Professur für Hydrologie

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.

Laurin Freiberg

Die Lösung von $CaCO_3$ als instationäres Phänomen?

Der Effekt von Niederschlagsintensität und Bodenstruktur auf die $CaCO_3$ Verwitterung in Böden

Referent: JProf. Dr. **Andreas Hartmann**

Korreferentin: Prof. Dr. **Friederike Lang**

Masterarbeit unter Leitung von JProf. Dr. **Andreas Hartmann**

Freiburg i. Br., Februar 2019

Vorwort

An dieser Stelle möchte ich mich bei denen bedanken, die mich bei meiner Masterarbeit unterstützt haben.

Bei Dr. Martin Maier möchte ich mich für die Unterstützung beim Versuchsdesign und für die Beantwortung von Fragen zum Prozessverständnis bedanken.

Für die Hilfe bei Fragen zur Modellierung möchte ich mich bei JProf. Dr. Andreas Hartmann bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. Thomas Laemmel und bei Gregor Koch bedanken, die mich ganz zu Beginn dieser Arbeit, bei der Vorbereitung des Versuchsaufbaus in der Werkstatt, durch technische Ratschläge unterstützt haben. Dr. Thomas Laemmel gilt mein Dank zudem für die Unterstützung bei der Probennahme.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis **IV**

Tabellenverzeichnis **V**

Abbildungsverzeichnis Anhang **V**

Zusammenfassung **VI**

Stichworte **VI**

1 Einleitung **1**
1.1 Bodenrespiration . . . 1
1.2 Karbonatlösung . . . 2
1.3 Einfluss auf den Kohlenstoffkreislauf . . . 3
1.4 Karsthydrologie . . . 4
1.5 Modellierung . . . 4

2 Problemstellung und Zielsetzung **6**
2.1 Wissenslücke . . . 6
2.1.1 Prozessverständnis . . . 6
2.1.2 Modellierung . . . 6
2.2 Hypothese . . . 6
2.3 Zielsetzung . . . 6

3 Methoden und Vorgehensweise **7**
3.1 Untersuchungsgebiet . . . 7
3.2 Probenahme . . . 7
3.3 Messvorrichtung . . . 8
3.3.1 Beregnung . . . 9
3.3.2 CO_2-Messung . . . 9
3.3.3 Bodenfeuchte-Messung . . . 10
3.3.4 Calcium-Messung . . . 11
3.3.5 Sickerrate-Messung . . . 11
3.4 Datenauswertung . . . 12
3.5 Modellierung . . . 12
3.5.1 Ungesättigter Wasserfluss . . . 13
3.5.2 CO_2-Produktion und Transport . . . 14
3.5.3 Ca^{2+}-Lösung und Transport . . . 14
3.5.4 Zeitliche und räumliche Diskretisierung . . . 15
3.5.5 Randbedingungen . . . 16
3.5.6 Parametrisierung . . . 16

3.5.7 Parameteroptimierung . . . 19
3.5.8 Sensitivitätsanalyse . . . 21
3.5.9 Prozessebene . . . 23

4 Ergebnisse **24**
4.1 Messungen . . . 24
4.1.1 Sickerrate & Bodenfeuchte . . . 24
4.1.2 CO_2-Konzentration . . . 26
4.1.3 Calcium . . . 28
4.2 Modellierung . . . 30
4.2.1 Sickerrate & Bodenfeuchte . . . 30
4.2.2 CO_2-Konzentration . . . 33
4.2.3 Calcium . . . 36
4.2.4 Parameteroptimierung . . . 37
4.2.5 Sensitivitätsanalyse . . . 39
4.2.6 Prozessebene . . . 43

5 Diskussion **45**
5.1 Messunsicherheit . . . 45
5.1.1 Sickerrate & Bodenfeuchte . . . 45
5.1.2 CO_2-Konzentration . . . 46
5.1.3 Calcium . . . 46
5.2 Prozesse . . . 47
5.2.1 CO_2-Konzentration . . . 47
5.2.2 Calcium . . . 48
5.3 Modellierung . . . 51
5.3.1 Abbildung der Prozesse . . . 51
5.3.2 Parametrisierung . . . 52
5.3.3 Sensitivitätsanalyse . . . 53

6 Schlussfolgerung **55**

Literaturverzeichnis **57**

Anhang **61**
Abkürzungsverzeichnis . . . 61
Abbildungen im Anhang . . . 62
R-Code Monte-Carlo Funktion . . . 66

Ehrenwörtliche Erklärung **74**

Abbildungsverzeichnis

1 Darstellung der Reaktion des CO_2-Haushalts im Boden auf Niederschlag 2
2 Probenahmepunkt 7
3 Probenahme 8
4 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus 8
5 Beregnungsanlage 10
6 CO_2-Messaufbau 10
7 Leitfähigkeits-Messkammer 12
8 Messung der Sickerrate 12
9 Respirationsmessung 18
10 Übersichtsplot aller Variablen der ungestörten Probe 25
11 Übersichtsplot aller Variablen der gestörten Probe 25
12 CO_2-Tiefenprofil 26
13 CO_2-Ganglinien der ungestörten Probe 27
14 CO_2-Ganglinien der gestörten Probe 27
15 Ca^{2+}_{conc}-Ganglinie für die ungestörte Probe 29
16 Ca^{2+}_{conc}-Ganglinie für die gestörte Probe 29
17 Ca^{2+}-Tiefenprofil in Abhängigkeit von der Beregnungsintensität 30
18 Gemessene und modellierte Ganglinie von θ für den ungestörten Boden 31
19 Gemessene und modellierte Ganglinie von θ für den gestörten Boden 32
20 Gemessene und modellierte q-Ganglinie für den ungestörten Boden 32
21 Gemessene und modellierte CO_2-Konzentrationen der ungestörten Probe 34
22 Gemessene und modellierte CO_2-Konzentrationen der gestörten Probe 35
23 Gemessene und modellierte Ca^{2+}_{conc} der ungestörten Probe 36
24 Anpassung der Retentionsfunktion 37
25 Elementary Effekts Plot bei Verwendung des RMSE für CO_2. 40
26 Elementary Effekts Plot bei Verwendung des kombinierten $RMSE_{norm}$ 41
27 Dottyplots des MC-Laufs “fit CO2 free ranges” für die ungestörte Probe 42
28 Dottyplots des MC-Laufs “fit CO2 realistic ranges” für die ungestörte Probe . . . 42
29 Modellierte Ganglinie der CO_2-Produktion und des CO_2-Flusses 43

Tabellenverzeichnis

1 Van Genuchten Parameter 13
2 Realistische Wertebereiche der Modellparameter 18
3 Hauptionenzusammensetzung des Beregnungswassers 19
4 Stichprobenwahl beim "radial-based design" 22
5 Vergleich der RMSE$_{norm}$-Werte für die unterschiedlichen Messgrößen 36
6 Beste Parametersätze der MC-Läufe für die ungestörte Probe 38
7 Beste Parametersätze der MC-Läufe für die gestörte Probe 39
8 $\overline{CO_2}$, $\overline{CO_{2q}}$ und $\overline{Ca^{2+}_{conc}}$ in Abhängigkeit von der Niederschlagsintensität 44

Abbildungsverzeichnis Anhang

1 Gesamter Messzeitraum aller Variablen der ungestörten Probe 62
2 Gesamter Messzeitraum aller Variablen der gestörten Probe 63
3 Gemessene und modellierte Ganglinie von q für den gestörten Boden 64
4 Elementary Effekts Plot für die gestörte Probe. 64
5 Dottyplots des MC-Laufs "free ranges" für die gestörte Probe 65
6 Dottyplots des MC-Laufs "realistic ranges" für die gestörte Probe 65

Zusammenfassung

Die Verwitterung von Karbonatgestein ist ein wichtiger Prozess im Kohlenstoffkreislauf. Die Löslichkeit von Kalk wird dabei maßgeblich vom CO_2-Partialdruck gesteuert. Aufgrund der durch die Respiration erhöhten CO_2-Gehalte in der Bodenluft findet ein Großteil der Kalkverwitterung in Böden statt.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Niederschlagsintensität auf die Kalkverwitterung durch Beregnungsversuche im Labor untersucht. Dazu wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, mit dem sowohl die CO_2-Konzentration, die Bodenfeuchte, als auch die Ca^{2+}-Konzentration in mehreren Tiefenstufen zeitlich hoch aufgelöst gemessen werden konnte. Für die Messungen wurde eine ungestörte Probe eines gut strukturierten Bodens sowie eine gesiebte Probe desselben Bodens verwendet. Durch den Vergleich der gestörten und der ungestörten Probe sollte der Einfluss der Bodenstruktur auf die Kalklösung untersucht werden. Die beiden Proben wurden jeweils mit unterschiedlichen Intensitäten beregnet.

Bei den Versuchen zeigte sich nach der Beregnung ein deutlicher Peak im CO_2-Gehalt der Bodenluft. Dieser Peak wurde auf den durch die hohe Bodenfeuchte verringerten Gasaustausch mit der Atmosphäre zurückgeführt. Während der Beregnung zeigte sich vor allem bei der gestörten Probe ein kurzzeitiges Absinken der CO_2-Konzentration. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass beim Infiltrieren des Beregnungswassers CO_2 in Lösung geht und damit der Bodenluft entzogen wird.

Die Dynamik der Ca^{2+}-Konzentration im Auslauf zeigte bei der ungestörten Probe eine deutlich Abhängigkeit von der Beregnungsintensität. Dabei sank die Menge an gelöstem Calcium mit steigender Intensität. Dies wurde zum einen dadurch erklärt, dass sich bei den hohen Intensitäten kein Lösungsgleichgewicht zwischen Calcit und Bodenlösung einstellen konnte. Zum anderen wurde eine zeitliche Entkoppelung zwischen dem CO_2-Peak und dem Zeitpunkt der höchsten Sickerrate festgestellt.

Um zu testen inwieweit der Einfluss der Niederschlagsintensität durch Bodenwasserhaushaltsmodelle abgebildet werden kann, wurde versucht die Messungen mit Hydrus 1D zu simulieren. Um das Modell zu kalibrieren wurde eine R-Funktion entwickelt, mit der eine Monte-Carlo-Simulation für Hydrus durchgeführt werden kann. Für die Sensitivitätsanalyse wurde das Elementary Effects-Verfahren angewandt.

Mit dem Modell ließ sich die gemessene Dynamik zwar abbilden, besonders in den oberen Tiefenstufen wichen die Modellergebnisse jedoch stark von den Messungen ab. Es ließen sich außerdem bessere Ergebnisse erzielen, wenn einige Parameter unrealistische Werte einnahmen. Die unteren Tiefenstufen ließen sich beim gestörten Boden deutlich besser abbilden als beim ungestörten. Vermutlich liegt das daran, dass die Bodenstruktur der ungestörten Probe im Modell nicht abgebildet werden kann.

Stichworte

Bodenstruktur Karbonatverwitterung Gastransport Niederschlagsintensität Respiration

1 Einleitung

Die Karbonatverwitterung ist ein wichtiger Prozess im globalen Kohlenstoffkreislauf, bei dem ein Austausch von anorganischem Kohlenstoff zwischen Fest-, Flüssig-, und Gasphase durch die Lösung von Karbonatgestein stattfindet. Kalkböden sind dabei eine wichtige Schnittstelle zwischen der Atmosphäre, der Hydrosphäre und der Lithosphäre. In ihnen findet ein Großteil der Karbonatverwitterung statt (Jin et al., 2009). Die Verwitterungsraten hängen von einer Vielzahl von Umweltfaktoren ab. Maßgeblich gesteuert wird die Verwitterung durch pH-Wert, CO_2-Partialdruck (Appelo & Postma, 2004), Temperatur und Grundwasserneubildungsrate (Romero-Mujalli et al., 2018).

Jahreszyklen in Temperatur, Niederschlag sowie CO_2-Produktion sind demnach entscheidend für die zeitliche Dynamik der Karbonatverwitterungsraten. Änderungen der Lösungsraten finden jedoch auch in Zeitskalen von wenigen Stunden statt (Romero-Mujalli et al., 2018).

1.1 Bodenrespiration

Aufgrund des mikrobiellen Abbaus von organischer Substanz im Boden und durch die Wurzelatmung wird im Boden Sauerstoff verbraucht und CO_2 produziert. Da der Austausch zwischen Atmosphäre und Bodenluft vorwiegend über Diffusion und damit recht langsam stattfindet, finden sich in der Bodenluft deutlich höhere CO_2-Konzentrationen als in der Atmosphäre (Amelung et al., 2018).

Die CO_2-Konzentration in der Bodenluft ist dabei von vielen Faktoren abhängig. Die Produktion wird unter anderem von der Temperatur und dem Wassergehalt beeinflusst. Steigende Temperaturen führen zu erhöhter biologischer Aktivität (Yiqi & Zhou, 2010). Der Wassergehalt wirkt sowohl bei sehr niedrigen als auch bei sehr hohen Werten limitierend auf die Respiration (Yiqi & Zhou, 2010). Bei geringem Wassergehalt wird die Respiration durch die eingeschränkte Wasserverfügbarkeit gehemmt, bei hohen Wassergehalten ist die Sauerstoffverfügbarkeit der limitierende Faktor. Darüber hinaus wird die Respiration auch durch den Anteil und die Beschaffenheit an organischem Substrat bestimmt.

Der CO_2-Tiefengradient, der sich in einem Bodenprofil einstellt, hängt von der Diffusivität der Bodenmatrix und der Verteilung des Substrats sowie der Durchwurzelungsdichte ab. Aufgrund des abnehmenden Austauschs mit der Atmosphäre nimmt der CO_2-Gehalt prinzipiell mit der Tiefe zu, obwohl die Produktion mit der Tiefe zumeist abnimmt (Amelung et al., 2018). Als Reaktion auf Niederschlagseregnisse steigt der CO_2-Gehalt im Boden an (Abb. 1). Dies liegt zum einen daran, dass die erhöhte Bodenfeuchte zu einer gesteigerten Respiration führt. Zum anderen wird durch die erhöhte Bodenfeuchte der Gastransport eingeschränkt, weshalb sich das produzierte CO_2 im Boden ansammelt (Maier et al., 2011).

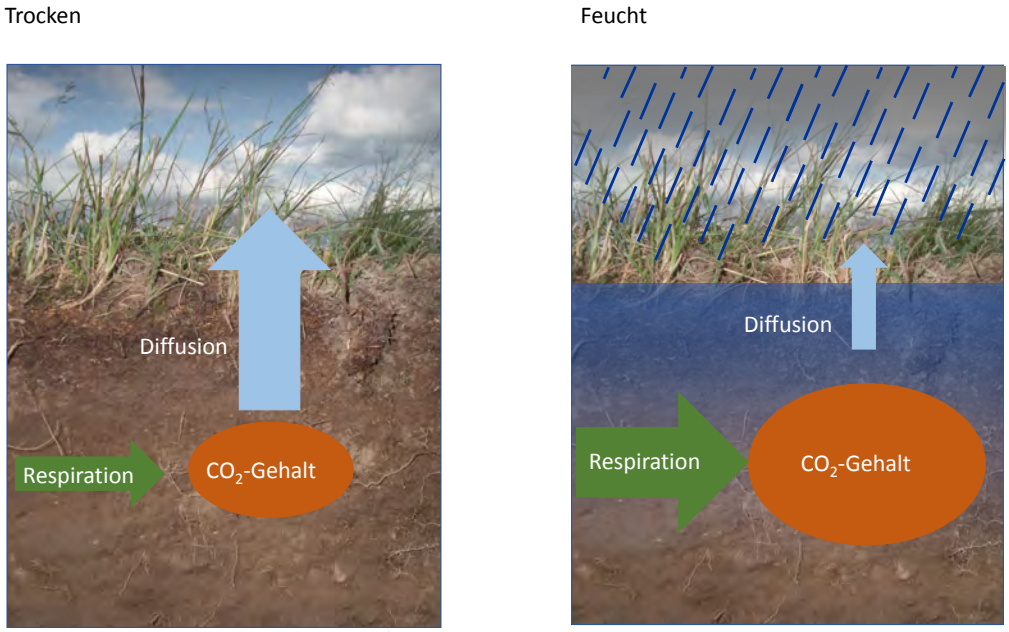


Abbildung 1 Schematische Darstellung der Reaktion des CO_2-Haushalts im Boden auf ein Niederschlagseregnis (angelehnt an eine Darstellung aus Maier et al. (2011)).

1.2 Karbonatlösung

Karbonatgesteine sind in geologischen Zeitskalen verhältnismäßig gut löslich, im Vergleich zu Silikatgesteinen führt die deutlich höhere Löslichkeit von Karbonaten zu 10^2- bis 10^8-mal höheren Verwitterungsraten (Liu et al., 2011). Aufgrund der schnellen Lösungskinetik können sich bei der Karbonatverwitterung im Boden Lösungsgleichgewichte einstellen (Romero-Mujalli et al., 2018). Allerdings löst sich Karbonatgestein langsam genug, dass es im Gegensatz zu anderen Salzen auch in humiden Klimaten großflächig als anstehendes Gestein auftritt und damit von bodenkundlicher Relevanz ist. Die häufigsten Formen von Karbonatgestein sind Calcit ($CaCO_3$) und Dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) (Martin, 2017).

Die Löslichkeit von Karbonatgestein wird maßgeblich durch den pH-Wert gesteuert. Unter natürlichen Bedingungen wird die Karbonatverwitterung in Abwesenheit von stärkeren Säuren vorwiegend durch den Kohlensäuregehalt (H_2CO_3) bestimmt. Mit zunehmendem Kohlensäuregehalt steigt die Löslichkeit von $CaCO_3$ gemäß Gleichung (1) & (2) (Martin, 2017).

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2HCO_3^- \tag{1}$$

oder

$$H^+ + CaCO_3 \rightleftarrows CaHCO_3^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + HCO_3^- \tag{2}$$

Bei der Lösung von gasförmigem CO_2 ($CO_{2(g)}$) im Wasser bildet sich Kohlensäure (Gleichung (3))(Martin, 2017). Der Kohlensäuregehalt des Bodenwassers ist abhängig von der Temperatur sowie vom CO_2-Partialdruck (p_{CO_2}). Mit steigenden Temperaturen sinkt die

Löslichkeit von H_2CO_3. Bei konstanter Temperatur verhält sich H_2CO_3 proportional zu p_{CO_2} und lässt sich durch die temperaturabhängige Henry-Konstante (K_H) wie folgt beschreiben: $H_2CO_3 = K_H \cdot p_{CO_2}$ (Robbins, 1985). Der Wert von K_H für eine gegebene Temperatur lässt sich über empirische Funktionen wie beispielsweise aus Carroll et al. (1991) ermitteln.

Abhängig vom pH-Wert bildet die Kohlensäure im Wasser zwei Dissoziationsstufen aus: Das Hydrogencarbonat-Anion (HCO_3^-) und das Carbonat-Anion (CO_3^{2-}) (Gleichung (4)) (Martin, 2017). Dabei verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigendem pH-Wert immer mehr in Richtung CO_3^{2-}. Die Säure gibt also immer mehr H^+-Ionen ab je weniger H^+-Ionen gelöst sind (Robbins, 1985). Aufgrund der Verschiebung von H_2CO_3 zu den dissoziierten Spezies kann beim Anstieg des pH-Wertes erneut $CO_{2(g)}$ in Lösung gehen. Die absolute CO_2-Löslichkeit als Summe der gelösten Carbonatspezies steigt also mit steigendem pH-Wert.

$$H_2O + CO_{2(g)} \rightleftarrows H_2CO_3 \tag{3}$$

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-} \tag{4}$$

Da bei der Verwitterung von Karbonatgestein H^+-Ionen gebunden werden, wirkt die Karbonatlösung als pH-Puffer. Durch die pH-Pufferwirkung des Karbonats steigt die absolute CO_2-Löslichkeit des Wassers bei der Karbonatverwitterung. Der Prozess wirkt also als Kohlenstoffsenke (Martin, 2017). In Anwesenheit stärkerer Säuren wie beispielsweise Schwefel oder Salpetersäure wirkt die Karbonatverwitterung allerdings als CO_2-Quelle, da für die Lösung kein H_2CO_3 verbraucht wird und das frei werdende Hydrogencarbonat bei niedrigen pH-Werten direkt entgast (Martin, 2017).

Aufgrund des erhöhten CO_2-Gehalts in der Bodenluft und weil das infiltrierende Regenwasser noch nicht im Gleichgewicht mit der Mineralphase ist, sind Böden die Zone der aktivsten Verwitterung (Bourdon et al., 2009).

1.3 Einfluss auf den Kohlenstoffkreislauf

Karbonatgestein stellt global das größte Kohlenstoffreservoir dar. In ihm sind um vier Größenordungen mehr Kohlenstoff gespeichert als in den Ozeanen (Martin, 2017). Die Atmosphäre enthält dagegen nur ein Fünfzigstel des ozeanischen C-Reservoirs (Falkowski et al., 2000). Die meisten Karbonatgesteine sind marine Sedimentgesteine, die zumeist durch biologische Ausfälllung gebildet werden (Ahnert, 2015). So wird beispielsweise durch die Photoynthese CO_2 verbraucht, was zu verminderter Löslichkeit und damit zum Ausfallen von Calcit führt.

