^{2-} isotope effect (Fig. 13d). On the other hand, the slightly negative ambient water $\delta^{18}\text{O}$ excursion in the HL surface layer and the CO_3^{2-} isotope effect there work to improve the estimate of the surface-layer warming from the $\delta^{18}\text{O}$ excursion of SSC bulk carbonate, albeit with the 3–4 kyr time lag due to the reservoir effect (Fig. 13f).

5 Discussion and conclusions

Here we have extended the DCESS Earth system model to include methane cycling. This is a necessary step for dealing with deep-time global warming events, some of which correspond to major life extinction events, since most of these warming events were probably forced by massive methane inputs (Berner, 2002; Hesselbo et al., 2000; McElwain et al., 2005; Retallack and Jahren, 2008; Ruhl et al., 2011; Svensen et al., 2004; Shaffer et al., 2016). To be able to treat impacts of such inputs more correctly and consistently, we have also extended the model to deal with suboxic/anoxic conditions in the ocean and their consequences. For this we have now included denitrification, nitrogen fixation, sulfate reduction and nitrate/sulfate-dependent anoxic methane oxidation. Furthermore, we have upgraded the treatment of methane for high concentrations in the model atmosphere with the latest radiative forcing relationships and with improved relationships for atmospheric lifetimes. To our knowledge, no other Earth system model of any degree of complexity has yet been formulated that can deal as comprehensively with extreme methane inputs and their Earth system consequences.

After formulating the model extensions we embark on extensive tests of model behavior for methane inputs of various sizes, timescales and locations. We demonstrate model behavior over event timescales exceeding 100 kyr but concentrate on the first 20 kyr of the simulations. The long, > 100 kyr, simulation demonstrates how warming-driven weathering increases lead to a slow buildup of ocean phosphate concentrations and ocean new production. This modulates the evolution of atmospheric $p\text{CO}_2$ and helps to explain model CCD deepening overshoot after the initial CCD

shoaling from the methane input. Extensive ocean anoxia develops for larger methane inputs over shorter timescales with more methane dissolving in the ocean. For such anoxia, there is much sulfate-dependent anoxic methane oxidation that produces hydrogen sulfide but also alkalinity that works to oppose calcite dissolution in the sediment and $p\text{CO}_2$ rise in the atmosphere. Furthermore, extensive denitrification also occurs that initially depresses ocean new production, leading to $p\text{CO}_2$ outgassing, until nitrogen fixation steps in to fill the nitrate gap. The global warming excursion is greater when more methane escapes to the atmosphere, leading to higher $p\text{CH}_4$ and more radiative forcing there. Initial methane-driven warming forces increased soil remineralization and CO_2 input to the atmosphere until subsequent $p\text{CO}_2$ rise and associated CO_2 fertilization turns the tables. Carbon and oxygen isotope excursions of bulk biogenic carbonate in model SSCs are attenuated, distended and delayed relative to carbon and oxygen isotope excursions in the ocean surface layer where the carbonate is formed. Oxygen isotope excursions in surface-layer water compromise the use of oxygen isotope excursions in bulk carbonate to gauge surface-layer warming in the low-latitude ocean zone. However, such an oxygen-isotope-based paleo-thermometer works well in the HL ocean zone.

Methane is the most likely main source of carbon-13 depleted carbon inputs forcing deep-time global warming events: not enough organic carbon is available in the land biosphere to supply carbon needed to explain observed carbon isotope excursions and the very large volcanic carbon input needed to explain the observed isotope excursions greatly exceeds carbon inputs consistent with observed CCD shoaling (Shaffer et al., 2016). Such methane input may be in the form of thermogenic methane ($\delta^{13}\text{C} \sim -40\text{‰}$) and methane hydrate ($\delta^{13}\text{C} \sim -60\text{‰}$). There is an ongoing debate as to whether enough methane hydrate for this job could exist for deep-time, warm pre-event conditions (Buffett and Archer, 2004; Gu et al., 2011). To be specific in the present modeling development paper we chose $\delta^{13}\text{C}$ of our prescribed methane inputs to be -40‰ . However, more extensive and careful work will be required to resolve this issue. As one step in this direction, some of us are working to develop a methane hydrate module for the DCESS model. In combination with the comprehensive methane cycling implemented in the present paper and in the presence of a large methane hydrate reservoir in present ocean sediments, such a module could also be used for improved projections of future, long term warming with the DCESS model, building upon earlier work (Shaffer et al., 2009). It is also possible that different deep-time warming events had different methane sources or the two methane types in some combination (e.g., Freiling et al., 2016). With the present implementation of methane cycling in the DCESS model we are now in the position to systematically zero in on the amounts, types, timescales and locations of methane injections driving specific deep-time global warming events.

Code availability. The codes for the basic DCESS model and new version 1.2 with methane implementation are available at <http://www.dcess.dk/>.

Author contributions. GS designed the work, wrote the original draft and led the development of model extensions and code, to which EFV, RR, SO and JOPP contributed. EFV carried out the model simulations. All authors discussed model concepts and results and contributed to the final manuscript.

Competing interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements. Some of this work was carried out at the Center for Advanced Studies in Arid Zones (CEAZA), La Serena, Chile. This research was supported by FONDECYT (Chile) grant 1150913 and Chilean ICM grant NC120066.

Edited by: Fiona O'Connor

Reviewed by: David Archer and one anonymous referee

References

- Anderson, L. A.: On the hydrogen and oxygen content of marine phytoplankton, *Deep-Sea Res.*, 42, 1675–1680, 1995.
- Arnes, I., Fristad, K., Planke, S., and Svensen, H.: The impact of host-rock composition on devolatilization of sedimentary rocks during contact metamorphism around mafic sheet intrusions, *Geochem. Geophys. Geosy.*, 12, Q10019, <https://doi.org/10.1029/2011GC003636>, 2011.
- Bemis, B., Spero, H., Bijma, J., and Lea, D.: Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera: experimental results and revised paleotemperature equations, *Paleoceanography*, 13, 150–160, 1998.
- Berner, R. A.: Examination of hypotheses for the Permo–Triassic boundary extinction by carbon cycle modeling, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 99, 4172–4177, 2002.
- Bridgman, S. D., Megonigal, J. P., Keller, J. K., Bliss, N. B., and Trettin, C.: The carbon balance of North American wetlands, *Wetlands*, 26, 889–916, 2006.
- Budyko, M. I.: The effect of solar radiation variations on the climate of the earth, *Tellus*, 21, 611–619, 1969.
- Buffett, B. and Archer, D. E.: Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in environmental conditions, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 227, 185–199, 2004.
- Byrne, B. and Goldblatt, C.: Radiative forcing at high concentrations of well-mixed greenhouse gases, *Geophys. Res. Lett.*, 41, 152–160, 2014a.
- Byrne, B. and Goldblatt, C.: Radiative forcings for 28 potential Archean greenhouse gases, *Clim. Past*, 10, 1779–1801, <https://doi.org/10.5194/cp-10-1779-2014>, 2014b.
- Cui, Y., Kump, L. R., Ridgwell, A. J., Charles, A. J., Junium, C. K., Diefendorf, A. F., Freeman, K. H., Urban, N. M., and Harding, I. C.: Slow release of fossil carbon during the Palaeocene–Eocene Thermal Maximum, *Nat. Geosci.*, 4, 481–485, 2011.
- Cui, M., Ma, A., Qi, H., Zhuang, X., and Zhuang, G.: Anaerobic oxidation of methane: an “active” microbial process, *MicrobiologyOpen*, 4, 1–11, 2015.
- Dickson, A. G.: An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data, *Deep-Sea Res. Pt. A*, 28, 609–623, 1981.
- Dickens, G. R., Oneil, J. R., Rea, D. K., and Owen, R. M.: Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon-isotope excursion at the end of the Paleocene, *Paleoceanography*, 10, 965–971, 1995.
- Dickens, G. R., Castillo, M. M., and Walker, J.: A blast of gas in the latest Paleocene: simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate, *Geology*, 25, 259–262, 1997.
- Eby, M., Weaver, A. J., Alexander, K., Zickfeld, K., Abe-Ouchi, A., Cimadoribus, A. A., Crespin, E., Drijfhout, S. S., Edwards, N. R., Eliseev, A. V., Feulner, G., Fichet, T., Forest, C. E., Goosse, H., Holden, P. B., Joos, F., Kawamiya, M., Kicklighter, D., Kienert, H., Matsumoto, K., Mokhov, I. I., Monier, E., Olsen, S. M., Pedersen, J. O. P., Perrette, M., Philippon-Berthier, G., Ridgwell, A., Schlosser, A., Schneider von Deimling, T., Shaffer, G., Smith, R. S., Spahni, R., Sokolov, A. P., Steinacher, M., Tachiiri, K., Tokos, K., Yoshimori, M., Zeng, N., and Zhao, F.: Historical and idealized climate model experiments: an intercomparison of Earth system models of intermediate complexity, *Clim. Past*, 9, 1111–1140, <https://doi.org/10.5194/cp-9-1111-2013>, 2013.
- Freing, A., Wallace, D. W. R., and Bange, H. W.: Global oceanic production of nitrous oxide, *Philos. T. Roy. Soc. B*, 367, 1245–1255, 2012.
- Frieling, J., Svensen, H. H., Planke, S., Cramwinckel, M. J., Seines, H., and Sluijs, A.: Thermogenic release as a cause for the long duration of the PETM, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 113, 12059–12064, 2016.
- Gröger, M. and Milolajewicz, U.: Note on the CO₂ air–sea gas exchange at high temperatures, *Ocean Model.*, 39, 284–290, 2011.
- Gu, G., Dickens, G. R., Bhatnagar, G., Colwell, F. S., Hirasaki, G. J., and Chapman, W. G.: Abundant Early Palaeogene marine gas hydrates despite warm deep-ocean temperatures, *Nat. Geosci.*, 4, 848–851, 2011.
- Haroon, M. F., Hu, S., Shi, Y., Imelfort, M., Keller, J., Hugenholz, P., Yuan, Z., and Tyson, G. W.: Anaerobic oxidation of methane coupled to nitrate reduction in a novel archaeal lineage, *Nature*, 500, 567–570, 2013.
- Hesselbo, S. P., Grocke, D. R., Jenkyns, H. C., Bjerrum, C. J., Farinond, P., Morgans Bell, H. S., and Green, O. R.: Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event, *Nature*, 406, 392–395, 2000.
- IPCC: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2013.
- Isaksen, I. S. A., Gauss, M., Myhre, G., Walter Anthony, K. M., and Ruppel, C.: Strong atmospheric chemistry feedback to climate warming from Arctic methane emissions, *Global Biogeochem. Cy.*, 25, 185–199, 2011.
- Jähne, B., Heinz, G., and King, D. B.: Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 92, 10767–10776, 1987.