Da bei der Lösungsverwitterung von Karbonatgestein der pH-Wert gepuffert wird, kann mehr atmosphärisches CO_2 in Lösung gehen. Beim Ausfallen des Cabonats entgast das zusätzlich gelöste CO_2 allerdings wieder. Durch den Prozess wird der Atmosphäre also nur temporär CO_2 entzogen. In Zeitskalen kürzer als 10^5 Jahre, was ungefähr der Durchmischungszeit der Ozeane entspricht, wirkt die Karbonatverwitterung jedoch als CO_2-Senke. Schätzungen zufolge macht die Karbonatverwitterung in kurzen Zeitskalen 34% bis 50% des globalen CO_2-Verbrauch aus (Romero-Mujalli et al., 2018). Laut Liu et al. (2011) könnte

die Karbonatverwitterung jedoch aufgrund von biologischer Kalkfällung in Gewässern auch längerfristig als CO_2-Senke wirken. Aufgrund der größeren Mengen an gelöstem CO_2 in kalkhaltigen Gewässern wird eine erhöhte biologische Primärproduktion ermöglicht. Durch den CO_2 Verbrauch bei der Photoynthese fällt Karbonat aus. Das zusätzlich gelöste CO_2 entgast hierbei jedoch nicht unbedingt, sondern wird in der organischen Substanz gebunden und kann teilweise langfristig abgelagert werden (Lerman & Mackenzie, 2005).

Da bei der Kalklösung durch die Säuren von Stickstoff und Schwefel CO_2 nicht gebunden, sondern frei wird, kann die Karbonatverwitterung unter unterschiedlichen Bedingungen sowohl als CO_2-Senke als auch als Quelle wirken (Martin, 2017). Durch erhöhte anthropogene Emissionen von reaktiven Stickstoff- und Schwefelverbindungen könnte die CO_2-Bilanz des Prozesses demnach beeinflusst werden.

Der Einfluss steigender Konzentrationen von atmosphärischem CO_2 auf die Interaktion zwischen Lithosphäre, Hydrosphäre und Atmosphäre ist nicht eindeutig abzusehen. Der große Kohlenstoffspeicher in der Lithosphäre könnte im Zuge des Klimawandels sowohl ein verstärkendes als auch ein abschwächendes Feedback auf den atmosphärischen Speicher haben (Jin et al., 2009).

1.4 Karsthydrologie

Aufgrund der beschriebenen Lösungsprozesse bildet sich unter Böden im Karst ein System von Rissen und Spalten. Dieser Bereich wird die Subkutane Zone genannt. Die Subkutane Zone im Karst hat einen wichtigen Einfluss auf das Retentionsverhalten von Karstsystemen und damit auf seine hydrologischen Eigenschaften (Williams, 1983). Die Verwitterungsraten im Boden sind zwar bis zu hundertmal so hoch wie im anstehenden Gestein (Bourdon et al., 2009), wie anhand von Karstsystemen deutlich hervorgeht, findet aber auch dort Verwitterung statt. Die Anteile des gelösten Karbonats aus der Verwitterung im Boden und der Verwitterung im Aquifer lassen sich anhand von Gewässerproben jedoch nur schwer auseinanderhalten (Bourdon et al., 2009). Da die Mineralisierung des Sickerwassers entscheidend für die Karbonatverwitterung in der Subkutanen Zone ist, ist ein verbessertes Verständnis der Lösungsdynamik in Böden auch für die Karsthydrologie von Bedeutung.

1.5 Modellierung

Aufgrund des hohen Stellenwertes der Kalkverwitterung im Kohlenstoffkreislauf sowie für die Karsthydrologie besteht ein großes Interesse daran, den Prozess in Modellen simulieren zu können. Dafür stehen bereits eine Vielzahl von Modellierungsansätzen zur Verfügung. Diese reichen von komplexen Bodenwasserhaushaltsmodellen, in denen die Prozesse physikalisch implementiert sind (Šimůnek & Suarez, 1993), bis hin zu stark vereinfachten globalen Modellen (Hartmann et al., 2009).

Ein weiteres wissenschaftliches Feld, für das ein verbessertes Prozessverständnis der Karbonatverwitterung in Böden eine große Bedeutung haben könnte, ist die Paläoklima-Rekonstruktion anhand von Stalagmiten in Karsthöhlen. Stalagmiten stellen eines der größten Paläoklima-Archive dar, da in ihnen eine Vielzahl geochemischer Proxys über lange Zeiträu-

me chronologisch abgelagert werden (Sherwin & Baldini, 2011). In diversen Fallstudien wurde bereits der Einfluss des p_{CO_2} der Höhlenluft auf die Wachstumsraten von Stalagmiten untersucht. Dabei wurde ein Einfluss der CO_2-Konzentration im Boden auf den p_{CO_2} der Höhlenluft festgestellt (Sherwin & Baldini, 2011). Zudem hat die Mineralisierung des Sickerwassers einen großen Einfluss auf die Wachstumsrate der Stalagmiten. So fällt im Sommer trotz des höheren p_{CO_2} der Höhlenluft teils mehr Kalk aus, da das infiltrierende Wasser aufgrund der höheren Bodenrespiration mehr Kalk löst (Baldini et al., 2008). Die Karbonatlösung im Boden ist demnach ein entscheidender Faktor, um die Dynamik der Kalkablagerung auf Stalagmiten richtig interpretieren zu können.

2 Problemstellung und Zielsetzung

2.1 Wissenslücke

2.1.1 Prozessverständnis

Die Reaktionskinetik der Kalklösung als Funktion der Temperatur und des CO_2-Partialdrucks ist bereits weitreichend untersucht worden (Robbins, 1985; Plummer & Busenberg, 1982). Auch die Bodenrespiration als wichtiger Faktor für die Kalklösung ist in zahlreichen Studien erforscht worden (Yiqi & Zhou, 2010). Über den Einfluss dynamischer Faktoren wie der Niederschlagsintensität auf die Karbonatverwitterung ist bisher jedoch wenig bekannt.

2.1.2 Modellierung

Für die Modellierung von Kohlenstoffflüssen durch Verwitterung werden teils stark vereinfachte Ansätze verwendet. So wurden beispielsweise in Hartmann et al. (2009) nur Abflussdaten und Gesteinseigenschaften als Faktoren für die globale Modellierung des CO_2-Verbrauchs durch Verwitterung verwendet. Aufgrund der vielen Umweltfaktoren, welche die Karbonatverwitterung beeinflussen, ist jedoch fraglich, ob bei so starker Vereinfachung realistische Ergebnisse erzielt werden können. Vielmehr ist zu vermuten, dass ein weitreichenderes Prozessverständnis und eine höhere Modellkomplexität notwendig sind, um mit der Verwitterung einhergehende globale Kohlenstoffflüsse abschätzen und den Einfluss von sich ändernden Klimabedingungen vorhersagen zu können.

2.2 Hypothese

Die Lösung von $CaCO_3$ in Kalkböden ist kein statischer Prozess, der direkt auf die Infiltrationsrate und die mittlere CO_2-Konzentration in der Bodenluft zurückzuführen ist, sondern ein zeitlich und räumlich dynamischer Prozess, der maßgeblich von der zeitlichen Variabilität der CO_2-Konzentration der Bodenluft sowie von der Niederschlagsintensität und der Bodenstruktur abhängig ist.

2.3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, unter Laborbedingungen die für den Prozess maßgeblichen Parameter zeitlich und räumlich möglichst hoch aufgelöst zu messen, um ein besseres Prozessverständnis zu erlangen. Dabei sollen qualitative Aussagen über den Einfluss von Niederschlagsintensität und Bodenstruktur getroffen werden.

Da der fürs Labor verwendete Messaufbau unter Feldbedingungen und für großskalige Untersuchungsgebiete kaum realisierbar ist, sind Bodenwasserhaushaltsmodelle ein gutes Werkzeug, um Prozesse wie die Karbonatverwitterung zu simulieren. Anhand von HYDRUS 1D (Šimůnek et al., 2013) soll im Rahmen dieser Arbeit beispielhaft untersucht werden, ob die Dynamik des Prozesses von aktuellen Modellen abgebildet werden kann.

3 Methoden und Vorgehensweise

3.1 Untersuchungsgebiet

Die Bodenproben wurden bei der Forstmeteorologischen Messstelle Hartheim genommen. Der Standort befindet sich in einem Waldkiefernbestand (*Pinus sylvestris*) im Oberrheingraben auf 201 m ü. NN. (Abb. 2). Die Jahresmitteltemperatur beträgt 10.3 °C, der mittlere Jahresniederschlag liegt bei 642 mm (Holst et al., 2008). Der Bodentyp wurde als Haplic Regosol (calcaric, humic) angesprochen (Maier et al., 2010). Die Textur des Oberbodens (0-15 cm) ist lehmiger Schluff.

Abbildung 2 Standort der Probenahme: Waldkiefernbestand bei Hartheim.

3.2 Probenahme

Es wurden zwei Bodenproben untersucht, eine ungestörte gut strukturierte Bodenprobe und eine gestörte Probe des selben Bodens. Die ungestörte Bodenprobe wurde mit einem der Probenzylinder ausgestochen und anschließend am unteren Ende luft- und wasserdicht verschlossen (Abb. 3). Die gestörte Bodenprobe wurde mit dem Spaten ausgehoben und anschließend auf 6.3 mm gesiebt. Um die stärkere Durchwurzelung des Oberbodens beizubehalten wurden zwei Tiefenstufen (0-7 cm und 7-17 cm) separat gesiebt und anschließend in den Messzylinder gefüllt.

Abbildung 3 Ausgraben des Probenzylinders nachdem dieser in den Boden geschlagen wurde.

3.3 Messvorrichtung

Für die Beregnungsversuche wurden Probenzylinder aus PVC-Rohr von 17 cm Höhe und 15 cm Durchmesser verwendet. Die Probenzylinder wurden in vier Tiefenstufen (-2, -6, -10 & -14 cm) mit Anschlüssen für die unterschiedlichen Messinstrumente ausgestattet. In allen Tiefenstufen wurde sowohl die CO_2-Konzentration der Bodenluft (CO_2), die Ca^{2+}-Konzentration im Sickerwasser (Ca^{2+}_{conc}) als auch die Bodenfeuchte (θ) gemessen. In Abbildung 4 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

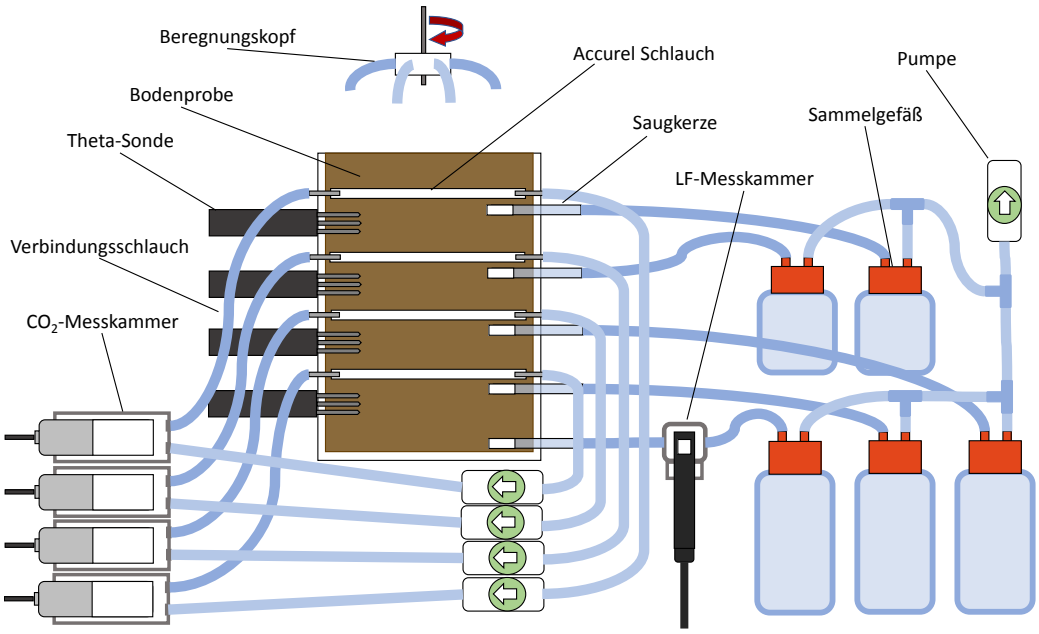


Abbildung 4 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Querschnitt durch die Bodenprobe mit den verschiedenen Messinstrumenten in der Seitenansicht.

3.3.1 Beregnung

Für die Beregnung wurde eine Peristaltikpumpe verwendet, die das Wasser in den Beregnungskopf oberhalb des Messzylinders pumpt. Der Beregnungskopf hat unterschiedlich lange Ausleitungen und wird durch einen Motor rotiert (Abb. 5). Dadurch ist eine gleichmäßige Verteilung der Beregnung bei gleichzeitig exakt dosierbarer Intensität gewährleistet.

Bei einem Vorversuch an einem mit Sand gefüllten Prototyp des Messzylinders wurde die Dimensionierung der Beregnungsexperimente getestet. Ziel war es in allen Tiefenstufen ausreichend Wasser für die Analysen zu gewinnen ohne unrealistische Beregnungsintensitäten verwenden zu müssen. Aus dem Vorversuch ergaben sich drei Beregnungsintensitäten: 1 mm h^{-1}, 6 mm h^{-1} und 17 mm h^{-1}. Dabei wurde bei jeder Intensität ungefähr die gleiche Wassermenge verwendet (ca. 900 ml). Auf die Grundfläche der Bodenprobe bezogen entspricht das 50 mm Niederschlag. Die Beregnungsdauern für die verschiedenen Intensitäten betragen demnach: 50 h bei 1 mm h^{-1}, 8h bei 6 mm h^{-1} und 3 h bei 17 mm h^{-1}.

Um den Zusammenhang zwischen Pumpstufe und Beregnungsintensität zu bestimmen, wurde beim Vorversuch die Menge gepumpten Wassers pro Minute bei unterschiedlichen Pumpstufen bestimmt. Dabei ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen Pumpstufe und Durchflussrate. Die den Pumpstufen entsprechende Durchflussrate wurde auf die Grundfläche der Bodenprobe bezogen in eine Beregnungsintensität [mm h^{-1}] umgerechnet. Um die Intensität bei den einzelnen Versuchen mit einer höheren Genauigkeit zu bestimmen, wurde nach der Beregnung die Gewichtsabnahme des Messbechers aus dem das Beregnungswasser gepumpt wurde bestimmt.

Um die Verdunstungsverluste des Beregnungswassers bei längerer Beregnungsdauer abschätzen zu können wurden mehrere Verdunstungsexperimente durchgeführt. Dazu wurde neben den Behälter des Beregnungswassers ein zweiter mit Wasser gefüllter Messbecher gestellt. Die Gewichtsabnahme des zweiten Messbechers entspricht der Verdunstung und wurde von der Beregnungsmenge abgezogen.

3.3.2 CO_2-Messung

Für die CO_2-Messung wurden Schläuche aus gasdurchlässigem hydrophobem Material (Accurel© PP V8/2HF, Membrana GmbH, Wuppertal, Germany) durch die Bodenproben geleitet (Abb. 6). Die Accurelschläuche wurden nach der Probenahme in den gefüllten Messzylinder eingebaut. Dazu wurde die Bodenprobe in den entsprechenden Tiefenstufen vorsichtig durchbohrt um die Bodenstruktur so wenig wie möglich zu beeinflussen. Anschließend wurden die Accurelschläuche durch die Probe geführt und über gasdichte Verbindungsschläuche jeweils mit einer Pumpe und einer CO_2-Messkammer verbunden. Die Anschlussstellen wurden daraufhin mit Epoxidharz abgedichtet. Durch Diffusion ist die CO_2-Konzentration in den Schläuchen mit der Bodenluft im Gleichgewicht. Während des Versuchs wurde Luft durch die Bodenprobe und die Messkammer in einem abgeschlossenen Kreislauf gepumpt. In der Messkammer wurde die CO_2-Konzentration mittels Infrarot CO_2-Sensoren bestimmt (GMP 343, diffusion model, Vaisala Oy, Helsinki, Finland). Die CO_2-Konzentration wurde mit einem Messintervall von einer Sekunde aufgenommen.

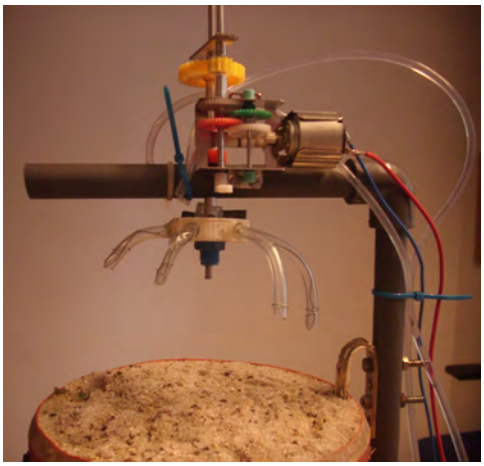


Abbildung 5 Beregnungsanlage mit rotierendem Beregnungskopf für eine gleichmäßige Verteilung des Niederschlags.

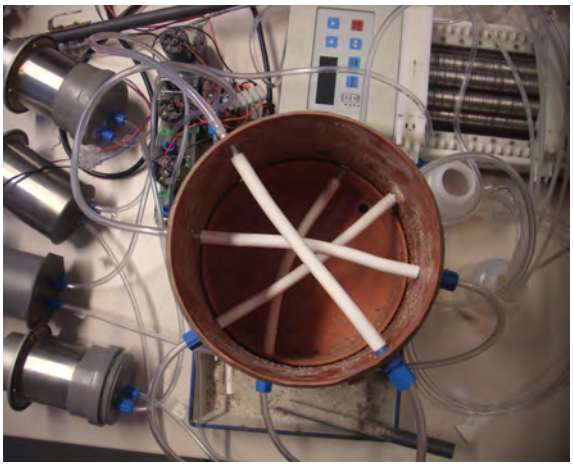


Abbildung 6 Aufbau zur Messung der CO_2-Konzentration der Bodenluft. Draufsicht auf den noch nicht befüllten Messzylinder durch den die Accurelschläuche geleitet werden. Links im Bild: die CO_2-Messkammern.

3.3.3 Bodenfeuchte-Messung

Die volumetrische Bodenfeuchte (θ) wurde mit ThetaProbe Bodenfeuchtesensoren ermittelt. θ wird dabei über die materialspezifische Dielektrizitätskonstante (ϵ) ermittelt. Da ϵ von Wasser deutlich höher ist als von Luft sowie von trockenem Boden, steigt ϵ mit zunehmendem Wassergehalt. Die Bodenfeuchtesensoren wurden durch Löcher von außen durch die Wand des Probenzylinders eingeführt und mit Silikon abgedichtet. Da dabei die Zylinderwand einen Teil des gemessenen Volumens ausmacht wird der absolute Wert von θ tendenziell unterschätzt. Dies sollte allerdings keinen Einfluss auf die zeitliche Dynamik von θ haben.

In den oberen drei Tiefenstufen wurden Sonden vom Typ ML1 eingebaut. Für die unterste Tiefenstufe wurde eine Sonde vom Typ ML2x verwendet (da keine weitere ML1-Sonde verfügbar war). Die von den Sensoren ausgegebene Spannung wurde je nach Modell über die vom Hersteller bereitgestellten Formeln in ϵ umgerechnet (Delta-T Devices Ltd., 1999). Für die ML2x Sonde lautet die Umrechnungsformel:

$$\sqrt{\epsilon} = 1.0 + 6.4V - 6.4V^2 + 4.7V^3 \tag{5}$$

Für die ML1 Sonde lautet die Formel:

$$\sqrt{\epsilon} = 1 + 6.19V - 9.72V^2 + 24.35V^3 - 30.84V^4 + 14.73V^5 \tag{6}$$

Über ϵ lässt sich θ durch Umstellen der Formel $\sqrt{\epsilon} = a_0 + a_1 \cdot \theta$ berechnen. Dabei sind a_0 und a_1 bodenspezifische Koeffizienten. Für einen Mineralboden werden vom Hersteller die Werte $a_0 = 1.6$ und $a_1 = 8.4$ vorgeschlagen; für einen organischen Boden $a_0 = 1.3$ und $a_1 = 7.8$. Es wurden sowohl die Werte für mineralischen als auch für organischen Boden getestet. Da θ bei den Werten für einen organischen Boden realistischere Werte annahm wurden diese Werte für die Umrechnungsformel eingesetzt.

Die θ-Werte wurden über einen CR10x Datenlogger (Campbell Scientific, Inc., Logan, Utah) mit einem zehn Minuten Intervall aufgenommen.

3.3.4 Calcium-Messung

Um die Ca^{2+}-Konzentration zu bestimmen wurde mittels Saugkerzen mit einem Durchmesser von 0.5 cm in den unterschiedlichen Tiefenstufen Bodenlösung entnommen und diese mittels Ionenchromatographie (IC) analysiert. Zusätzlich zu den Saugkerzen in den vier Tiefenstufen wurde am unteren Ende des Messzylinders eine Saugkerze installiert um das Sickerwasser auszuleiten. Die Saugkerzen wurden über Schläuche mit Sammelgefäßen verbunden, in denen über eine Pumpe ein konstanter Unterdruck eingestellt wurde. Um nur mobiles Bodenwasser zu entnehmen und aufgrund des relativ niedrigen Luftdurchtrittspunktes der Saugkerzen wurde ein Unterdruck nahe der Feldkapazität von etwa -120 hPa (pF-Wert 2.1) angelegt. Um den Unterdruck einstellen zu können, verfügt die Pumpe über einen Regler. Überschreitet der Druck im System den eingestellten Wert wird die Pumpe eingeschaltet bis der Wert wieder unterschritten wird. Allerdings schwankt der Unterdruck im Verlauf dieser Druck-Regulierung um etwa 10 hPa.

Nach jedem Beregnungsexperiment wurde das Sickerwasser solange in den Sammelgefäßen aufgefangen bis die Sickerrate nur noch vernachlässigbar gering war. Anschließend wurde das aufgefangene Sickerwasser jeder Saugkerze als Mischprobe im IC analysiert. Zudem wurde die elektrische Leitfähigkeit (LF) jeder Mischprobe gemessen um den Zusammenhang zwischen LF und Ca^{2+}_{conc} ermitteln zu können.

An der untersten Saugkerze wurde das entnommene Wasser außerdem durch eine Messkammer mit einer Leitfähigkeitssonde geleitet, um ein kontinuierliches Signal der LF des Sickerwassers zu erhalten (Abb. 7). Die LF wurde mit einem Multi 3420 Messgerät (WTW GmbH, 2011) und einem Messintervall von einer Minute gemessen. Die LF sollte als Proxy für Ca^{2+}_{conc} dienen, da die Ergebnisse der IC nur für die gesammelte Probe verfügbar sind nicht aber für den zeitlichen Verlauf von Ca^{2+}_{conc}.

3.3.5 Sickerrate-Messung

Um den zeitlichen Verlauf der Sickerrate (q) am unteren Auslauf zu bestimmen, wurde das Sammelgefäß auf eine Waage gestellt und mit einer Wildtierkamera alle 30 Minuten ein Foto des Displays der Waage geschossen (Abb. 8).

Die Aufnahmezeiten der Fotos konnten über die Metadaten der Bilddateien ausgelesen werden. Die Anzeige der Waage musste allerdings manuell ausgelesen werden. Um den Ausleseprozess zu erleichtern, wurde eine R-Funktion geschrieben, mit der der Bereich des Waagen-Displays aus den Fotos ausgeschnitten wurde, dadurch konnten die Werte direkt aus der Dateivorschau im Explorer abgetippt werden.

Der Wassergehalt des Sammelgefäßes wurde durch Abziehen des Startgewichts vom Endgewicht berechnet. Der Durchfluss [ml min^{-1}] wurde anschließend durch die Zunahme des Gewichts pro Zeitschritt berechnet. Um einen Drift in den Messwerten der Waage, oder Verfälschung des Gewichts durch Bewegungen der Schläuche auszuschließen, wurde vor dem

Entleeren der Sammelgefäße das Gesamtgewicht erneut ohne Deckel bestimmt. Abzüglich des Gewichts des Gefäßes entspricht es dem Wassergehalt. Der so bestimmte Wassergehalt wurde dann mit dem, aus den Fotos der Wildtierkamera bestimmten Wassergehalt, abgeglichen.

Abbildung 7 Kammer zur Messung des zeitlichen Verlaufs der Leitfähigkeit des Sickerwassers.

Abbildung 8 Wildtierkamera und Waage zur Messung der Sickerrate.

3.4 Datenauswertung

Die Datenauswertung und Visualisierung wurde in R durchgeführt (R Core Team, 2016). Die Daten der unterschiedlichen Messgeräte wurden zunächst sofern nötig auf zehn Minuten Werte aggregiert (CO_2) oder interpoliert (q). Anschließend wurden die Datensätze in einen Datensatz zusammengeführt und optisch auf Validität überprüft. Bei Auffälligkeiten wurde der Messaufbau auf Defekte untersucht. So konnte beispielsweise über auffällig niedrige CO_2-Werte in einer Tiefenstufe das Ausfallen einer Pumpe festgestellt werden.

Durch Visualisierung der unterschiedlichen Messungen und Vergleich der Reaktion auf die Beregnungsexperimente wurden die Daten qualitativ ausgewertet. Dazu wurden die Zeitreihen der unterschiedlichen Messgrößen verglichen. Außerdem wurden die Mittelwerte von CO_2 und Ca^{2+}_{conc} in Abhängigkeit von der Niederschlagsintensität auf Trends untersucht. Für eine statistisch signifikante quantitative Analyse konnte im zeitlichen Rahmen der Arbeit nicht genug Datenmaterial erhoben werden.

3.5 Modellierung

Bei der Modellierung wurde untersucht inwieweit die Dynamik zwischen ungesättigtem Wasserfluss, Bodenrespiration und Karbonatlösung durch bestehende Bodenwasserhaushaltsmodelle abgebildet werden kann.

Hierzu wurde das Bodenwasserhaushaltsmodell HYDRUS 1D verwendet (Šimůnek et al., 2013). HYDRUS 1D ist ein numerisches Modell zur eindimensionalen Modellierung von varia-

bel gesättigtem Wasserfluss im Boden. Über das optionale Modul UNSATCHEM können mit HYDRUS 1D außerdem CO_2-Transport und Produktion sowie die Lösung und der Transport der Hauptionen im Wasser modelliert werden (Šimůnek & Suarez, 1993).

Da im Modell manche Größen berechnet werden, die im Messaufbau nicht gemessen werden konnten, wurde außerdem versucht, mit dem Modell einzelne Prozesse, die sich in den Messungen überlagern, zu differenzieren und damit ein verbessertes Prozessverständnis zu erlangen.

3.5.1 Ungesättigter Wasserfluss

Der ungesättigte Wasserfluss wird im Modell durch Lösen der Richards-Gleichung bestimmt, wobei die hydraulische Leitfähigkeit ($K(h)$) bei gegebenem hydraulischen Potential (h) mit dem Ansatz von van Genuchten (1980) berechnet wird. Dabei wird die relative Wassersättigung des Bodens (S_e) als Funktion von h und den empirischen Konstanten α, n und m beschrieben (Gleichung 7). K_h lässt sich dann als Funktion der gesättigten Wasserleitfähigkeit (K_S) und S_e berechnen (Gleichung 8). Die Beschreibung der Parameter ist Tabelle 1 zu entnehmen.

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = [1 + (\alpha \cdot h)^n]^{-m} \tag{7}$$

$$K(h) = K_S \cdot S_e^l [1 - (1 - S_e^{1/m})^m]^2 \tag{8}$$

Tabelle 1 Parameter der van Genuchten-Gleichung für die ungesättigte Wasserleitfähigkeit (Vereecken et al., 2010).

Parameter	Beschreibung	Einheit
S_e	relative Sättigung	-
θ	aktueller Wassergehalt	Vol %
θ_r	residualer Wassergehalt	Vol %
θ_s	Wassergehalt bei Sättigung	Vol %
α	Parameter des Lufteintrittpunktes	cm^{-1}
n	Formparameter der Retentionskurve	-
m	$m = 1 - 1/n$	-
K_S	gesättigte Wasserleitfähigkeit	cm min^{-1}
l	Porengrößen Interaktionsterm	-

Für den Wasserfluss und den gelösten Transport ist in Hydrus auch ein Dual-Porosity sowie ein Dual-Permeability Modul verfügbar. Bei diesen Modellansätzen wird zwischen zwei Porenräumen unterschieden, der Bodenmatrix und den Aggregatzwischenräumen. Die hydraulischen Parameter unterscheiden sich dabei in den beiden Porenräumen. Im Dual-Porosity Modell wird davon ausgegangen, dass das Wasser in der Bodenmatrix immobil ist und nur in Makroporen fließt. Beim Dual-Permeability Ansatz ist auch das Wasser in der Matrix mobil (Šimůnek et al., 2013). Das Dual-Permeability Modul kann in der aktuellen Hydrus Version (4.17) allerdings nicht mit dem UNSATCHEM Modul kombiniert werden.

3.5.2 CO_2-Produktion und Transport

Bei der Berechnung der CO_2-Konzentration wird im Modell sowohl der Transport von gelöstem CO_2 im Wasser als auch der Transport in der Gasphase berücksichtigt. Dabei wird für beide Phasen sowohl der Transport durch Diffusion als auch durch Konvektion berechnet. Die Diffusion ist dabei vom effektiven Diffusionskoeffizienten der Bodenmatrix für CO_2, dem Konzentrationsgradient und dem luft- (bzw. wasser-) gefüllten Porenraum abhängig. Der effektive Diffusionskoeffizient wird im Modell als Funktion des Diffusionskoeffizienten von CO_2 in freier Luft, der Porosität und dem Wassergehalt des Bodens berechnet. Der konvektive CO_2-Transport wird über die CO_2-Konzentration mal dem Massenfluss berechnet. Das Verhältnis zwischen gelöstem und gasförmigem CO_2 wird über die Henry-Konstante als Funktion der Temperatur ermittelt (Šimůnek et al., 2013).

Der CO_2-Produktionsterm von UNSATCHEM setzt sich aus der mikrobiellen Respiration und der Wurzelatmung zusammen. Die CO_2-Freisetzung durch Karbonatverwitterung wird dabei vernachlässigt. Der Produktionsterm wird von vielen Umweltfaktoren beeinflusst. Dabei sind die wichtigsten Einflussfaktoren die Temperatur und der Wassergehalt des Bodens.

Die Temperaturabhängigkeit der CO_2-Produktion wird im Modell mit der Arrhenius-Gleichung bestimmt (Šimůnek et al., 2013). Die Respiration steigt dabei exponentiell mit zunehmender Temperatur. Da die Versuche im Heizungskeller durchgeführt wurden, traten während der Messungen kaum Temperaturschwankungen auf. Deshalb wurde der Temperatureffekt bei der Modellierung außer acht gelassen.

Der Wassergehalt wirkt sowohl bei sehr niedrigen als auch bei sehr hohen Werten limitierend auf die Respirationsrate. Bei niedrigen Wassergehalten beschränkt die Wasserverfügbarkeit die Respiration. Nahe der Wassersättigung ist die Sauerstoffverfügbarkeit eingeschränkt. Das hydraulische Potential, ab dem die Respiration nicht mehr durch die Wasserverfügbarkeit beschränkt ist und die optimale CO_2-Produktion stattfindet, wird im Modell über den Parameter h_{opt} angegeben. Im Modell wird die Limitierung der CO_2-Produktion bei hohen Wassergehalten nicht über den Wassergehalt sondern durch die begrenzte Sauerstoffverfügbarkeit berechnet. Dabei wird der Sauerstoffgehalt nicht separat modelliert. Stattdessen wird die Respiration bei hohen CO_2-Konzentrationen begrenzt, da davon ausgegangen wird, dass bei der CO_2-Produktion zu gleichen Teilen O_2 verbraucht wird (Šimůnek et al., 2013).

Ein weiterer Einflussfaktor auf die CO_2-Produktion ist die Tiefe. Um die höhere Durchwurzelung und den größeren Anteil an organischem Material in den oberen Bodenschichten zu berücksichtigen, kann ein Tiefengradient für die Respiration verwendet werden. Dazu wird von einer exponentiellen Abnahme der CO_2-Produktion mit der Tiefe ausgegangen, wobei im Exponent das Produkt aus der Tiefe und der empirischen Konstante P_{distr} steht (Šimůnek et al., 2013).

3.5.3 Ca^{2+}-Lösung und Transport

Der Transport gelöster Hauptionen wird über die Lösung der Advektions-Dispersions Gleichung berechnet.

Für die Lösung, das Ausfallen und den Kationenaustausch werden Gleichgewichtsreaktionen verwendet. Für Calcit sind allerdings auch kinetische Prozesse implementiert, was auch eine Unter- bzw. Übersättigung der Bodenlösung ermöglicht. Um die Lösungskinetik von Calcit zu berücksichtigen, muss in Hydrus die Option "kinetic precipitation-dissolution" ausgewählt werden. Wird diese Option nicht aktiviert geht das Modell davon aus, dass das Sickerwasser immer mit Calcit im Lösungsgleichgewicht steht.

Das Verhältnis der adsorbierten Ionen an den Austauscherplätzen wird über die Konzentration der Kationen in Lösung und die Gapon Austauschkonstante berechnet. Dabei gibt die Gapon Austauschkonstante an in welchem Verhältnis die Austauschplätze belegt werden, wenn beide Ionen in gleicher Konzentration vorliegen. Im Modell werden die Austauschkonstanten zwischen Calcium und Magnesium (K[Ca/Mg]) zwischen Calcium und Natrium (K[Ca/Na]) und zwischen Calcium und Kalium (K[Ca/K]) verwendet (Šimůnek et al., 2013).

3.5.4 Zeitliche und räumliche Diskretisierung

Das modellierte Bodenprofil wurde in 9 Knoten unterteilt. Dabei wurden zwischen 0 und -14 cm jeweils 2 cm Schritte verwendet. Das untere Ende des Profils wurde auf -17 cm gesetzt, damit die modellierten Tiefenstufen mit den Tiefenstufen im Messaufbau übereinstimmen. Da in den CO_2-Messungen ein recht deutlicher Unterschied zwischen den Tiefenstufen -6 und -10 cm beobachtet wurde (siehe Abschnitt 4.1.2), wurde im Modell eine Horizontgrenze eingefügt. Dabei wurden für die Horizontgrenze die Tiefe -5 und -7 cm getestet. Zwar erschien eine Horizontgrenze bei -7 cm intuitiver, da in diesem Bereich der stärkste CO_2-Gradient gemessen wurde, mit einer Horizontgrenze bei -5 cm ließen sich jedoch die Messungen besser reproduzieren. Demnach wurde der obere Horizont (Ah1) für 0 bis -7 cm definiert, darunter beginnt der zweite Horizont (Ah2).

Für die zeitliche Diskretisierung werden in Hydrus drei Werte benötigt, der initiale Zeitschritt (dt) der minimale Zeitschritt (dt_{min}) und der maximale Zeitschritt (dt_{max}). dt gibt an welcher Zeitschritt zu Beginn der Modellierung verwendet werden soll, dt wird aber auch jedes Mal verwendet wenn sich eine variable Randbedingung (z.B. Niederschlag) signifikant verändert (Šimůnek et al., 2013). Daraufhin passt Hydrus den Zeitschritt automatisch an um die Rechenzeit zu optimieren, wobei dt_{min} und dt_{max} die Grenzwerte darstellen. Bei starken hydraulischen Gradienten wird der Zeitschritt beispielsweise verkleinert, da das Modell sonst nicht konvergiert. Bei schwachen Gradienten wird der Zeitschritt vergrößert, um Rechenzeit zu sparen.

Die Werte der Zeitschritte wurden durch manuelles Ausprobieren so gewählt, dass das Modell für die meisten Parametersätze konvergiert ohne dabei unnötig hohe Rechenzeiten zu benötigen. dt wurde auf 0.01 min gesetzt und dt_{min} auf 1e-04 min. Da das Modell bei unterschiedlichen Parametersätzen teilweise erst bei dt_{max} von 0.01 min konvergierte, der Wert teils aber ohne Probleme bis auf 10 min erhöht werden konnte und damit die Rechenzeit deutlich verringert werden konnte, wurde dt_{max} für die Parameteroptimierung stufenweise verringert (siehe Abschnitt 3.5.7). Interessanterweise wird in der Hilfefunktion von Hydrus

beschrieben, dass der Wert von dt_{max} relativ unwichtig sei. Dagegen wurde in dieser Arbeit ein großer Einfluss von dt_{max} auf die Konvergenz des Modells beobachtet.

3.5.5 Randbedingungen

Als obere hydraulische Randbedingung wurde "Atmospheric BC with Surface Layer" verwendet, diese Randbedingung lässt eine Wasserschicht auf der Oberfläche zu, wenn die Niederschlagsintensität die Infiltrationsrate übersteigt. Zwar wurde ein solcher Rückstau an der Bodenoberfläche bei den Versuchen nicht beobachtet, allerdings traten mit dieser Option weniger Konvergenzprobleme bei der Modellkalibrierung auf als mit der Option "Surface Run off". Als atmosphärischer Input wurden die Beregnungszeiten und Intensitäten der Experimente übernommen.

Als untere Randbedingung wurde "Free Drainage" verwendet, diese Option wird für einen weit unter dem unteren Rand des Modells liegenden Grundwasserspiegel empfohlen (Šimůnek et al., 2013). Da der Messzylinder nach unten nur durch die Saugkerzen entwässert, ist die tatsächliche Sickerrate nicht nur durch den K_S-Wert des Bodens, sondern auch den der Saugkerzen limitiert. Um die geringere hydraulische Leitfähigkeit der Saugkerzen bei der Modellkalibrierung berücksichtigen zu können, wurde deshalb für den untersten Knoten des Bodenprofils ein anderer K_S-Wert gewählt. Es wurde außerdem die untere Randbedingung "Seepage Face" getestet. Hierbei kann ein Potential für den unteren Rand des Modells festgelegt werden, bei dessen Unterschreitung kein Abfluss stattfindet. Diese Option wird für Laborbedingungen empfohlen und ist theoretisch gut für den Messaufbau geeignet, da auch bei der tatsächlichen Messung bei Unterschreitung der Saugspannung der Saugkerzen kein Wasser mehr entnommen wurde. Da allerdings mit "Free Drainage" bessere Ergebnisse erzielt werden konnten als mit "Seepage Face" wurde diese Randbedingung wieder verworfen.

Für den CO_2-Transport wurde als obere Randbedingung eine konstante Konzentration von 400 ppm angegeben. Für den unteren Rand wurde als Randbedingung ein konstanter Fluss von Null ppm eingesetzt. Hier findet also kein Gasaustausch statt.

3.5.6 Parametrisierung

Um realistische Wertebereiche der Modellparameter zu bestimmen wurden Tabellenwerte aus der Literatur herangezogen. Einige Parameter für die ungestörte Probe konnten auch anhand von Messungen aus Maier et al. (2010) bestimmt werden, da in dieser Arbeit derselbe Standort in Hartheim untersucht wurde. In der Arbeit wurden Retentionskurven für 11 Bodenproben aus Hartheim bestimmt. Dafür wurden Wasser- und Luftgehalt bei unterschiedlichen Saugspannungen gemessen.

Für θ_s und θ_r der ungestörten Probe konnte der Wertebereich direkt aus den Messungen übernommen werden. α und n wurden durch Anpassen der van Genuchten Formel an die mittlere gemessene Retentionskurve ermittelt. Dazu wurden zuerst mittels θ, θ_r und θ_s über Gleichung 7 die Werte von S_e bestimmt. Für die mittlere gemessene Retentionskurve wurde für jede Saugspannung der Mittelwert von S_e aus allen Messungen verwendet. Um die van Genuchten Formel anzupassen wurde jeweils eine Sequenz von 300 Werten für α und n

erstellt. Die Sequenz für α wurde 300-mal wiederholt. Bei der Sequenz von n wurde jedes Element 300-mal wiederholt, sodass alle Kombinationen der beiden Sequenzen vorkommen. Für jedes Parameterpaar dieser Sequenzen wurde Gleichung 7 gelöst und der RMSE zwischen berechneter und gemessener Retentionskurve bestimmt. Für die Begrenzung von α und n wurde der Wertebereich verwendet, in dem die berechnete und die gemessenen Retentionskurve mit einem RMSE von unter 0.085 übereinstimmen. Der Schwellenwert von 0.085 wurde so gewählt, dass alle Retentionskurven der einzelnen Messungen abgedeckt sind ohne eine zu große Abweichung der berechneten Retentionskurve zuzulassen. Für die Visualisierung der Retentionskurve wird der pF-Wert verwendet, welcher dem dekadischen Logarithmus des Betrags der Saugspannung entspricht (Amelung et al., 2018).

Anhand der Retentionskurve wurde zudem die Porengrößenverteilung abgeschätzt. Diese entspricht der Ableitung von S_e nach dem pF-Wert (Kutílek, 2004). Der Zusammenhang zwischen Porengrößenverteilung und Retentionskurve lässt sich durch die vom Porenradius abhängigen Kapillarkräfte erklären. In großen Poren ist das Wasser nur schwach gebunden, sehr kleine Poren bleiben jedoch bis zu hohen Saugspannungen wassergefüllt.

Für die gestörte Probe wurden die Retentionsparameter α und n sowie der K_S-Wert [cm min^{-1}] aus Tabellenwerten von Carsel & Parrish (1988) entnommen. Dabei wurde der Wertebereich von lehmigem Schluff bis zu sandigem Lehm verwendet.

Die Tabellenwerte beziehen sich allerdings nur auf die Bodentextur und nicht auf die Bodenstruktur. Da der K_S-Wert stark von Makroporen bestimmt wird (Mallants et al., 1997) liegt der K_S-Wert der ungestörten Probe vermutlich deutlich über den aus den Tabellen entnommenen Werten. Die Tabellenwerte wurden deshalb bei der ungestörten Probe mit den Ganglinien der Bodenfeuchtemessungen verglichen. Dazu wurde die Zeitdifferenz zwischen dem Ende des Peaks in der Tiefe -10 und dem Peak bei -14 cm berechnet. Diese Zeit entspricht ungefähr der Zeit, in der die Sättigungsfront um 4 cm nach unten gesickert ist. Da der Fluss am unteren Ende des Zylinders durch die Durchflussrate der Saugkerzen beschränkt ist, wird der Wert für K_S hierbei vermutlich auch unterschätzt. Aufgrund der hohen Unsicherheit bei der Abschätzung des K_S-Werts der ungestörten Probe wurden bei der Parameteroptimierung auch höhere Werte für K_S zugelassen.

Die optimale CO_2-Produktionsrate (P_{opt}) [cm min^{-1}] wurde durch Kammermessungen bestimmt (Abb. 9). Dazu wurde eine Messkammer mehrfach für fünf Minuten luftdicht auf dem Messzylinder angebracht. Innerhalb der Kammer wurde durch Ventilatoren für eine gleichmäßige Durchmischung der Luft gesorgt. Für die Messung des Anstiegs der CO_2-Konzentration in der Kammer wurde eine CO_2-Sonde (siehe Abschnitt 3.3.2) verwendet.

Die Messwerte müssen von ppm in cm^3 cm^{-3} umgerechnet werden, dazu werden sie durch 10^6 dividiert. P_{opt} entspricht der Steigung der CO_2-Ganglinie [cm^3 cm^{-3} min^{-1}] multipliziert mit dem Kammervolumen (V) und geteilt durch die Grundfläche des Zylinders (A). Damit hat P_{opt} die Einheit [ml cm^{-2} min^{-1}] bzw. [cm min^{-1}]. Für V wurde dabei ein Volumen von 1803 ml gemessen. Davon muss allerdings noch das Volumen des Messgeräts abgezogen werden, welches auf etwa 64 ml geschätzt wurde.

Abbildung 9 Kammer zur Messung der Respirationsrate.

Für die Tiefenverteilung der CO_2-Produktion (P_{distr}) wird in Hydrus die empirische Konstante 0.105 cm^{-1} verwendet. Der Wert von P_{distr} wurde allerdings im Rahmen der Parameteroptimierung variiert.