- Jahren, A. H. and Schubert, B. A.: Reconciliation of marine and terrestrial carbon isotope excursions based on changing atmospheric CO₂ levels, *Nat. Commun.*, 4, 1653–1656, 2013.
- Jenkyns, H. C.: Evidence for rapid climate change in the Mesozoic–Palaeogene greenhouse world, *Philos. T. Roy. Soc. A*, 361, 1885–1916, 2003.
- Joos, F., Roth, R., Fuglestedt, J. S., Peters, G. P., Enting, I. G., von Bloh, W., Brovkin, V., Burke, E. J., Eby, M., Edwards, N. R., Friedrich, T., Frölicher, T. L., Halloran, P. R., Holden, P. B., Jones, C., Kleinen, T., Mackenzie, F. T., Matsumoto, K., Meinshausen, M., Plattner, G.-K., Reisinger, A., Segsneider, J., Shaffer, G., Steinacher, M., Strassmann, K., Tanaka, K., Timmermann, A., and Weaver, A. J.: Carbon dioxide and climate impulse response functions for the computation of greenhouse gas metrics: a multi-model analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2793–2825, <https://doi.org/10.5194/acp-13-2793-2013>, 2013.
- Kemp, D. B., Coe, A. L., Cohen, A. S., and Schwark, L.: Astronomical pacing of methane release in the Early Jurassic period, *Nature*, 437, 396–399, 2005.
- Kessler, J. D., Valentine, D. L., Redmond, M. C., Du, M., Chan, E. W., Mendes, S. D., Quiroz, E. W., Villanueva, C. J., Shusta, S. S., Werra, L. M., Yvon-Lewis, S. A., and Weber, T. C.: A persistent oxygen anomaly reveals the fate of spilled methane in the deep Gulf of Mexico, *Science*, 331, 312–315, 2011.
- Kurtz, A. C., Kump, L. R., Arthur, M. A., Zechos, J. C., and Paytan, A.: Early Cenozoic decoupling of the global carbon and sulfur cycles, *Paleoceanography*, 18, 1090, <https://doi.org/10.1029/2003PA000908>, 2003.
- Kuypers, M. M., Sliemers, A. O., Lavik, G., Schmid, M., Jørgensen, B. B., Kuenen, J. G., Sinninghe, J. S., Strous, M., and Jetten, M. S.: Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea, *Nature*, 422, 608–611, 2003.
- Lam, P. and Kuypers, M. M.: Microbial nitrogen cycling process in oxygen minimum zones, *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 3, 317–345, 2011.
- Lamarque, J.-F., Kiehl, J. T., Shields, C. A., Boville, B. A., and Kinnison, D. E.: Modeling the response to changes in tropospheric methane concentration: application to the Permian-Triassic boundary, *Paleoceanography*, 21, PA3006, <https://doi.org/10.1029/2006PA001276>, 2006.
- Leon-Rodríguez, L. and Dickens, G. R.: Constraints on ocean acidification associated with rapid and massive carbon injections: the early Paleogene record at ocean drilling program site 1215, equatorial Pacific Ocean, *Palaeogeog. Palaeoclim. Palaeoecol.*, 298, 409–420, 2010.
- McElwain, J. C., Wade-Murphy, J., and Hesselbo, S. P.: Changes in carbon dioxide during an oceanic anoxic event linked to intrusion into Gondwana coals, *Nature*, 435, 479–482, 2005.
- McGinnis, D. F., Greinert, J., Artemov, Y., Beaubien, S. E., and Wüest, A.: Fate of rising methane bubbles in stratified waters: how much methane reaches the atmosphere?, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 111, C09007, <https://doi.org/10.1029/2005JC003183>, 2006.
- McInerney, F. A. and Wing, S. L.: The Paleocene-Eocene Thermal Maximum: a perturbation of carbon cycle, climate, and biosphere with implications for the future, *Annu. Rev. Earth Pl. Sc.*, 39, 489–516, 2011.