In Tabelle 2 sind die verwendeten Werte der Parameter bzw. die realistischen Wertebereiche, die bei der Parameteroptimierung erlaubt wurden, für die beiden Bodenproben dargestellt.

Tabelle 2 Aus den bodenphysikalischen Messungen von Maier et al. (2010) hergeleitete bzw. von Tabellenwerte aus Carsel & Parrish (1988) entnommene realistische Wertebereiche der Parameter für die Horizonte Ah1 und Ah2 der ungestörten und der gestörten Probe.

Probe Einheit	Horizont		θ_s cm^3	θ_r cm^{-3}	α cm^{-1}	n -	P_{opt} cm min^{-1}	K_S cm min^{-1}
ungestört	Ah1	min	0.75	0.11	0.27	1.17	0.00015	0.0075
		max	0.75	0.11	1.89	1.29	0.00022	-
	Ah2	min	0.64	0.13	0.19	1.16	0.00015	0.0075
		max	0.64	0.13	1.85	1.31	0.00022	-
gestört	Ah1&2	min	0.45	0.067	0.02	1.41	0.00019	0.0075
		max	0.45	0.067	0.075	1.89	0.00026	0.074

Die Hauptionenzusammensetzung des Beregnungswassers wurde mittels Ionenchromatographie bestimmt und im Modell übernommen (Tabelle 3). Es wurde davon ausgegangen, dass die Alkalinität der Lösung vorwiegend durch HCO_3^- bestimmt wird. Der Wert für HCO_3^- wurde über die Bilanz der Ladungsäquivalente der gemessenen Hauptionen berechnet.

Für die Gapon Austausch Konstanten wurden Tabellenwerte für Schluff aus De Vries & Posch (2003) verwendet (K[Ca/Mg] = 0.27, K[Ca/Na] = -0.6 & K[Ca/K] = -1.6). Für die Kationenaustauschkapazität wurde ein Wert von 140 meq kg^{-1} anhand von Literaturwerten für eine Parabraunerde aus Amelung et al. (2018) festgelegt.

Tabelle 3 Bei der Modellierung verwendete Hauptionenzusammensetzung des Beregnungswassers.

Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	Einheit
0.108	0.008	0.039	0.004	0.119	0.001	0.008	0.031	meq l^{-1}

3.5.7 Parameteroptimierung

Da außer den über die bodenphysikalischen Messungen gewonnen Parametern noch weitere Eingangsparameter für die Modellierung nötig sind und auch die über Pedotransferfunktionen ermittelten Parameter nicht genau bestimmt werden können, wurde eine Parameteroptimierung durchgeführt. Dazu wurde das Monte-Carlo-Verfahren (MC-Verfahren) angewandt. Dabei wird das Modell einige tausend-Mal mit wechselnden Parametersätzen berechnet und anschließend mit den gemessenen Daten verglichen. Mittels einer Zielfunktion wird die Modellgüte bestimmt. Da die absoluten Werte der Bodenfeuchte-Messung nicht hinreichend vertrauenswürdig sind und die q-Werte aufgrund der Wasserentnahme der darüberliegenden Saugkerzen gestört sind, wurde die Modellgüte anhand der gemessenen und modellierten CO_2- und Ca^{2+}_{conc}-Werte in den unterschiedlichen Tiefenstufen bestimmt. Dabei wurde sowohl versucht das Modell nur für eine der beiden Messgrößen zu kalibrieren als auch für beide gleichzeitig. Als Zielfunktion wurde der Root Mean Square Error (RMSE) verwendet. Dabei wird die Abweichung der modellierten (mod) von den gemessenen (obs) Werten wie folgt berechnet (Chai & Draxler, 2014):

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(mod_i - obs_i)^2}{n}} \tag{9}$$

Da die Wertebereiche von CO_2 und Ca^{2+}_{conc} in unterschiedlichen Größenordnungen liegen, lassen sich die RMSE-Werte allerdings nicht direkt vergleichen. Um das Optimum für die Kombination beider Messgrößen zu bestimmen, mussten die RMSE-Werte deshalb normiert werden. Der normierte RMSE ($RMSE_{norm}$) berechnet sich indem der RMSE durch die Standartabweichung der jeweiligen Messgröße geteilt wird. Der Mittelwert der $RMSE_{norm}$-Werte der beiden Messgrößen wurde dann als Gütemaß verwendet (kombinierter $RMSE_{norm}$).

Um die Reaktion auf die unterschiedlichen Beregnungsintensitäten im Modell mit den Messungen vergleichen zu können, wurde für die Parametrisierung des Modells ein Trainingsdatensatz verwendet, in dem jede Intensität einmal vorkommt. Am Anfang des Trainingsdatensatzes wurde ein Beregnungsereignis als Warm-Up Periode angefügt. Der Zeitraum der Warm-Up Periode wurde bei der Modellgütebestimmung nicht berücksichtigt, da sich der Tiefengradient von θ und CO_2 erst einstellen muss.

Um Hydrus für das MC-Verfahren automatisiert mit wechselnden Parametersätzen ausführen zu können wurde ein R Script erstellt. In diesem Script werden in einer Schleife (MC-Schleife) zuerst die Parameterwerte in die Inputdateien des Modells geschrieben, danach wird das Modell ausgeführt und anschließend wird durch Vergleichen des Outputs mit den Messungen die Modellgüte bestimmt.

Für den Modellinput verwendet Hydrus mehrere Inputdateien, die in einem Projektordner zusammengefasst sind. In diesen Dateien werden die Parameterwerte, aber auch die räumliche und zeitliche Auflösung des Modells, sowie die Randbedingungen definiert. Die Datei "HYDRUS1D.DAT" gibt an welche Zusatzmodule verwendet werden sollen (z.B. UNSATCHEM) außerdem wird hier die Tiefe des Profils festgelegt. In der Datei "PROFILE.DAT" wird die räumliche Diskretisierung des Modells definiert, die Horizontverteilung sowie die Anzahl und Position der Knoten, für die der Output kontinuierlich ausgegeben werden soll. In der Datei "ATMOSPH.IN" wird der zeitlich variable atmosphärische Input (Niederschlag, Verdunstung) an der Bodenoberfläche festgelegt. Die Datei "SELECTOR.IN" enthält die Werte der Parameter, die zeitliche Diskretisierung des Modells sowie die Zeitpunkte, für die der Output an allen Knoten gespeichert werden soll.

Um die Inputdateien in der richtigen Formatierung vorliegen zu haben, wurde zuerst ein Hydrus-Projekt mittels der graphischen Benutzeroberfläche (GUI) angelegt. Die von Hydrus automatisch erstellten Inputdateien können dann in R eingelesen und modifiziert werden. Die Dateien "PROFIL.DAT" und "ATMOSPH.IN" müssen dabei nur ganz am Anfang des Monte-Carlo-Laufs (MC-Laufs) geändert werden, da die räumliche Auflösung des Modells und der atmosphärische Input während des MC-Verfahrens nicht variiert wird. Die Datei "SELECTOR.IN" muss nach jedem Modelllauf mit dem neuen Parametersatz überschrieben werden.

Anschließend wird das Modell ausgeführt. Um das Modell außerhalb der GUI auszuführen, muss eine Datei namens "Level_01.dir" im Programmordner angelegt werden, in der angegeben wird auf welches Projekt das Modell zugreifen soll. Anschließend wird die entsprechende ausführbare Datei gestartet. Um das Zusatzmodul UNSATCHEM zu verwenden muss die Datei "H1D_UNSC.EXE" ausgeführt werden. Soll UNSATCHEM nicht verwendet werden muss die Datei "H1D_CALC.EXE" gestartet werden. Da sich das Modell nicht automatisch schließt nachdem die Berechnungen abgeschlossen wurden, wurde eine Schleife eingebaut, in der die CPU des Prozesses abgefragt wird. Solange Hydrus rechnet wird die MC-Schleife pausiert und die CPU immer wieder neu abgefragt. Sobald die CPU des Prozesses auf 0 % sinkt wird Hydrus beendet und die MC-Schleife weitergeführt. Um zu verhindern, dass zu lange auf einen Modelllauf gewartet wird der nicht konvergiert, wurde eine maximale Wartezeit von 20 Sekunden festgelegt, nach der die Berechnung abgebrochen wird.

Nachdem Hydrus ausgeführt wurde, werden die nötigen Output-Dateien in R eingelesen und mit den gemessenen Daten verglichen. Die CO_2-Werte im Modelloutput müssen dazu durch multiplizieren mit 10^6 von cm^3 cm^{-3} in ppm umgerechnet werden. Die modellierten Ca^{2+}_{conc}-Werte müssen von meq l^{-1} in mg l^{-1} umgerechnet werden. Dazu werden sie mit der molaren Masse von Calcium (40.1 g mol^{-1}) multipliziert und durch die Ionenwertigkeit (2)

geteilt. Das Gütemaß des Modelllaufs wird dann in einem Vektor abgespeichert, und der nächste Modelllauf wird gestartet.

Damit der zeitliche Aufwand der MC-Läufe möglichst gering gehalten wird, wurde der im Modell verwendete Zeitschritt so hoch wie möglich gesetzt. Bei einem zu großen Zeitschritt wird das Modell jedoch numerisch instabil und konvergiert nicht.

Da der maximale Zeitschritt (dt_{max}) bei dem das Modell noch konvergiert für unterschiedliche Parametersätze teilweise um den Faktor 1000 auseinander liegt, wurde dt_{max} bei den MC-Läufen stufenweise verringert. Dabei wurden erst alle Parametersätze mit einem dt_{max} von 10 min ausgeführt. Alle Modellläufe bei denen das Modell dabei nicht konvergierte wurden anschließend mit einem dt_{max} von 1 min erneut berechnet. Danach wurde dt_{max} auf 0.01 min herabgesetzt, um die Modelle zu berechnen, die auch im zweiten Schritt nicht konvergiert haben. Auf diese Weise konnte zwar immer noch nicht für alle Parameter-Konstellationen ein Gütemaß bestimmt werden, allerdings wurden somit deutlich mehr gültige Modellläufe erzeugt ohne dabei alle Modellläufe mit sehr kleinem Zeitschritt berechnen zu müssen, was einen deutlich größeren Zeitaufwand zur Folge hätte.

Um die Zeiteffizienz der MC-Läufe weiter zu steigern und damit größere MC-Läufe überhaupt zu ermöglichen, wurde der Prozess parallelisiert. Dazu wurde Hydrus mehrere Male gleichzeitig ausgeführt. Da das Modell nicht mehrere Male gleichzeitig aus dem selben Programmordner ausgeführt werden kann, wurden mehrere Programmordner angelegt in denen jeweils die ausführbare Datei des Modells enthalten ist. Da der Modelloutput im Projektordner nach jedem Modelllauf überschrieben wird, wurde außerdem für jeden Programmordner eine Kopie des Projektordners erstellt. Während des MC-Laufs wurde Hydrus dann in allen Programmordnern gestartet. Dadurch konnte der Prozess bis zu 20 mal gleichzeitig ausgeführt werden bevor die Rechenkapazität ausgelastet war. Die Modelloutputs wurden dann, sobald alle Modelle die Berechnungen beendet hatten, aus den unterschiedlichen Projektordnern ausgelesen.

Da die Optima der Parameter, die sich mit dem MC-Verfahren ergaben, teilweise außerhalb des realistischen Wertebereichs lagen, wurde für beide Bodenproben sowohl ein MC-Lauf mit unrealistisch weiten Wertebereichen der Parameter, als auch ein MC-Lauf mit realistischen Wertebereichen durchgeführt. Dabei wurden jeweils 55,000 Modellläufe durchgeführt. Die Anzahl der Modellläufe war trotz der parallelisierten MC-Schleife durch die Rechenzeit begrenzt, da durch die zusätzlichen Module UNSATCHEM und "kinetic precipitation-dissolution" der Rechenaufwand des Modells um einiges erhöht wird.

3.5.8 Sensitivitätsanalyse

Bei der Sensitivitätsanalyse wurde untersucht welche Parameter bei gegebener Datenlage am eindeutigsten zu identifizieren sind und den größten Einfluss auf den Modelloutput haben. Streng genommen handelt es sich also um eine Identifizierbarkeitsanalyse. Um die Sensitivität der Parameter optisch darzustellen, wurden Dottyplots der unterschiedlichen Parameter verwendet. Ein unsensitiver Parameter zeigt hier kein deutliches Muster, wohingegen bei sensitiven Parametern häufig ein deutliches Optimum sichtbar ist (Pianosi et al., 2016). Bei

starken Interaktionen zwischen den Parametern ist das Optimum jedoch stark vom Wert weiterer Parameter abhängig, weshalb es mit Dottyplots nicht unbedingt erkannt werden kann.

Um die Sensitivität und den Einfluss von Interaktionen quantifizieren zu können, wurde eine Globale Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Dabei wurde das Verfahren der Elementary Effects (EE) angewandt (Pianosi et al., 2016). Um dieses Verfahren anwenden zu können, müssen die Parametersätze für das MC-Verfahren mittels One-At-a-Time Sampling (OAT Sampling) erzeugt werden. Dabei wird bei jedem Modelllauf nur ein Parameter gleichzeitig verändert. Für die Struktur des OAT Sampling werden in der Literatur unterschiedliche Ansätze beschrieben. In dieser Arbeit wurde das "radial-based design" verwendet. Beim "radial-based design" werden r Startpunkte (P) in den Parameterraum gesetzt. Von jedem dieser Startpunkte wird jeder Parameter einmal variiert während die anderen Parameter ihren Wert behalten (Tabelle 4). Bei M Parametern ergeben sich damit (inklusive dem Startpunkt selber) für jeden Startpunkt M+1 Modellläufe. Bei r Startpunkten sind das insgesamt r · (M+1) Modellläufe. Bei den durchgeführten 55,000 Modellläufen und zehn Parametern entspricht r demnach 5000 Startpunkten.

Damit die Startpunkte möglichst gleichmäßig im Parameterraum verteilt sind, wird das Latin hypercube sampling verwendet.

Tabelle 4 Veranschaulichung der Stichprobenwahl beim "radial-based design" für einen Startpunkt (P_j). Die Parametermatrix besteht aus M Spalten für die Werte (X_i) der unterschiedlichen Parameter. Bei jedem der Modellläufe P_{ji} wird X_i des Parameters i um Δ_i vom Startpunkt abgeändert.

	1	...	i	...	M
P_j	X_1		X_i		X_M
P_{j1}	$X_1 + \Delta_1$		X_i		X_M
	...		...		...
P_{ji}	X_1		$X_i + \Delta_i$		X_M
	...		...		...
P_{jM}	X_1		X_i		$X_M + \Delta_M$

Die EE lassen sich über Gleichung (10) berechnen. Dabei wird für jeden Parameter i der Unterschied zwischen der Modellgüte am j-ten Startpunkten ($RMSE(P_j)$) und dem Punkt bei dem der Parameter i um den Wert Δ_i von diesem Startpunkt abgeändert wurde ($RMSE(P_{ji})$) bestimmt. Der Faktor c_i bezeichnet dabei die Spannweite des Parameters i und dient als Skalierungsfaktor.

$$EE_i^j = \frac{|RMSE(P_{ji}) - RMSE(P_j)|}{\Delta_i} \cdot c_i \tag{10}$$

Der Sensitivitätsindex (S_i) des jeweiligen Parameters entspricht dem Mittelwert der EE_i-Werte aller Startpunkte (Gleichung (11)). Zusätzlich lässt sich die Standardabweichung (σ) der EE_i-Werte bestimmen. Sie ist ein Indikator dafür, wie stark der Parameter mit anderen Parametern interagiert. Bei starken Interaktion zwischen den Parametern ändert sich die

Sensitivität über den Parameterraum. Sind keine Interaktionen zwischen den Parametern vorhanden sind die EE des Parameters unabhängig von der Position im Parameterraum.

$$S_i = \frac{1}{r} \sum_{j=1}^{r} EE_i^j \tag{11}$$

Für die Durchführung des EE-Verfahrens wurde das R-Package SAFER (Pianosi et al., 2015) verwendet. Da in der derzeitigen Version von SAFER keine Fehlwerte akzeptiert werden und diese aufgrund des spezifischen Sampling-Verfahrens auch nicht ohne Weiteres aus dem Datensatz entfernt werden können, wurde das Entfernen der Fehlwerte nachträglich in die EE-Funktion von SAFER implementiert. Um zu überprüfen ob die Änderung korrekt ist, wurden die Ergebnisse der abgeänderten SAFER Funktion mit denen der entsprechenden MATLAB Funktion aus dem Package SAFE verglichen, in dem der Umgang mit Fehlwerten bereits eingebaut ist (Pianosi et al., 2015).

Zusätzlich wurde mit dem SAFER Package noch ein Bootstrapping (n=100) durchgeführt, um Konfidenzintervalle für die Werte von S_i und σ zu bestimmen. Beim Bootstrapping wird aus den berechneten EE-Werten der Parameter für r Startpunkte n-mal eine zufällige Stichprobe (mit Zurücklegen) der Länge r gezogen. Dabei können in der Stichprobe manche Startpunkte mehrmals, andere jedoch gar nicht vorkommen. Variiert der Wert von S_i und σ stark zwischen diesen Stichproben zeigt das, dass bei gegebener Anzahl Modellläufe und bei gegebenem Wertebereich die Schätzung des entsprechenden S_i bzw. σ einer großen Unsicherheit unterliegt.

3.5.9 Prozessebene

Außer dem Vergleich der modellierten Zeitreihen von CO_2 und Ca^{2+}_{conc} mit den Messungen wurden auch Outputs des Modells evaluiert, die nicht gemessen werden konnten, um damit eventuell Rückschlüsse auf die Prozesse im natürlichen Boden ziehen zu können. So kann beispielsweise im Modell bei der CO_2-Konzentration zwischen CO_2-Produktion und CO_2-Fluss unterschieden werden. Außerdem wird im Modell das Ionenaktivitätsprodukt von Calcit (IAP) berechnet, womit sich nach Gleichung (12) (Appelo & Postma, 2004) der Sättigungsindex (SI) bestimmen lässt. Der SI bezeichnet ob eine untersättigte Lösung (SI<0), eine übersättigte Lösung (SI>0) oder ein Lösung im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt (SI=0). Dabei ist K das Löslichkeitsprodukt des Minerals. Für K wird in Hydrus bei 20 °C der Wert $10^{-8.45}$ verwendet.

$$SI = log(IAP/K) \tag{12}$$

4 Ergebnisse

4.1 Messungen

In Abbildung 10 & 11 ist der zeitliche Verlauf aller kontinuierlich gemessenen Variablen für die unterschiedlichen Beregnungsintensitäten dargestellt, um einen Überblick über die Dynamik der Prozesse zu verschaffen. Sowohl die ungestörte, als auch die gestörte Bodenprobe zeigen eine deutliche Reaktion aller gemessenen Parameter auf die Beregnung. Der Einfluss der Beregnungsintensität zeigt sich vor allem zwischen der niedrigen (1 mm h^{-1}) und der mittleren Intensität (6 mm h^{-1}). Zwischen der mittleren und der hohen Intensität (17 mm h^{-1}) wurde kein so deutlicher Unterschied beobachtet, weshalb im folgenden diese beiden Intensitäten als hohe Intensitäten bezeichnet werden.

4.1.1 Sickerrate & Bodenfeuchte

Bei den hohen Intensitäten ist der Boden in beiden Proben nach der Beregnung bis zu einer Tiefe von etwa -6 cm kurzzeitig mit Wasser gesättigt (Abb. 10 & 11). Dabei ist zuerst die unterste Tiefenstufe gesättigt, woraufhin sich eine Sättigungsfront von unten nach oben bewegt. Aufgrund der geringeren Trockenraumdichte in den oberen Bodenschichten ist der Sättigungswassergehalt nahe der Oberfläche tendenziell höher als in tieferen Schichten. Allerdings weist die ungestörte Probe eine hohe Heterogenität auf, weshalb der absolute Wert von θ dort nicht zu stark interpretiert werden sollte. In der untersten Tiefenstufe lässt sich nach der Beregnung häufig eine stufenweise Abnahme von θ erkennen.

Die Sickerrate (q) zeigt bei hohen Intensitäten eine schnelle Reaktion mit einem deutlichen Peak zum Zeitpunkt der Wassersättigung der untersten Tiefenstufe. Bei der ungestörten Probe folgt auf den Peak eine exponentielle Abnahme von q. Teilweise ist ein zweiter kleinerer Peak im Abfluss zu sehen, dieser könnte aber auch ein Artefakt des Messaufbaus sein (siehe Abschnitt 5.1.1). Bei der gestörten Probe reagiert q etwas langsamer und die Abnahme ist linearer. Die Reaktion von q für die Intensitäten 6 und 17 mm h^{-1} unterscheidet sich dabei kaum .

Bei 1 mm h^{-1} ist ein langsamer Anstieg der Bodenfeuchte zu beobachten, wobei ein gleichmäßiges Tiefenprofil bestehen bleibt. Es wird in keiner Tiefenstufe eine Wassersättigung erreicht. q steigt mit zunehmendem θ linear an bis ein Plateau erreicht wird. Nachdem die Beregnung aussetzt nimmt q exponentiell ab (Abb. 10). Die niedrige Beregnungsintensität wurde aufgrund des begrenzten Zeitrahmens nur für den ungestörten Boden durchgeführt.