- Morse, J. W., Millero, F. J., Cornwell, J. C., and Rickard, D.: The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters, *Earth-Sci. Rev.*, 24, 1–42, 1987.
- Myhre, G., Highwood, E. J., Shine, K. P., and Stordal, F.: New estimates of radiative forcing due to well mixed greenhouse gases, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2715–2718, 1998.
- Penman, D. E., Kirtland Turner, S., Sexton, P. F., Norris, R. D., Dickson, A. J., Boulila, S., Ridgwell, A., Zeebe, R. E., Zechos, J. C., Cameron, A., Westerhold, T., and Röhl, U.: An abyssal carbonate compensation depth overshoot in the aftermath of the Palaeocene–Eocene Thermal Maximum, *Nat. Geosci.*, 9, 575–580, 2016.
- Raghoebarsing, A. A., Pol, A., van de Pas-Schoonen, K. T., Smolders, A. J., Ettwig, K. F., Rijpstra, W. I., Schouten, S., Damsté, J. S., Op den Camp, H. J., Jetten, M. S., and Strous, M.: A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification, *Nature*, 440, 918–921, 2006.
- Reeburgh, W. S.: Oceanic methane biogeochemistry, *Chem. Rev.*, 107, 486–513, 2007.
- Rehder, G., Keir, R. S., Suess, E., and Rhein, M.: Methane in the northern Atlantic controlled by microbial oxidation and atmospheric history, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 587–590, 1999.
- Retallack, G. J. and Jahren, A. H.: Methane release from igneous intrusion of coal during Late Permian Extinction events, *J. Geol.*, 116, 1–20, 2008.
- Ruhl, M., Bonis, N. R., Reichart, G.-J., Damsté, J. S. S., and Kürschner, W. M.: Atmospheric carbon injection linked to End-Triassic Mass Extinction, *Science*, 333, 430–434, 2011.
- Schmidt, G. A. and Shindell, D. T.: Atmospheric composition, radiative forcing, and climate change as a consequence of a massive methane release from gas hydrates, *Paleoceanography*, 18, 1004, <https://doi.org/10.1029/2002PA000757>, 2003.
- Shaffer, G.: A model of biogeochemical cycling of phosphorus, nitrogen, oxygen, and sulphur in the ocean: one step toward a global climate model, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 94, 1979–2004, 1989.
- Shaffer, G.: Long time management of fossil fuel resources to limit global warming and avoid ice age onsets, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L03704, <https://doi.org/10.1029/2008GL036294>, 2009.
- Shaffer, G.: Long-term effectiveness and consequences of carbon dioxide sequestration, *Nat. Geosci.*, 3, 464–467, 2010.
- Shaffer, G., Malskær Olsen, S., and Pepke Pedersen, J. O.: Presentation, calibration and validation of the low-order, DCESS Earth System Model (Version 1), *Geosci. Model Dev.*, 1, 17–51, <https://doi.org/10.5194/gmd-1-17-2008>, 2008.
- Shaffer, G., Olsen, S. M., and Pedersen, J. O. P.: Long-term ocean oxygen depletion in response to carbon dioxide emissions from fossil fuels, *Nat. Geosci.*, 2, 105–109, 2009.
- Shaffer, G., Huber, M., Rondanelli, R., and Pepke Pedersen, J. O.: Deep time evidence for climate sensitivity increase with warming, *Geophys. Res. Lett.*, 43, 6538–6545, 2016.
- Shen, S.-Z., Crowley, J. L., Wang, Y., Bowring, S. A., Erwin, D. H., Sadler, P. M., Cao, C.-Q., Rothman, D. H., Henderson, C. M., Ramezani, J., Zhang, H., Shen, Y., Wang, X.-D., Wang, W., Mu, L., Li, W.-Z., Tang, Y.-G., Liu, X.-L., Liu, L.-J., Zeng, Y., Jiang, Y.-F., and Jin, Y.-G.: Calibrating the End-Permian Mass Extinction, *Science*, 334, 1367–1372, 2011.

- Spero, H. J., Bijma, J., Lea, D. W., and Bemis, B. E.: Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes, *Nature*, 390, 497–500, 1997.
- Svensen, H., Planke, S., Malthes-Sorensen, A., Jamtveit, B., Myklebust, R., Rasmussen Eidem, T., and Rey, S. S.: Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming, *Nature*, 429, 542–545, 2004.
- Svensen, H., Planke, S., Chevallier, L., Malthes-Sorensen, A., Corfu, F., and Jamtveit, B.: Hydrothermal venting of greenhouse gases triggering Early Jurassic global warming, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 256, 554–566, 2007.
- Treude, T., Krüger, M., Boetius, A., and Jørgensen, B. B.: Environmental control on anaerobic oxidation of methane in the gassy sediments of Eckernförde Bay (German Baltic), *Limnol. Oceanogr.*, 50, 1771–1786, 2005.
- Wanninkhof, R.: Relationship between wind speed and gas exchange over the Ocean, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 97, 7373–7382, 1992.
- Ward, B. B., Devol, A. H., Rich, J. J., Chang, B. X., Bulow, S. E., Naik, H., Pratihary, A., and Jayakumar, A.: Denitrification as the dominant nitrogen loss process in the Arabian Sea, *Nature*, 461, 78–81, 2009.
- Wiesenburg, D. A. and Guinasso, N. L.: Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide and hydrogen in water and sea water, *J. Chem. Eng. Data*, 24, 356–360, 1979.
- Wignall, P. B., Sun, Y., Bond, D. P. G., Izon, G., Newton, R. J., Védérine, S., Widdowson, M., Ali, J. R., Lai, X., Jiang, H., Cope, H., and Bottrell, S. H.: Volcanism, Mass Extinction, and Carbon Isotope Fluctuations in the Middle Permian of China, *Science*, 324, 1179–1182, 2009.
- Wright, J. D. and Schaller, M. F.: Evidence for a rapid release of carbon at the Paleocene-Eocene thermal maximum, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 110, 15908–15913, 2013.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., and Billups, K.: Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present, *Science*, 292, 686–693, 2001.
- Zeebe, R. E., Zachos, J. C., and Dickens, G. R.: Carbon dioxide forcing alone insufficient to explain Palaeocene–Eocene Thermal Maximum warming, *Nat. Geosci.*, 2, 1–5, 2009.
- Zehr, J. P. and Kudela, R. M.: Nitrogen cycle of the open ocean: from genes to ecosystems, *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 3, 197–225, 2011.
- Zickfeld, K., Eby, M., Weaver, A. J., Alexander, K., Cresspin, E., Edwards, N. R., Eliseev, A. V., Feulner, G., Fichefet, T., Forest, C. E., Friedlingstein, P., Goosse, H., Holden, P. B., Joos, F., Kawamiya, M., Kicklighter, D., Kienert, H., Matsumoto, K., Mokhov, I. I., Monier, E., Olsen, S. M., Pederesen, J. O. P., Perrette, M., Philippon-Berthier, G., Ridgwell, A., Schlosser, A., Deimling, T. S. V., Shaffer, G., Sokolov, A., Spahni, R., Steinacher, M., Tachiiri, K., Tokos, K. S., Yoshimori, M., Zeng, N., and Zhao, F.: Long-term climate change commitment and reversibility: an EMIC intercomparison, *J. Climate*, 26, 5782–5809, 2013.