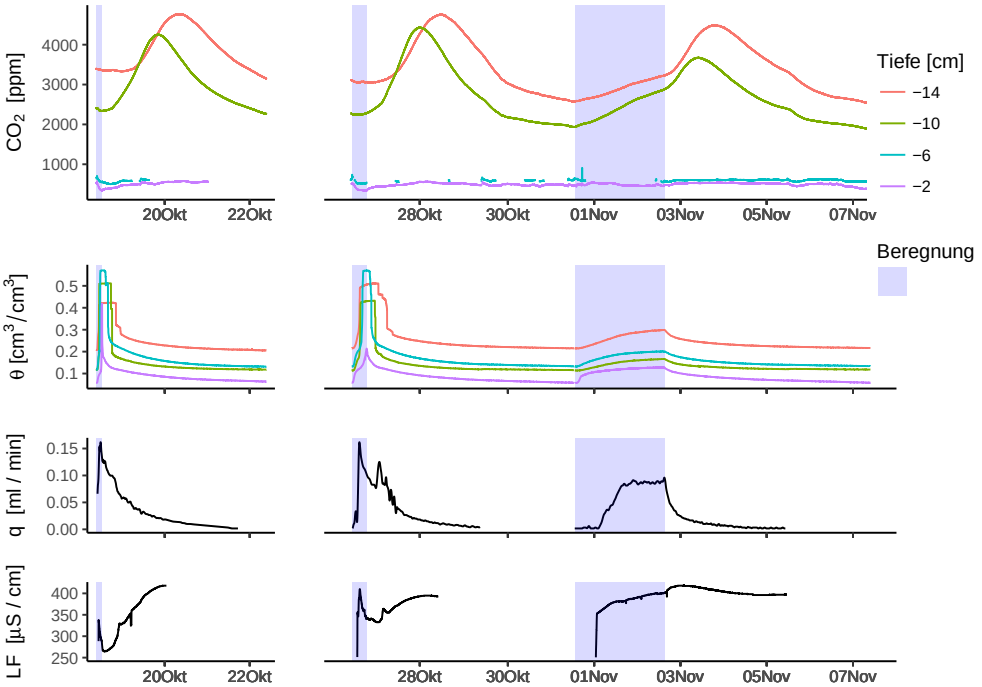


Abbildung 10 Zeitreihen aller kontinuierlich gemessenen Variablen der ungestörten Probe. Für jede Beregnungsintensität wurde beispielhaft ein Versuchsdurchlauf ausgewählt: links 17 mm h^{-1}; Mitte 6 mm h^{-1}; rechts 1 mm h^{-1}

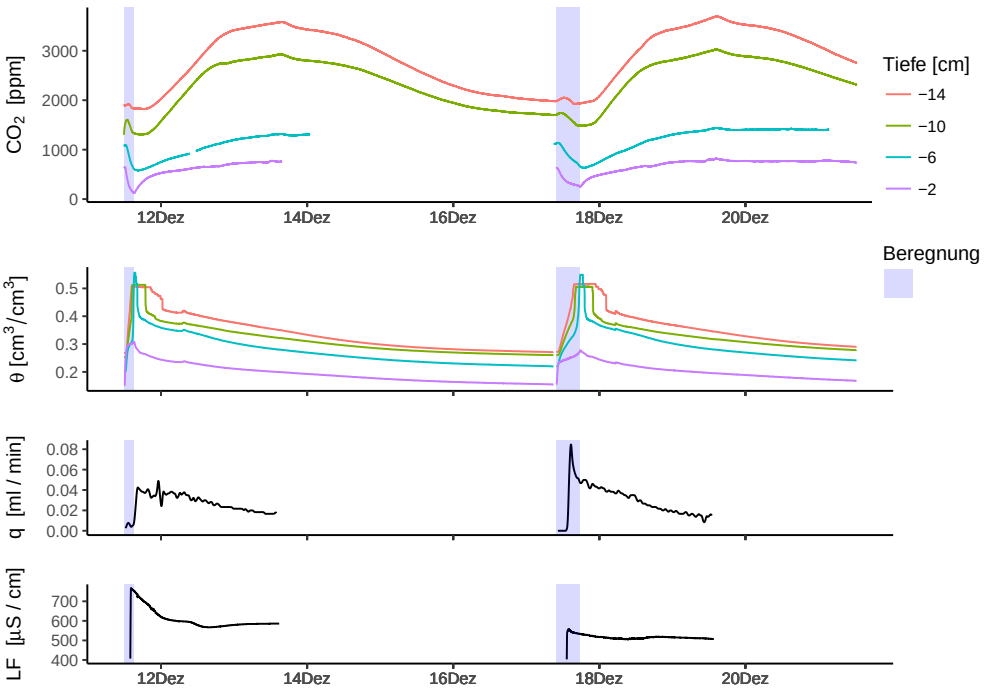


Abbildung 11 Zeitreihen aller kontinuierlich gemessenen Variablen der gestörten Probe. Für jede Beregnungsintensität wurde beispielhaft ein Versuchsdurchlauf ausgewählt: links 17 mm h^{-1}; rechts 6 mm h^{-1}

4.1.2 CO_2-Konzentration

Beide Bodenproben weisen ein deutliches CO_2-Profil mit steigender Konzentration in der Tiefe auf (Abb. 12). In der gestörten Probe steigt die Konzentration mit der Tiefe annähernd linear. Bei der ungestörten Probe wurde in den ersten 6 cm ein sehr geringer Gradient gemessen, zwischen -6 und -10 cm Tiefe ist jedoch ein deutlicher Sprung in der CO_2-Konzentration zu beobachten. Der Schwankungsbereich der CO_2-Messungen steigt mit der Tiefe an, wobei bei der ungestörten Probe der Wertebereich in den Tiefen -2 und -6 cm sehr eng ist und sich zu den Tiefen -10 und -14 cm stark aufweitet. Bei der gestörten Probe steigt der Schwankungsbereich der Messwerte deutlich schwächer mit der Tiefe an.

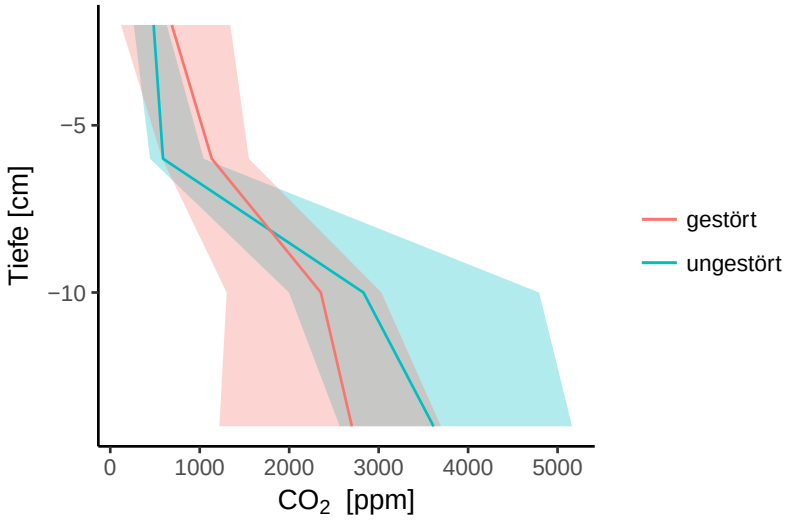


Abbildung 12 Mittleres Tiefenprofil der CO_2-Konzentration für die gestörte und die ungestörte Probe; sowie der Schwankungsbereich der gemessenen Konzentrationen.

Als Reaktion auf die Beregnung zeigt sich in den Tiefen -10 und -14 cm bei hoher Beregnungsintensität ein deutlicher Peak mit etwa 1.5 bis 2 Tagen Verzögerung (Abb. 13 & 14). Die Verzögerung des Peaks steigt mit zunehmender Tiefe. Bei der niedrigen Intensität tritt der Peak etwa 1.5 Tage später auf . Aufgrund des Knicks in der CO_2-Ganglinie beim Aussetzten der Beregnung lässt sich vermuten, dass der Zeitpunkt des Peaks mehr vom Beregnungsende als vom Beregnungsbeginn getrieben ist.

Bei der ungestörten Probe ist in den Tiefenstufen -2 und -6 cm kein Peak im CO_2 zu sehen. Die Ganglinien weisen hier ein stärkeres Rauschen auf als in den tieferen Schichten. Bei den höheren Intensitäten während der Beregnung ist eine kurzzeitige Abnahme im CO_2 zu sehen (Abb. 13). Diese Abnahme ist jedoch nur schwer vom Rauschen in den Daten zu unterscheiden. Die Messungen der oberen Tiefenstufen weisen außerdem aufgrund technischer Probleme große Datenlücken auf (vor allem in der Tiefe -6 cm).

Bei der gestörten Probe ist auch in den niedrigen Tiefenstufen eine klare Reaktion im CO_2 zu erkennen. Die Abnahme während der Beregnung fällt hier deutlich stärker aus (Abb. 14).

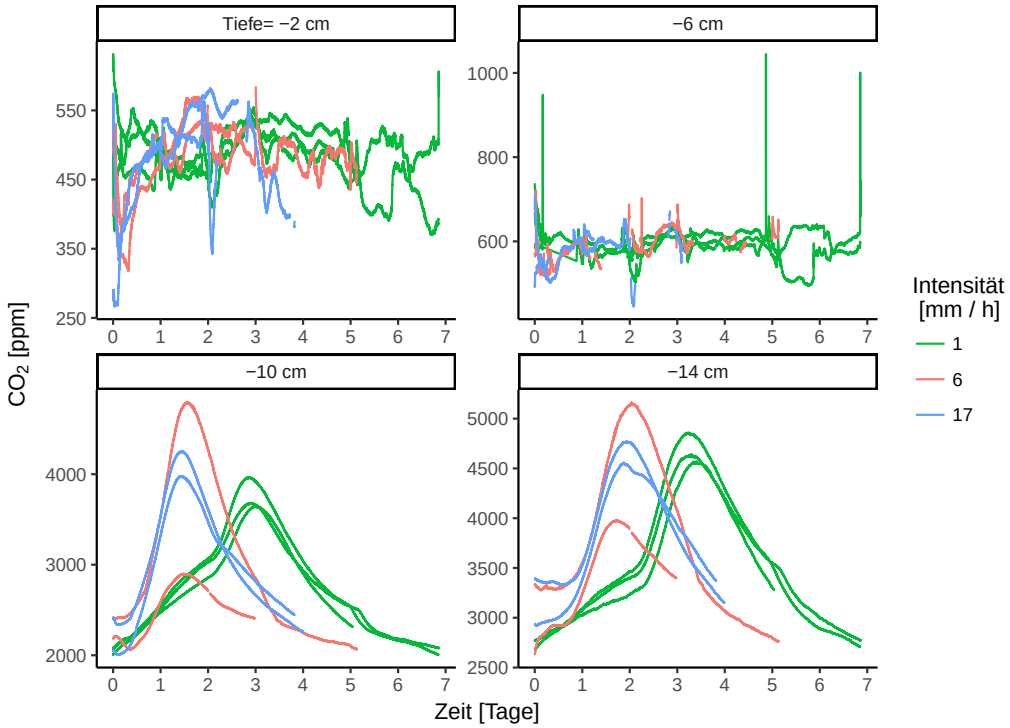


Abbildung 13 Ganglinien der CO_2-Konzentration der ungestörten Probe für die unterschiedlichen Tiefenstufen und Intensitäten in Tagen nach Beregnungsbeginn. Die Skalierung der y-Achse ist an den Wertebereich in der jeweiligen Tiefenstufe angepasst.

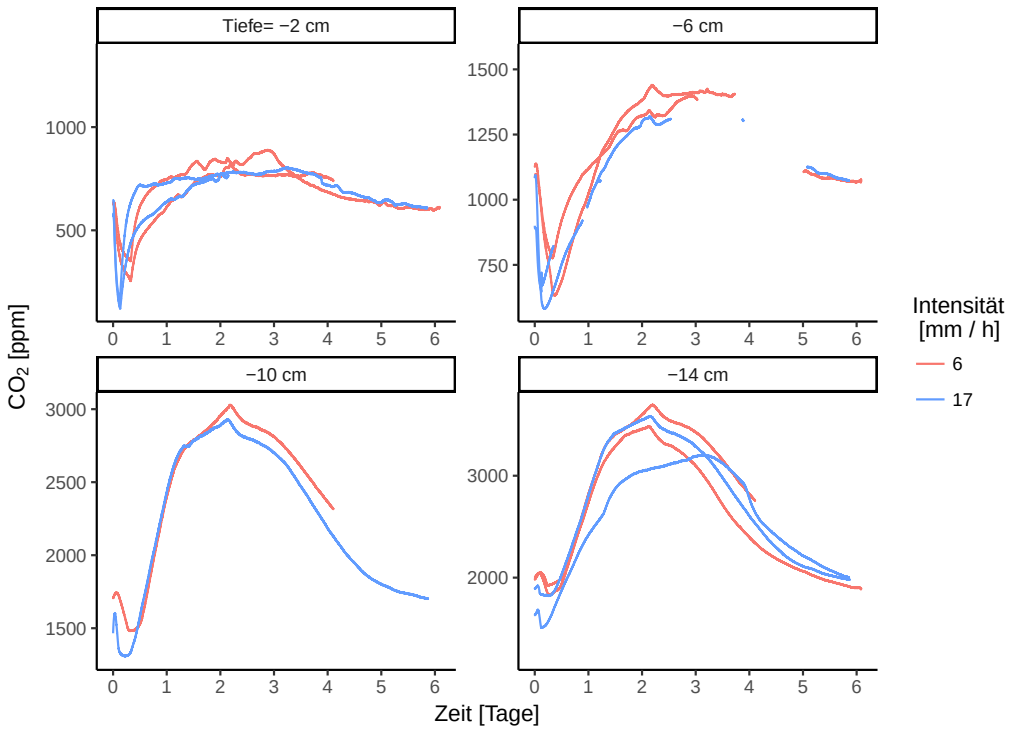


Abbildung 14 Ganglinien der CO_2-Konzentration der gestörten Probe für die unterschiedlichen Tiefenstufen und Intensitäten in Tagen nach Beregnungsbeginn. Die Skalierung der y-Achse ist an den Wertebereich in der jeweiligen Tiefenstufe angepasst.

Nach der Beregnung steigt das CO_2 schnell wieder an und erreicht einen leichten Peak. Bei 17 mm h^{-1} tritt die Abnahme des CO_2-Gehalts rascher und intensiver auf als bei 6 mm h^{-1}, davon abgesehen ist die Reaktion auf die Beregnung bei beiden Intensitäten nahezu identisch.

Die kurzzeitige CO_2-Abnahme während der Beregnung lässt sich abgeschwächt auch in den Tiefen -10 und -14 cm erkennen. In der ungestörten Probe ist er hier kaum ausgeprägt, in der gestörten Probe lässt sich die Abnahme in allen Tiefen deutlich erkennen. Im Gegensatz zu den niedrigen Tiefenstufen steigt die Konzentration in der Tiefe anfangs kurz an, fällt danach ab und steigt dann nach der Beregnung wieder an (Abb. 14).

4.1.3 Calcium

Zwischen der Leitfähigkeit und den mittels IC gemessenen Ca^{2+}-Konzentrationen bestand ein klarer linearer Zusammenhang ($R^2 = 0.99$). Die LF-Werte [μS cm^{-1}] konnten mit folgender Regressionsgeraden in Ca^{2+}_{conc} [mg l^{-1}] umgerechnet werden: $Ca^{2+}_{conc} = 7.29 + 0.17 \cdot LF$

Bei der ungestörten Probe zeigt sich bei hohen Beregnungsintensitäten ein deutliches Absinken von Ca^{2+}_{conc} während des Ausflusspeaks (Abb. 15). Anschließend steigt die Konzentration wieder ungefähr auf den Ausgangswert an. Bei der niedrigen Intensität ist das anfängliche Absinken nicht oder nur schwach zu erkennen. Die Konzentration steigt hier nach der Beregnung leicht an und sinkt dann wieder auf den Ausgangswert ab. Die Dynamik von Ca^{2+}_{conc} ist bei den hohen Intensitäten deutlich stärker als bei der niedrigen Intensitäten. Während des Anstiegs von Ca^{2+}_{conc} nach der Beregnung mit hohen Intensitäten ist teilweise ein kleiner Peak zu sehen, dieser Peak zeigt sich außerdem in der Ganglinie von q (z.B. am 27.10 siehe Abb. 10).

Bei der gestörten Probe ist das Absinken von Ca^{2+}_{conc} mit beginnender Beregnung auch zu beobachten, allerdings steigt Ca^{2+}_{conc} im weiteren Verlauf nicht oder nur sehr schwach wieder an. Im Verlauf der Experimente ist bei der gestörten Probe eine stetige Abnahme von Ca^{2+}_{conc} mit der Zeit festzustellen (Abb. 16). Der Wertebereich von Ca^{2+}_{conc} während der einzelnen Events kann also nicht als unabhängig von den vorhergegangenen Experimenten angesehen werden.

Bei beiden Proben zeigt sich ein Anstieg von Ca^{2+}_{conc} mit der Tiefe (Abb. 17). Bei hohen Beregnungsintensitäten nimmt Ca^{2+}_{conc} in der ungestörten Probe zwischen -14 und -17 cm allerdings wieder ab. Die Erhöhung der Intensität hat bei der ungestörten Probe am unteren Auslauf den größten Einfluss auf Ca^{2+}_{conc}, dort sinkt Ca^{2+}_{conc} mit steigender Intensität. In den oberen Tiefenstufen steigt Ca^{2+}_{conc} mit steigender Intensität leicht an.

Der absolute Wert von Ca^{2+}_{conc} im Tiefenprofil der gestörten Probe kann, aufgrund des oben beschriebenen Absinkens der Werte im Verlauf der Versuche, nicht interpretiert werden. Allerdings lässt sich hier im Gegensatz zur ungestörten Probe auch bei hohen Intensitäten ein lineares Ca^{2+}-Tiefenprofil beobachten (Abb. 17). Lediglich bei einem der Versuche mit der gestörten Probe wurde ein Absinken von Ca^{2+}_{conc} am unteren Ende der Probe festgestellt. Hierbei handelt es sich jedoch höchstwahrscheinlich um einen Messfehler (siehe Abschnitt 5.1.3).

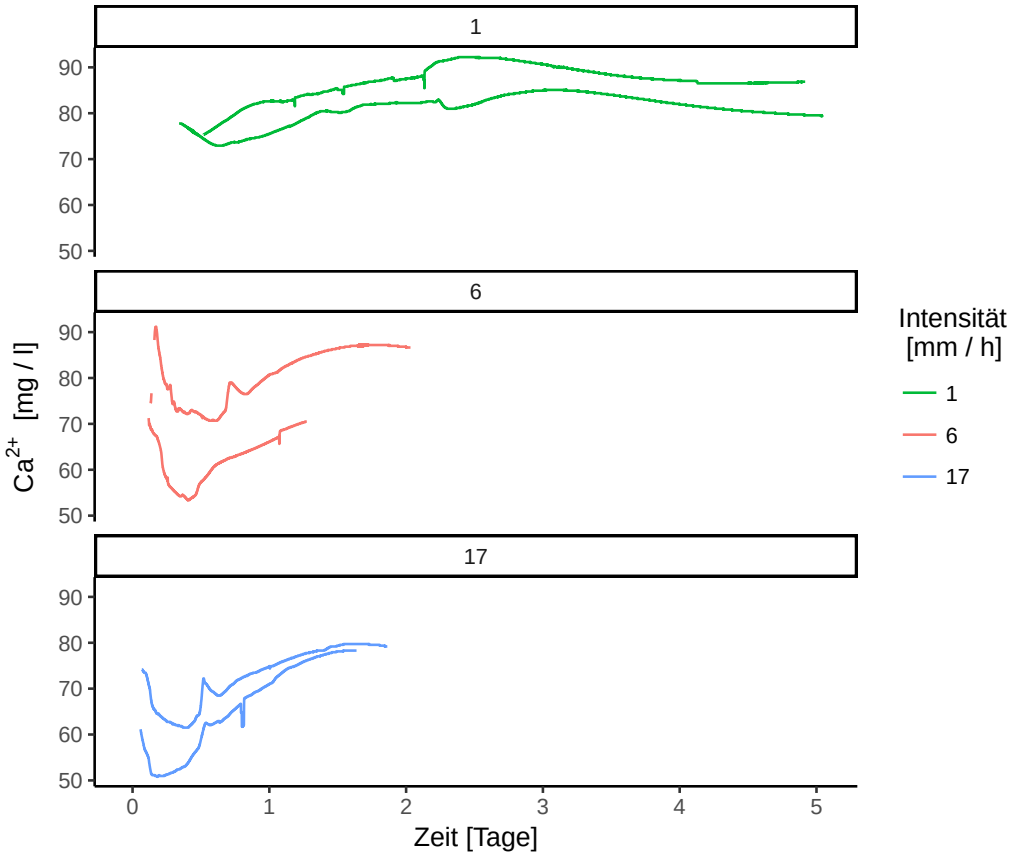


Abbildung 15 Ca^{2+}_{conc} der ungestörten Probe für die unterschiedlichen Intensitäten in Tagen nach Beregnungsbeginn.

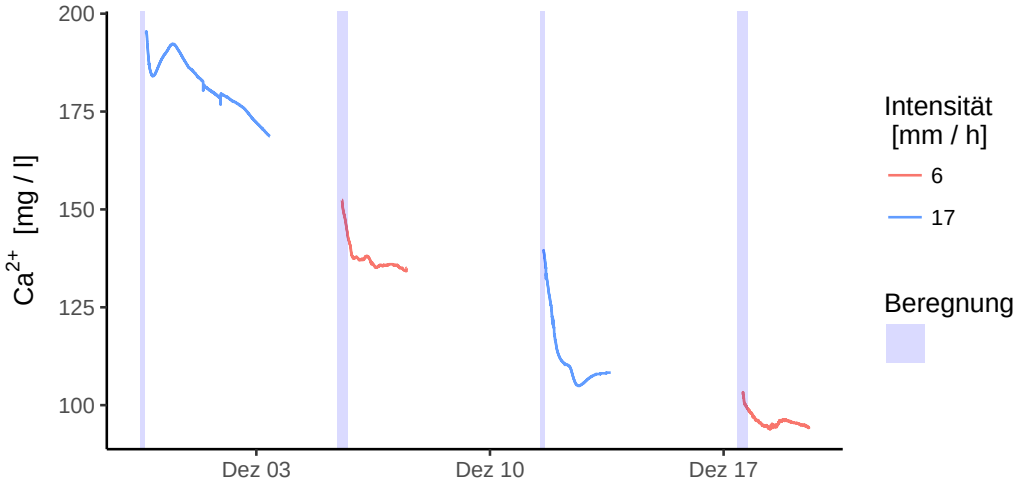


Abbildung 16 Zeitlicher Verlauf von Ca^{2+}_{conc} für die gestörte Probe.

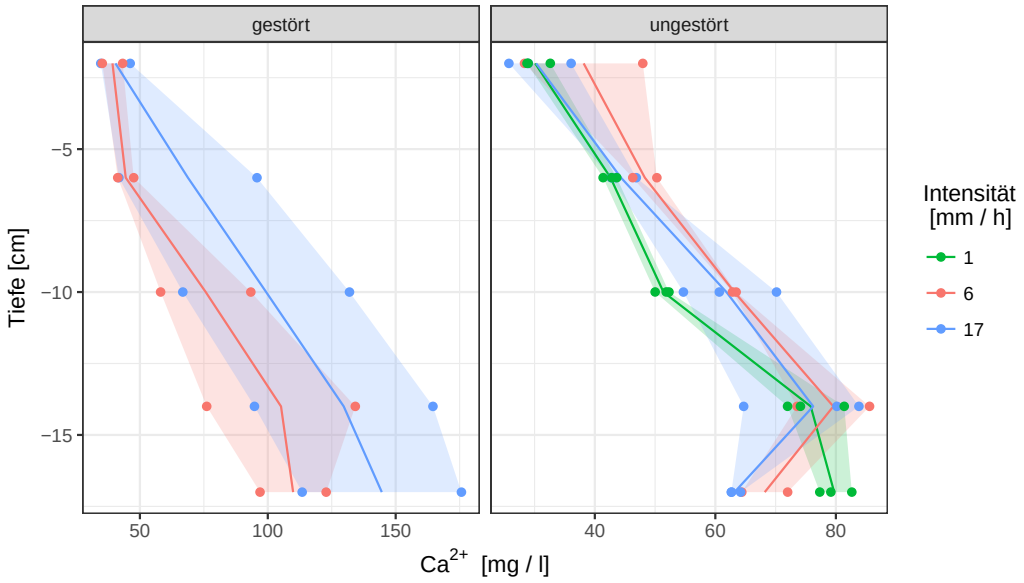


Abbildung 17 Ca^{2+}-Tiefenprofil in Abhängigkeit von der Beregnungsintensität für die ungestörte und die gestörte Probe.

4.2 Modellierung

Bei den Ergebnissen der Modellierung sind die Modelloutputs der optimierten Parametersätze für einen unrealistisch weiten Wertebereich der Parameter ("free ranges") und für einen realistischen Wertebereich ("realistic ranges") dargestellt. Dabei wird für den ungestörten Boden außerdem zwischen dem Parametersatz mit dem niedrigsten RMSE für CO_2 ("fit CO_2"), dem Parametersatz mit dem niedrigsten RMSE für Ca^{2+}_{conc} ("fit Ca") sowie dem Parametersatz mit dem niedrigsten kombinierten $RMSE_{norm}$ ("fit both") unterschieden. Beim gestörten Boden wurde nur der niedrigste RMSE für CO_2 bestimmt. Zudem wurde für den gestörten Boden ein Parametersatz kalibriert, bei dem der RMSE nur für die obere beiden Tiefenstufen berechnet wurde ("fit tiefe 1-2").

4.2.1 Sickerrate & Bodenfeuchte

Die Bodenfeuchte liegt im Modell für die ungestörte Probe grundsätzlich über den gemessenen Werten (Abb. 18). Außerdem zeigt sich im Modell kein so rasches Absinken von θ nach den hohen Niederschlagsintensitäten. Im Modell ist die Spannweite von θ, insbesondere bei den hohen Intensitäten, deutlich geringer als in den Messungen. Bei den Parametersätzen mit einem unrealistisch weiten Wertebereich trocknet der Boden im Modell deutlich schneller aus als bei den realistischeren Parametersätzen. Abgesehen davon unterscheiden sich die Modelloutputs der unterschiedlichen Parametersätze nur geringfügig.

Beim gestörten Boden stimmen die modellierten θ-Werte deutlich besser mit den Messungen überein, besonders beim Parametersatz mit realistischen Werten wird die gemessene Dynamik im Modell gut abgebildet (Abb. 19). In den oberen Tiefenstufen liegt der Modelloutput etwas höher als die Messungen. In den unteren Tiefenstufen wird das in den

Messungen beobachtete Plateau nach der Beregnung im Modelloutput nicht abgebildet. Der Parametersatz, der für CO_2 in den oberen Tiefenstufen optimiert wurde ("fit tiefe 1-2"), zeigt für θ deutlich niedrigere Werte als in den Messungen beobachtet. Lediglich in der obersten Tiefenstufe sind hier die modellierten θ-Werte höher als die gemessenen.

Die Sickerrate im Modelloutput liegt deutlich über den gemessenen Werten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei den Messungen in jeder Tiefenstufe Wasser über die Saugkerzen entnommen wurde um Ca^{2+}_{conc} zu bestimmen. Da die Wasserentnahme der Saugkerzen im Modell nicht simuliert wurde, ergeben sich im Modell höhere Werte für q. Um die Dynamik von q trotzdem vergleichen zu können, wurden die gemessen Werte nach oben korrigiert. Als Korrekturfaktor wurde 5 verwendet, da insgesamt in 5 Tiefenstufen Wasser entnommen wurde. Nach der Korrektur von q zeigt sich für die ungestörte Probe eine gute Übereinstimmung der Messungen mit den modellierten Werten (Abb. 20). Dabei unterscheidet sich q bei den unterschiedlichen Parametersätzen kaum. Bei der gestörten Probe wird q im Modell auch nach der Korrektur deutlich überschätzt (Abb. Anhang 3). Insbesondere bei "fit tiefe 1-2" ist im Modell ein unrealistisch hoher q-Peak auszumachen.

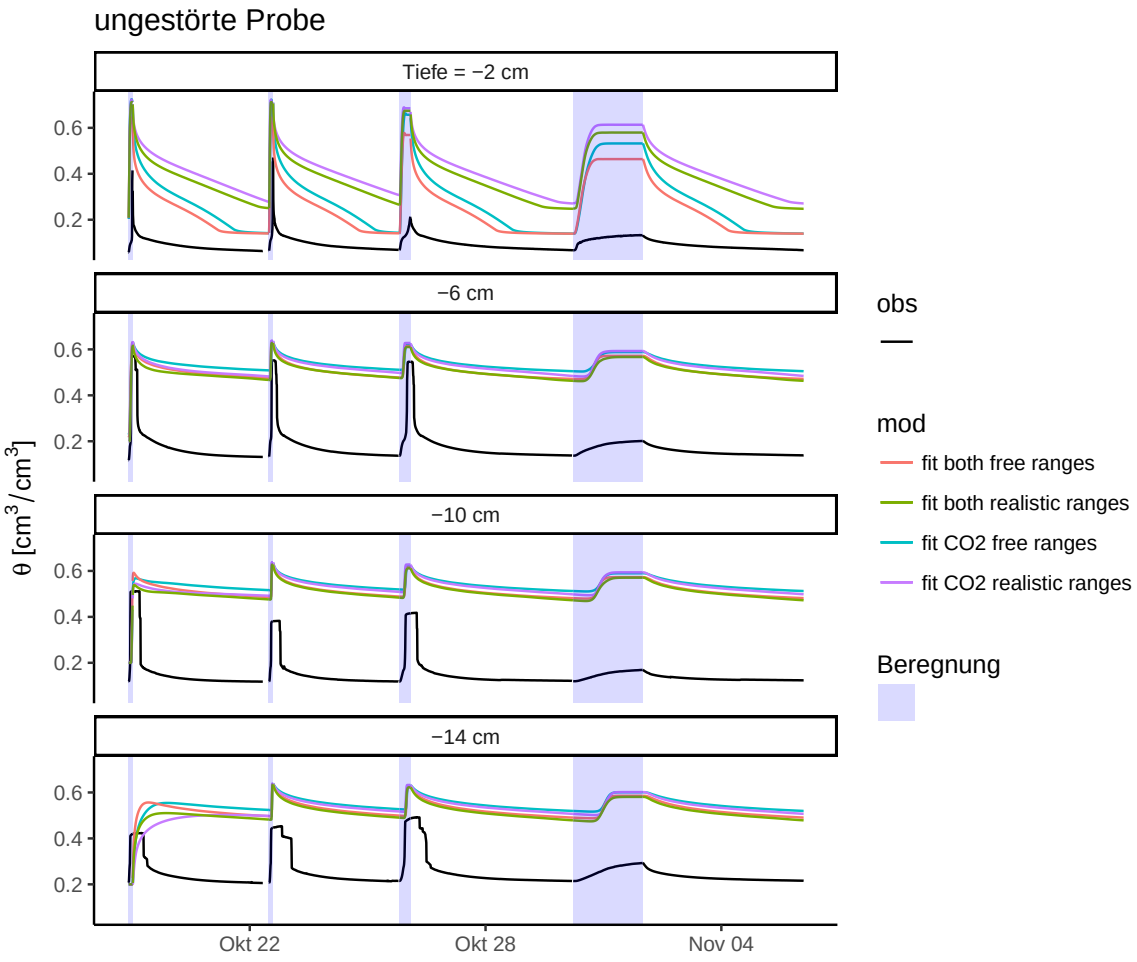


Abbildung 18 Gemessene (obs) und modellierte (mod) Ganglinie von θ für den ungestörten Boden in den unterschiedlichen Tiefenstufen.

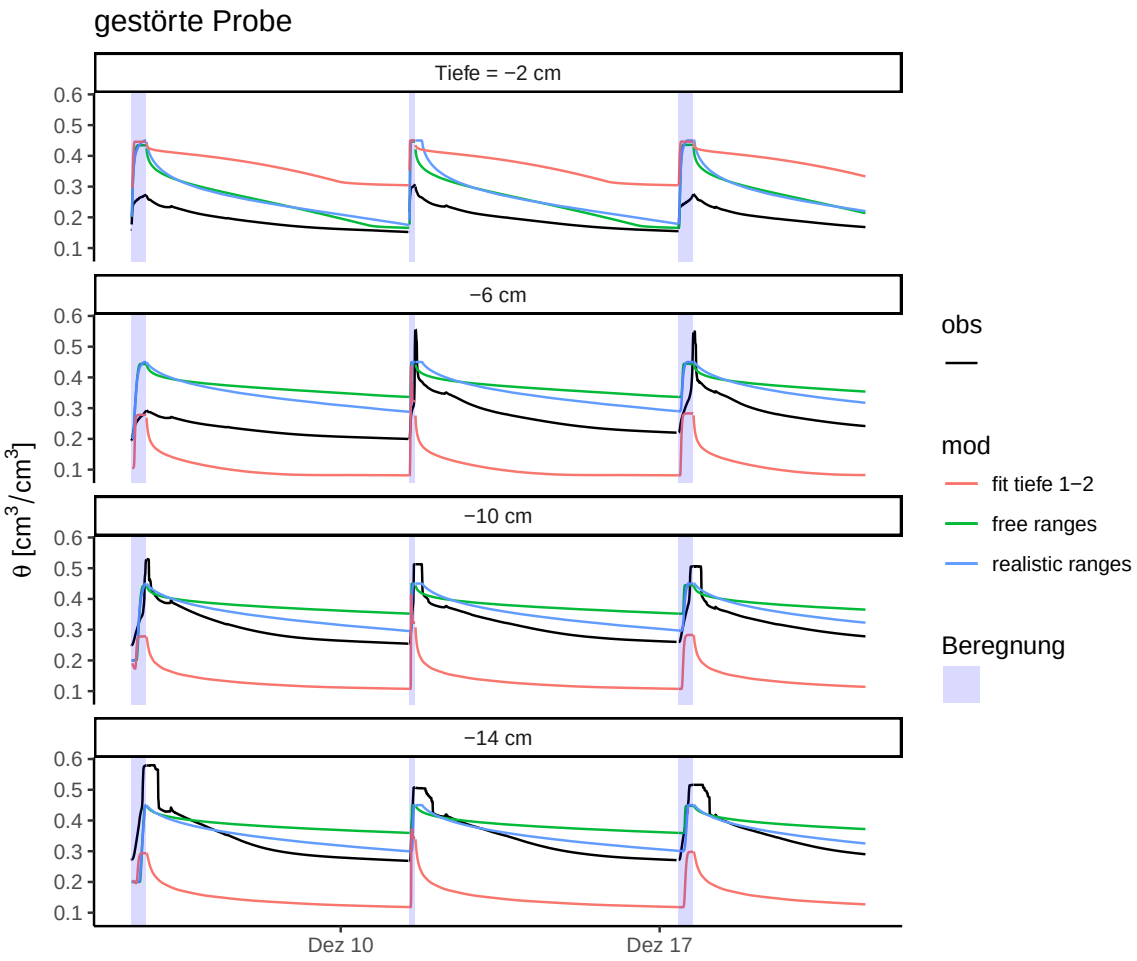


Abbildung 19 Gemessene (obs) und modellierte (mod) Ganglinie von θ für den gestörten Boden in den unterschiedlichen Tiefenstufen.

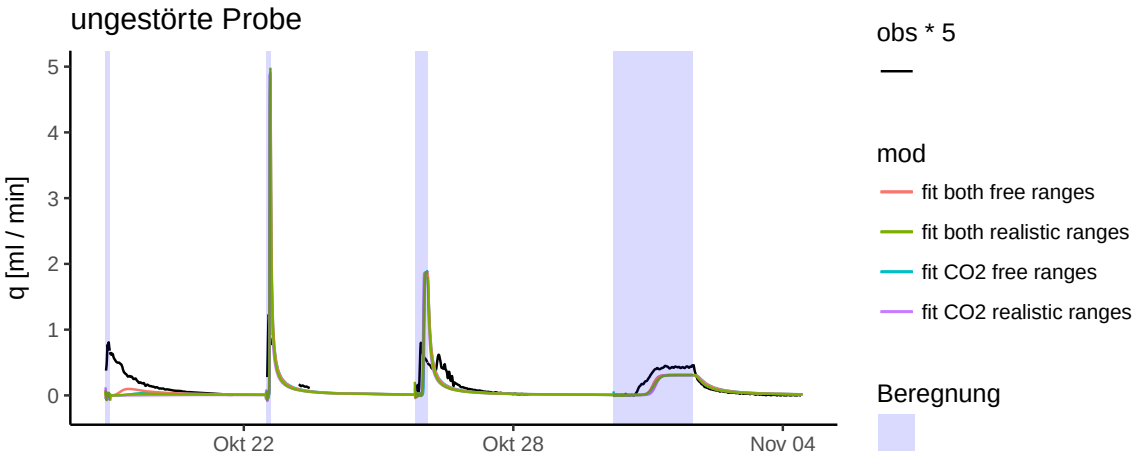


Abbildung 20 Gemessene (obs) und modellierte (mod) Ganglinie von q für den ungestörten Boden. Die gemessenen Werte wurden mit dem Korrekturfaktor 5 multipliziert.

4.2.2 CO_2-Konzentration

In den Abbildungen 21 und 22 sind die modellierten CO_2-Ganglinien im Vergleich mit den Messungen dargestellt. Die unterschiedlichen Modellergebnisse beruhen auf den unterschiedlichen Grenzwerten der Parameter bei den MC-Läufen.

Die Dynamik im CO_2-Tiefenprofil der beiden Proben als Reaktion auf die Beregnungsexperimente, die in den Messungen festgestellt wurde, konnte durch die Modellierung größtenteils reproduziert werden. Dabei konnten für beide Bodenproben die Ganglinien in den unteren Tiefenstufen deutlich besser abgebildet werden als in den oberen Tiefenstufen. Die Messungen der unteren Tiefenstufen konnten für die gestörte Probe deutlich besser abgebildet werden als für die ungestörte. Hier konnte für die Tiefen -10 un -14 cm sowohl der kurzzeitige CO_2-Anstieg während der Beregnung, das darauffolgende Absinken, als auch der Hauptpeak etwa zwei Tage nach der Beregnung vom Modell abgebildet werden (Abb. 22).

Für die Tiefen -10 und -14 cm des ungestörten Bodens konnte zwar der Zeitpunkt des CO_2-Peaks nach der Beregnung korrekt abgebildet werden, allerdings wurde der Peak bei den hohen Beregnungsintensitäten im Modell tendenziell unterschätzt (Abb. 21). Bei der niedrigen Intensität wurde der Peak besser abgebildet. Im Modell findet der steilste CO_2-Anstieg allerdings während der Beregnung statt. In den Messungen steigt das CO_2 dagegen kurz nach der Beregnung am steilsten. Das bei hohen Intensitäten auftretende Absinken des CO_2-Gehalts, das im ungestörten Boden nur in den oberen Tiefenstufen gemessen wurde, ist im Modell bis in die unterste Tiefenstufe zu beobachten.

Die oberen Tiefenstufen konnten im Modell für beide Bodenproben nicht korrekt abgebildet werden. Bei der ungestörten Probe zeigt sich im Modell ein Anstieg im CO_2 während der Beregnung. In den Messungen wurde hingegen ein Absinken beobachtet. Vor allem bei niedriger Beregnungsintensität wurden für den ungestörten Boden in den Tiefen -2 und -6 cm ausgeprägte CO_2-Peaks berechnet. Diese konnten nur durch eine unrealistische Parametrisierung des Modells verringert werden (Abb. 21). In der gestörten Probe bildet das Modell das Absinken des CO_2-Gehalts während der Beregnung zwar ab, dieses fällt jedoch deutlich schwächer aus als in den Messungen. Zudem findet das Absinken erst nach einem deutlichen CO_2-Anstieg statt, der in den Messungen nicht vorhanden ist. Der CO_2-Anstieg nach der Beregnung findet im Modell in den Tiefen -2 und -6 cm deutlich rascher statt als in den Messungen. Der Peak hält gleichzeitig deutlich kürzer an (Abb. 22).

Um zu überprüfen, ob das Modell grundsätzlich in der Lage ist das gemessene Muster der oberen Tiefenstufen abzubilden, wurde ein weiterer MC-Lauf für den gestörten Boden durchgeführt, bei dem für die Berechnung des Gütemaßes nur die Tiefen -2 und -6 cm berücksichtigt wurden ("fit tiefe 1-2"). Das Ergebnis dieses MC-Laufs zeigt eine deutlich höhere Übereinstimmung des Modelloutputs mit den Messungen der CO_2-Konzentration für die oberen Tiefenstufen (Abb. 22). Die unteren Tiefenstufen stimmen bei diesem Parametersatz jedoch überhaupt nicht mit den Messungen überein. Zudem ließen sich die oberen Tiefenstufen nur durch unrealistische Parameterwerte abbilden.

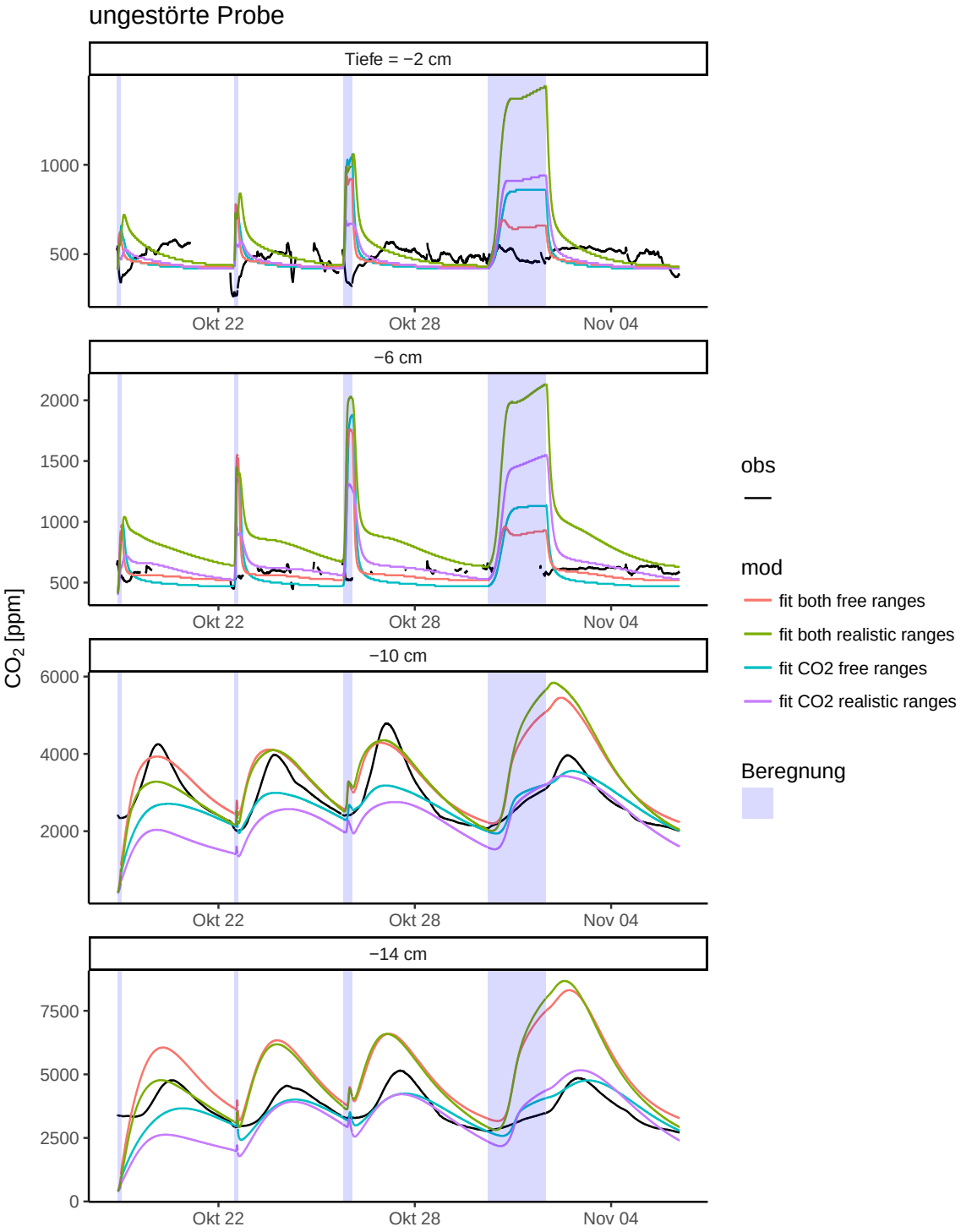


Abbildung 21 Gemessene (obs) und modellierte (mod) CO_2-Konzentrationen in den unterschiedlichen Tiefenstufen der ungestörten Probe für die verschiedenen Parametersätze. Die Skalierung der y-Achse ist jeweils an den Wertebereich in der jeweiligen Tiefenstufe angepasst.

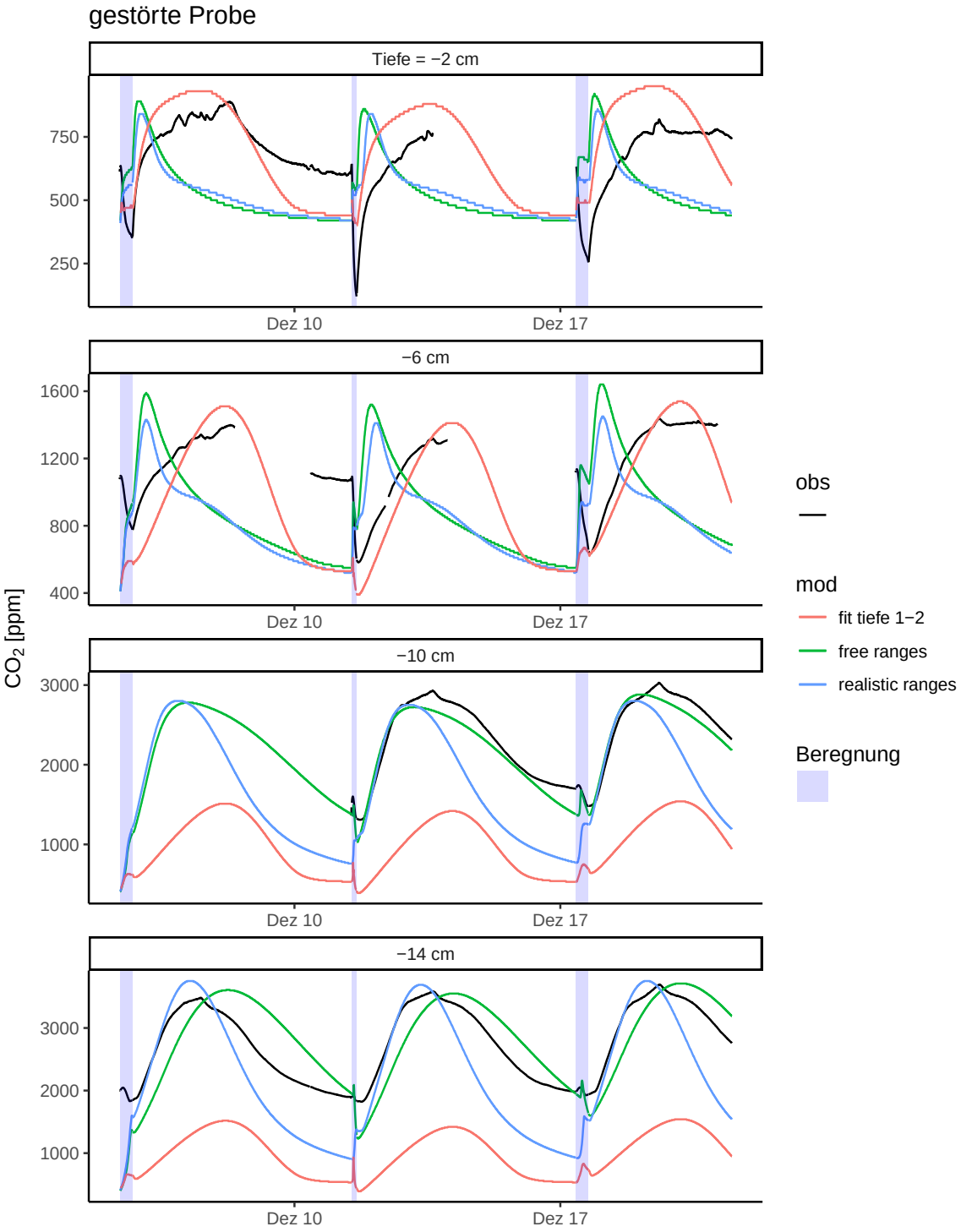


Abbildung 22 Gemessene (obs) und modellierte (mod) CO_2-Konzentrationen in den unterschiedlichen Tiefenstufen der gestörten Probe für die verschiedenen Parametersätze. Die Skalierung der y-Achse ist jeweils an den Wertebereich in der jeweiligen Tiefenstufe angepasst.

4.2.3 Calcium

Die Ca^{2+}_{conc}-Ganglinien wurden nur bei der ungestörten Probe für die Modellkalibrierung berücksichtigt, da bei der gestörten Probe die Ca^{2+}_{conc}-Ganglinien der einzelnen Events nicht als unabhängig betrachtet werden können (siehe Abschnitt 4.1.3).

Die zeitliche Dynamik der Ca^{2+}_{conc}-Ganglinien und der Einfluss der Niederschlagsintensität konnten vom Modell gut abgebildet werden, jedoch wurden die absoluten Ca^{2+}_{conc}-Werte im Modell stets unterschätzt, wenn das Modell für CO_2 kalibriert wurde (Abb. 23).

Auch durch die kombinierte Kalibrierung für CO_2 und Ca^{2+}_{conc} mit dem $RMSE_{norm}$ konnte das Modell nicht beide Größen gleichzeitig gut abbilden. Ein kleinerer RMSE für Ca^{2+}_{conc} konnte lediglich durch Erhöhen der CO_2-Produktion im Boden und damit einhergehend überschätzter CO_2-Werte im Modelloutput erzielt werden (Abb. 21 & 23). Wurde das Modell lediglich für Ca^{2+}_{conc} kalibriert konnten die gemessenen Werte gut abgebildet werden, dabei steigt jedoch der RMSE für CO_2 erheblich an (Tabelle 5).

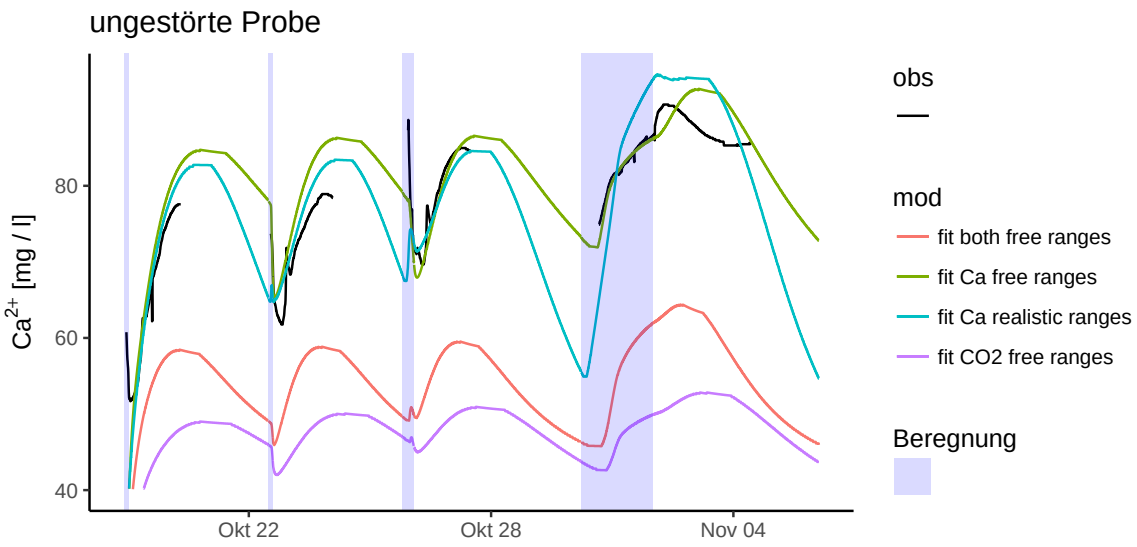


Abbildung 23 Gemessene (obs) und modellierte (mod) Ca^{2+}_{conc} am Auslauf der ungestörten Probe für die unterschiedlichen Parametersätze.

Tabelle 5 Vergleich der $RMSE_{norm}$-Werte der Parametersätze die für Ca^{2+}_{conc} oder CO_2 bzw. beide Messgrößen optimiert wurden. Angegeben sind jeweils die $RMSE_{norm}$-Werte die nur unter Berücksichtigung von CO_2 bzw. Ca^{2+}_{conc} berechnet wurden sowie deren Mittelwert ($RMSE_{norm}$ kombiniert).

Parametersatz	free ranges			realistic ranges		
	fit both	fit Ca	fit CO_2	fit both	fit Ca	fit CO_2
$RMSE_{norm}$ CO_2	0.74	5.85	0.23	0.79	7.48	0.34
$RMSE_{norm}$ Ca^{2+}	2.43	0.42	3.31	2.46	0.44	3.35
$RMSE_{norm}$ kombiniert	1.59	3.13	1.77	1.62	3.96	1.84

4.2.4 Parameteroptimierung

Die Bestimmung eines realistischen Wertebereichs der Parameter unterlag teilweise großen Unsicherheiten. Der K_S-Wert der ungestörten Probe konnte anhand der vorliegenden Daten nicht eingegrenzt werden. Die verwendeten Tabellenwerte erwiesen sich für einen gut strukturierten Boden als zu niedrig. Der, durch den zeitlichen Versatz der θ-Peaks, berechnete K_S-Wert lag im selben Bereich wie die Tabellenwerte. Da dieser durch die Durchflussrate der Saugkerzen limitiert ist, kann er jedoch nicht als repräsentativ für den Boden angesehen werden.

Ein realistischer Wertebereich der Retentionsparameter α und n konnte anhand der gemessenen Retentionskurve abgeschätzt werden (Abb. 24). Die aus der Retentionskurve bestimmte Porengrößenverteilung zeigte in den Messungen sowohl bei niedrigem als auch bei hohem pF erhöhte Werte und ein Minimum bei pF 2. Die angepasste Kurve zeigt bei der Porengrößenverteilung hingegen einen deutlichen Peak bei niedrigem pF und eine stetige Abnahme mit steigendem pF .

Die CO_2-Werte der ungestörten Probe konnten im Modell am besten abgebildet werden, wenn einige Parameter unrealistische Werte einnahmen ("free ranges"). Mit realistischen Parameterwerten wurde der Modellfit etwas schlechter ("realistic ranges"). Da nur für einige der Parameter ein realistischer Wertebereich eingeschätzt werden konnte, wurde der Wertebereich der restlichen Parameter allerdings nicht eingeschränkt. Deshalb konnten diese eventuell auch bei "realistic ranges" unrealistische Werte einnehmen.

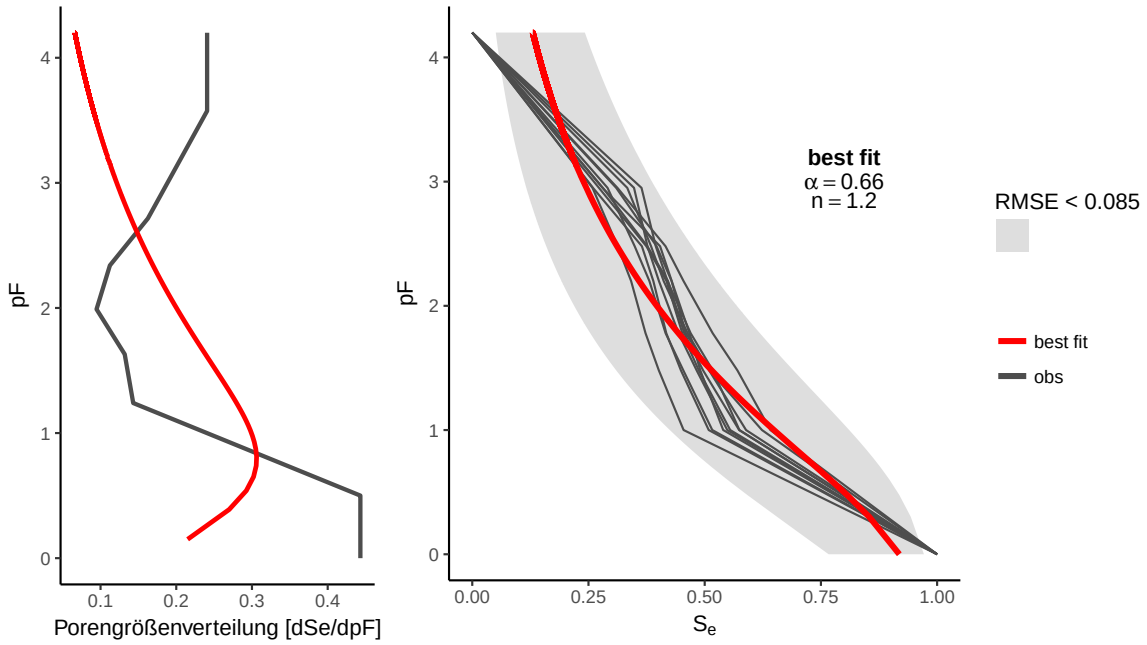


Abbildung 24 Links: Porengrößenverteilung (als Ableitung von S_e nach pF) der Messungen und der angepassten Retentionskurve. Rechts: Anpassung der van Genuchten Retentionsfunktion (Gleichung (7)) an die gemessenen Retentionskurven aus Maier et al. (2010) zur Ermittlung realistischer Wertebereiche für α und n.

In Tabelle 6 sind die optimierten Werte der Parameter für den ungestörten Boden zusammengefasst. Dabei sind sowohl die Werte des Parametersatzes mit dem besten RMSE für CO_2 und dem besten RMSE für Ca^{2+}_{conc} dargestellt, als auch der beste Modelllauf für den kombinierten $RMSE_{norm}$. Da das CO_2 durch eine Ausweitung des Wertebereichs besser abgebildet werden konnte, ist für "fit CO_2" auch der beste Parametersatz mit unrealistisch weitem Wertebereich abgebildet. Die Ergebnisse für Ca^{2+}_{conc} sowie für den kombinierten $RMSE_{norm}$ konnten durch Ausweiten des Wertebereichs nur minimal verbessert werden (Tabelle 5), weshalb in Tabelle 6 für diese Gütemaße nur die realistischen Parametersätze dargestellt sind. Zudem ist die Standardabweichung (sd) der besten 5% der Modellläufe angegeben. Die sd dient als Maß der Unsicherheit bei der Bestimmung der Parameter.

α_1 nimmt bei fast allen Parametersätzen einen höheren Wert ein als α_2. Bei dem für Ca^{2+}_{conc} optimierten Parametersatz verhält es sich umgekehrt. h_{opt} nimmt bei den für CO_2 optimierten Parametersätzen deutlich höhere Werte ein als bei den andere Parametersätzen. K_{S1} nimmt bei fast allen Parametersätzen einen hohen Wert ein. Der Wert für K_{S2} liegt teilweise deutlich niedriger. Beim Parametersatz "fit CO_2 free ranges" nimmt K_{S1} dagegen einen niedrigeren Wert ein als K_{S2}. Der Wert für n_1 und n_2 unterscheidet sich in den verschiedenen Parametersätzen kaum.

Bei "fit CO_2 free ranges" ist die optimale CO_2-Produktion (P_{opt}) sehr klein. Der Koeffizient der Tiefenverteilung (P_{distr}) ist deutlich höher als bei den anderen Parametersätzen. Die Respiration ist daher verstärkt auf die oberen Bodenschichten konzentriert. Bei den realistischeren Parametersätzen liegt P_{opt} deutlich höher. Wird das Modell für CO_2 optimiert nimmt P_{distr} gleichzeitig sehr kleine Werte an. Bei "fit both" und "fit Ca" liegen die Werte von P_{distr} auch niedrig, jedoch immer noch um eine Größenordnung höher als bei "fit CO_2 realistic ranges".

Tabelle 6 Werte der Modellparameter, die sich bei den nach CO_2, Ca^{2+}_{conc} und nach dem kombinierten $RMSE_{norm}$-gefitteten MC-Läufen der ungestörten Probe ergaben. In grau hinterlegt ist jeweils die Standardabweichung (sd) der besten 5% der Modellläufe, als Maß der Parameterunsicherheit, angegeben. Außerdem ist bei "fit both" der kombinierte $RMSE_{norm}$, bei "fit Ca" der $RMSE_{norm}$ für Ca^{2+} und bei "fit CO_2" der $RMSE_{norm}$ für CO_2 angegeben.

	fit both realistic ranges		fit Ca realistic ranges		fit CO_2 free ranges		fit CO_2 realistic ranges	
		sd		sd		sd		sd
α_1	1.3	0.43	0.3	0.49	1	0.49	1.4	0.46
α_2	0.23	0.48	1.6	0.49	0.34	0.48	0.27	0.49
h_{opt}	-73	20	-64	20	-29	19	-33	20
K_{S1}	0.67	0.2	0.51	0.2	0.11	0.22	0.62	0.22
K_{S2}	0.4	0.1	0.071	0.094	0.39	0.11	0.19	0.11
K_{S3}	0.043	0.026	0.033	0.025	0.03	0.028	0.066	0.025
n_1	1.2	0.034	1.2	0.034	1.6	0.79	1.2	0.035
n_2	1.2	0.035	1.3	0.031	1.1	0.11	1.2	0.041
P_{distr}	0.021	0.025	0.05	0.04	0.17	0.044	0.0057	0.007
P_{opt}	1.6e-04	2.1e-05	1.9e-04	1.8e-05	4.7e-05	1e-04	2.1e-04	2.1e-05
$RMSE_{norm}$	1.6		0.44		0.23		0.34	

Auch die CO_2-Werte der gestörten Probe ließen sich im Modell durch eine Aufweitung des Wertebereichs der MC-Läufe besser abbilden als mit realistischen Grenzwerten. Sowohl α als auch K_S nehmen durch Ausweiten des Wertebereichs deutlich höhere Werte ein als beim realistischen Parametersatz (Tabelle 7). Für die gestörte Probe wurde beim Vergrößern des Wertebereichs von P_{opt} ebenfalls ein Optimum bei sehr niedrigen Werten vorgefunden, wobei gleichzeitig deutlich höhere Wert für P_{distr} eingenommen wurden.

Die CO_2-Dynamik in den oberen Tiefenstufen ließ sich im Modell abbilden, indem P_{opt} noch niedriger gesetzt wurde und K_S in beiden Horizonten deutlich erhöht wurde ("fit tiefe 1-2"). Außerdem wurde beim Parametersatz "fit tiefe 1-2" h_{opt} deutlich niedriger gesetzt. Der bessere Fit in den oberen Tiefenstufen geht mit einem erheblich schlechteren Fit in den unteren Tiefenstufen einher. Werden alle Tiefenstufen berücksichtigt, ist die Modellgüte bei diesem Parametersatz daher deutlich schlechter als bei den anderen Parametersätzen.

Tabelle 7 Werte der Modellparameter, die sich bei den nach CO_2 gefitteten MC-Läufen der gestörten Probe ergaben. In grau hinterlegt ist jeweils die Standardabweichung (sd) der besten 5% der Modelläufe, als Maß der Parameterunsicherheit, angegeben. Außerdem ist der $RMSE_{norm}$ für CO_2 angegeben.

	fit tiefe 1-2		fit tiefe 1-4			
	free ranges		free ranges		realistic ranges	
		sd		sd		sd
α_1	0.17	0.26	0.34	0.3	0.044	0.016
α_2	0.44	0.27	0.37	0.34	0.02	0.016
h_{opt}	-71	20	-32	21	-17	20
K_{S1}	0.61	0.28	0.13	0.21	0.018	0.019
K_{S2}	0.64	0.23	0.35	0.23	0.0081	0.019
K_{S3}	0.21	0.087	0.024	0.086	0.011	0.028
n_1	1.1	0.46	1.2	0.51	1.5	0.14
n_2	1.9	0.56	1.1	0.1	1.4	0.13
P_{distr}	0.065	0.044	0.12	0.044	0.0043	0.0037
P_{opt}	5.8e-06	1.3e-05	1.9e-05	6.9e-05	2.1e-04	2e-05
$RMSE_{norm}$	1.3		0.33		0.6	

4.2.5 Sensitivitätsanalyse

Bei der Sensitivitätsanalyse zeigte sich, dass die S_i-Werte der Parameter mit den unterschiedlichen Grenzwerte der MC-Läufe stark variieren. So ist bei der ungestörten Probe n_2 der sensitivste Parameter, wenn ein unrealistischer Wertebereich zugelassen wird und nach CO_2 optimiert wird (Abb. 25). Für den realistischen Wertebereich ist n_2 deutlich weniger sensitiv, gleichzeitig steigt die Bedeutung von P_{distr}. Die unterschiedlichen MC-Läufe haben gemeinsam, dass unter den sensitivsten Parametern sowohl hydraulische Parameter wie n und K_S als auch Parameter, die die CO_2-Produktion betreffen, sind. Die Werte von σ sind beim weiten Wertebereich der Parameter um eine Größenordnung höher als beim realistischen Wertebereich. Die σ-Werte zeigen, dass bei den hydraulischen Parametern tendenziell stärkere Interaktionen auftreten als bei den CO_2-Produktionsparametern. Dabei stellt P_{distr} beim "realistic ranges" MC-Lauf mit einem hohen σ eine Ausnahme dar.

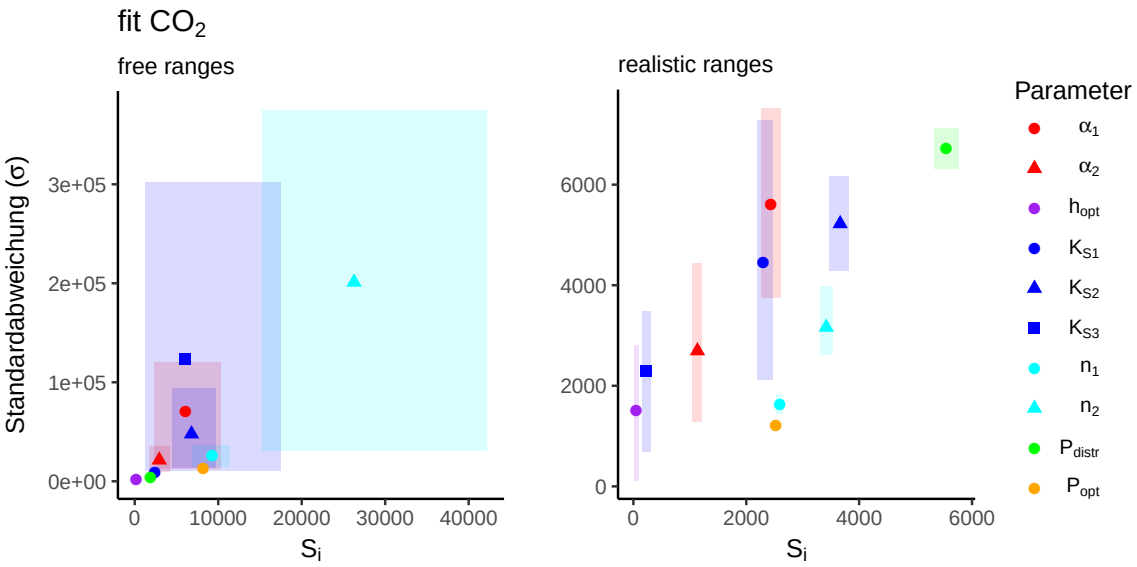


Abbildung 25 Elementary Effekts Plot bei unrealistisch weitem Wertebereich (links) und realistischem Wertebereich (rechts) der Parameter für die ungestörte Probe. Als Gütemaß wurde hier der RMSE für CO_2 verwendet. Farbig hinterlegt sind die mittels Bootstrapping ermittelten 95%-Konfidenzintervalle der Sensitivitätsindizes.

Wird für die Modellgüte der kombinierte $RMSE_{norm}$ verwendet, zeigt sich bei realistischem Wertebereich P_{opt} als einer der sensitivsten Parameter. Gleichzeitig hat P_{opt} den höchsten Wert für σ und steht demnach am stärksten mit anderen Parametern in Interaktion (Abb. 26). Bei einem unrealistisch weiten Wertebereich unterscheiden sich die Ergebnisse des EE-Verfahrens kaum zwischen "fit CO2" und "fit both". Der Wertebereich von S_i und σ ist in Abb. 26 deutlich niedriger als in Abb. 25 da hier der normierte RMSE verwendet wurde, dies hat jedoch keinen Einfluss auf die Reihenfolge der S_i-Werte.

Die mittels Bootstrapping bestimmten Konfidenzintervalle von S_i und σ sind bei "fit CO2 free ranges" teilweise sehr groß. Besonders für n_2 und K_{S3} zeigt sich hier eine große Unsicherheit bei der Bestimmung der Sensitivität (Abb. 25). Die Parameter des CO_2-Haushalts zeigen deutlich kleinere Konfidenzintervalle als die hydraulischen Parameter. Bei "fit CO2 realistic ranges" sind die Konfidenzintervalle für S_i recht klein. Die Reihenfolge der Sensitivität kann folglich eindeutig abgeschätzt werden. Für σ sind die Konfidenzintervalle insbesondere bei den hydraulischen Parametern deutlich größer als für S_i. Bei "fit both realistic ranges" zeigt sich insbesondere für P_{opt} eine große Unsicherheit bei der Bestimmung von S_i und σ (Abb. 26).

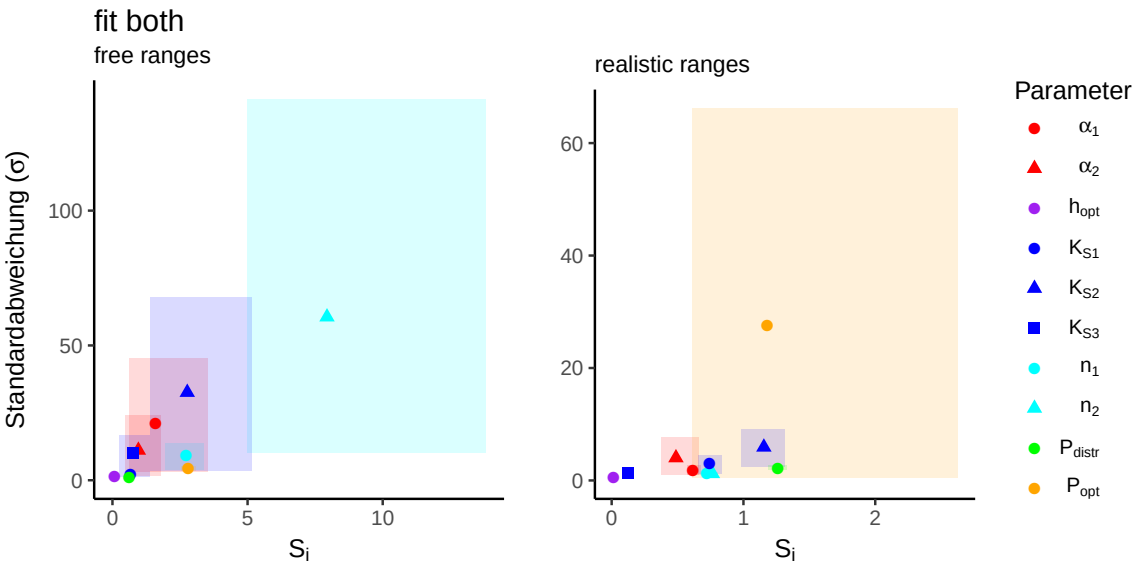


Abbildung 26 Elementary Effekts Plot bei unrealistisch weitem Wertebereich (links) und realistischem Wertebereich (rechts) der Parameter für die ungestörte Probe. Als Gütemaß wurde hier der kombinierte $RMSE_{norm}$ verwendet. Farbig hinterlegt sind die mittels Bootstrapping ermittelten 95%-Konfidenzintervalle der Sensitivitätsindizes.

In den Abbildungen 27 und 28 sind jeweils zwei der Parameter mit den höchsten S_i-Werten als Dottyplots dargestellt.

Für den weiten Wertebereich haben n_2, n_1 und P_{opt} die höchsten S_i-Werte. Um sowohl einen Parameter des Retentionsverhaltens als auch einen Parameter des CO_2-Haushalts des Bodens zu repräsentieren, wird in Abb. 27 an zweiter Stelle nicht n_1 sondern P_{opt} dargestellt. Für jeden Parameter ist jeweils die Interaktion mit einem weiteren Parameter durch einen Farbgradient dargestellt. Durch den Farbgradienten zeigt sich bei "free ranges" eine deutliche Interaktion zwischen n_2 und P_{opt} (Abb. 27). Bei n_2 zeigt sich im Dottyplot ein deutliches Optimum im unteren Bereich des realistischen Wertebereichs bzw. etwas unterhalb davon. Im Bereich des Optimums von n_2 wurde der beste Modellfit bei niedrigen P_{opt}-Werten erzielt. Bei hohen oder niedrigen Werten für n_2 wurde der RMSE durch hohe P_{opt}-Werte verbessert. Für P_{opt} lässt sich ein klares Optimum bei sehr niedrigen Werten erkennen. P_{opt} nimmt dabei Werte ein, die deutlich unterhalb des anhand der Messungen bestimmten realistischen Wertebereichs liegen. Bei einem guten Modellfit gehen die niedrigen P_{opt}-Werte stets mit n_2-Werten einher, die ungefähr im realistischen Wertebereich liegen.

Für den realistischen Wertebereich sind die sensitivsten Parameter P_{distr} und K_{S2}. Bei P_{distr} ist ein klares Optimum bei sehr niedrigen Werten sichtbar, wobei P_{distr} mit steigenden Werten von P_{opt} tendenziell niedrigere Werte einnehmen muss, um einen niedrigen RMSE zu erzielen (Abb. 28). Bei K_{S2} zeigt sich kein eindeutiges Optimum. Allerdings zeigt sich, dass bei hohen P_{distr}-Werten die Modellgüte durch hohe K_{S2}-Werte verbessert wurde.

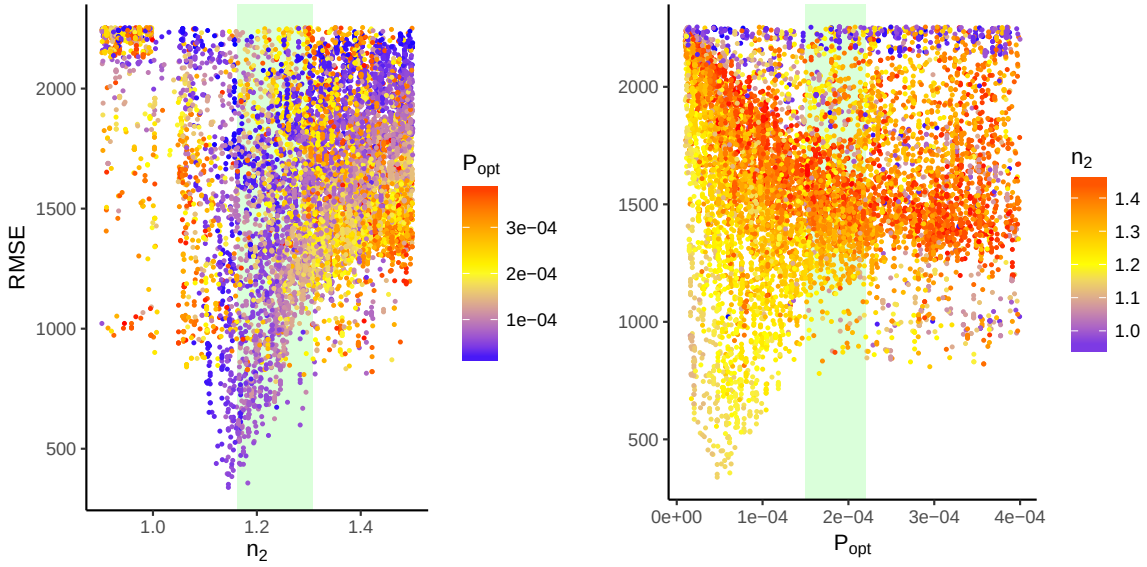


Abbildung 27 Dottyplots von zwei der sensitivsten Parameter des MC-Laufs "fit CO2 free ranges" für die ungestörte Probe. In grün ist der realistische Wertebereich unterlegt

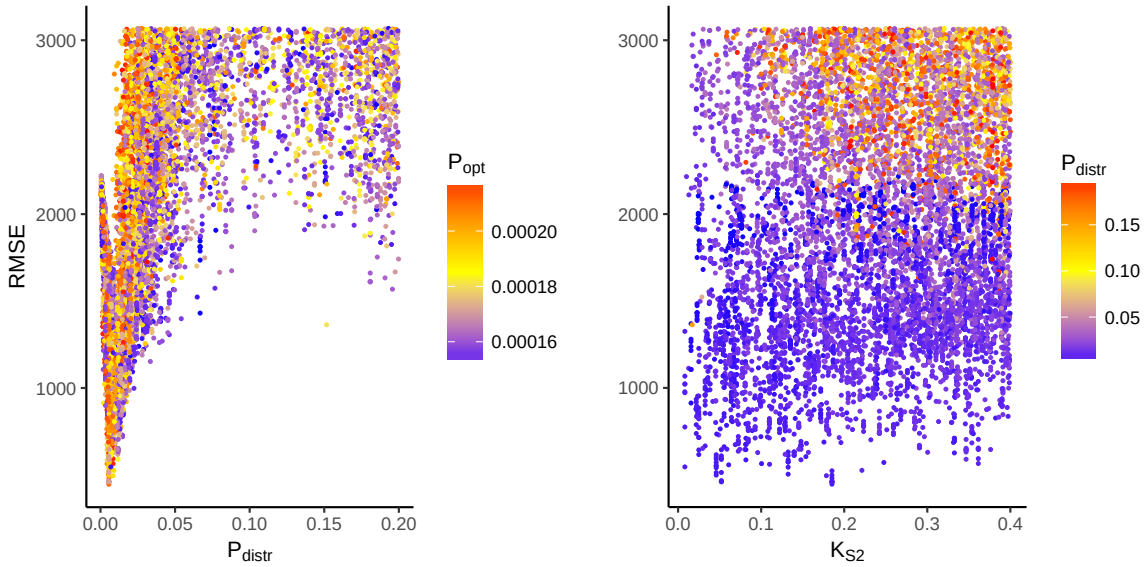


Abbildung 28 Dottyplots der zwei sensitivsten Parameter des MC-Laufs "fit CO2 realistic ranges" für die ungestörte Probe.

4.2.6 Prozessebene

Durch die Unterscheidung zwischen CO_2-Produktion und CO_2-Fluss im Modelloutput konnte untersucht werden, ob die Niederschlagsereignisse sich im Modell stärker durch die veränderte Diffusivität oder durch die gesteigerte Bodenrespiration auswirken. In Abbildung 29 ist während den Ereignissen eine starke Abnahme und danach ein deutlicher Peak im CO_2-Fluss zu erkennen. Die CO_2-Produktion bleibt unterhalb von -2 cm nahezu konstant, lediglich in den obersten 2 cm ist eine verringerte CO_2-Produktion mit dem Austrocknen des Bodens zu beobachten.

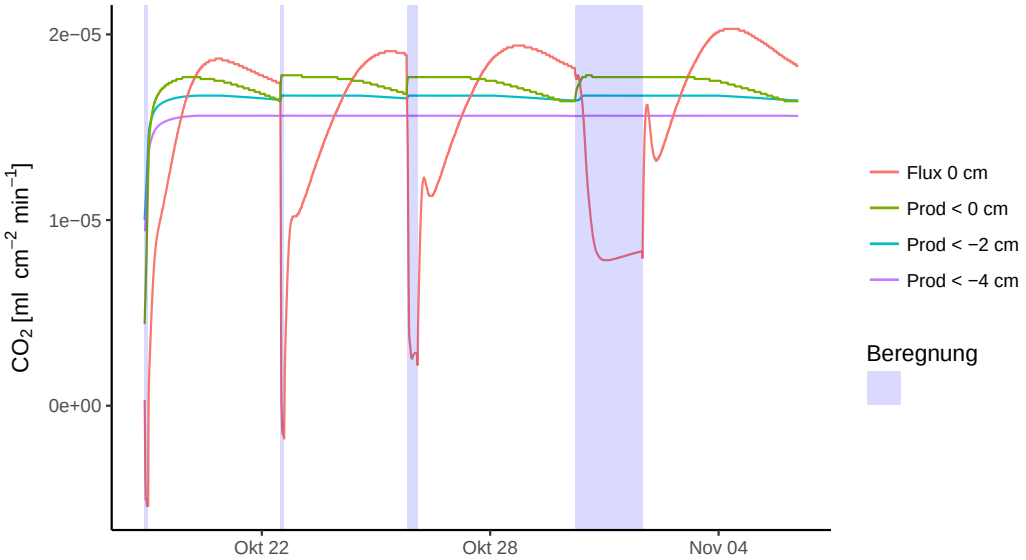


Abbildung 29 Modellierte Ganglinie der CO_2-Produktion (Prod < 0 cm) und des CO_2-Flusses (Flux < 0 cm) an der Bodenoberfläche. Außerdem sind die Anteile der CO_2-Produktion unterhalb von -2 cm sowie unterhalb von -4 cm dargestellt.

Bei der Karbonatverwitterung zeigen sich im Modell niedrigere Werte mit steigender Niederschlagsintensität (Tabelle 8). Um zu untersuchen, wie die Verwitterungsraten im Modell mit der CO_2-Konzentration während des Infiltrationsprozesses zusammenhängen, wurde für jede Intensität die mittlere CO_2-Konzentration ($\overline{CO_2}$) und die mittlere Ca^{2+}-Konzentration ($\overline{Ca^{2+}_{conc}}$) bestimmt. Da das CO_2 während des q-Peaks einen größeren Einfluss auf die Verwitterung hat, wurde außerdem ein nach q gewichteter Mittelwert berechnet. Hierfür wurden die CO_2-Werte mit q multipliziert (CO_{2q}). Der Mittelwert von CO_{2q} ($\overline{CO_{2q}}$) wurde anschließend durch den Mittelwert von q geteilt, um die richtige Einheit zu erhalten. Analog wurde auch der nach q gewichtete Mittelwert von SI berechnet ($\overline{SI_q}$). Während hohem q fließt mehr Wasser, das potentiell zur Verwitterung beitragen kann, weshalb der Einfluss von SI auf die Verwitterung steigt. Sowohl $\overline{CO_2}$ als auch $\overline{CO_{2q}}$ ist im Modell bei hohen Intensitäten niedriger, wobei der Gradient bei $\overline{CO_{2q}}$ deutlich stärker ist. $\overline{SI_q}$ steigt hingegen mit der Intensität, die Werte bleiben jedoch auch bei hohen Intensitäten sehr klein (Tabelle 8). $\overline{Ca^{2+}_{conc}}$ sinkt im Modell mit steigender Intensität leicht ab.

Zum Vergleich wurden $\overline{CO_2}$, $\overline{Ca^{2+}_{conc}}$ sowie $\overline{CO_{2q}}$ auch für die gemessenen Werte bestimmt. Für die Berechnung des gemessenen $\overline{CO_{2q}}$ wurden die modellierten q-Werte verwendet, da Messungen von q nur für die unterste Tiefenstufe vorliegen. Außerdem haben die modellierten q-Werte den Vorteil, dass sie keine Datenlücken aufweisen. Im Gegensatz zu den modellierten Werten steigt $\overline{CO_2}$ in den Messungen mit der Niederschlagsintensität. Bei $\overline{CO_{2q}}$ zeigt sich auch in den Messungen eine Abnahme mit steigender Intensität. Der Gradient ist allerdings deutlich schwächer als im Modell. $\overline{Ca^{2+}_{conc}}$ sinkt in den Messungen deutlich stärker mit der Intensität. Die absoluten Werte von $\overline{Ca^{2+}_{conc}}$ aus den Messungen sind etwa doppelt so hoch wie im Modell.

Tabelle 8 $\overline{CO_2}$, $\overline{CO_{2q}}$ und $\overline{Ca^{2+}_{conc}}$ in Abhängigkeit von der Niederschlagsintensität für den Modelloutput und die Messungen. Außerdem die modellierte $CaCO_3$-Verwitterung und $\overline{SI_q}$ während des jeweiligen Events.

	Intensität [mm h^{-1}]	$\overline{CO_2}$ [ppm]	$\overline{CO_{2q}}$ [ppm]	$\overline{SI_q}$ [-]	$\overline{Ca^{2+}_{conc}}$ [mg l^{-1}]	$CaCO_3$-Verwitterung [meq kg^{-1}]
modelliert	1	2416.22	2791.16	-0.02	38.78	1.19
	6	2000.97	2085.84	-0.03	36.49	0.85
	17	1956.02	1708.76	-0.07	36.41	0.62
gemessen	1	1884.55	1923.08	-	83.14	-
	6	2271.45	1853.59	-	79.22	-
	17	2376.90	1691.94	-	69.66	-

5 Diskussion

5.1 Messunsicherheit

5.1.1 Sickerrate & Bodenfeuchte

In den Bodenfeuchtemessungen war auffällig, dass θ nach der Beregnung mit hohen Intensitäten stufenweise abgesunken ist. Das stufenweise Absinken hängt möglicherweise mit Druckschwankungen zusammen, die bei der Regulierung des Unterdrucks in den Saugkerzen durch das automatische Ein- und Ausschalten der Pumpe auftraten (siehe Abschnitt 3.3.4).

Bei hohen Beregnungsintensitäten hat sich der Boden im Messzylinder von unten beginnend bis in die mittleren Tiefenstufen mit Wasser gesättigt. Dies ist ein Zeichen dafür, dass der untere Ausfluss die Sickerrate limitiert. Wäre die Sickerrate allein durch den K_S der Probe limitiert, würde sich eine Sättigungsfront von oben nach unten bewegen und nicht wie in den Messungen beobachtet von unten nach oben. Das Sickerwasser im Messzylinder kann also nicht ungestört abfließen, wie es ursprünglich geplant war. Die Saugkerze als unterer Auslauf hat jedoch den Vorteil, dass im Gegensatz zu einer offenen Drainage, das Eindringen von Luft ins System verhindert wird und somit das CO_2-Tiefenprofil ungestört bleibt. Bei weiteren Experimenten mit einem ähnlichen Versuchsaufbau sollten eventuell mehrere Saugkerzen am unteren Ende des Zylinders eingebaut werden, um den Rückstau von Sickerwasser zu verhindern. Eine weitere Möglichkeit wäre ein Auslauf mit einem Siphon, dadurch könnte eine freie Drainage gewährleistet und gleichzeitig der Gasaustausch verhindert werden.

Da die Sammelgefäße der Saugkerzen alle über die gleiche Pumpe evakuiert wurden und somit über Schläuche miteinander verbunden waren, konnte bei zu hohem Füllstand Wasser von einem Sammelgefäß in ein anderes geleitet werden. Dieses Überlaufen der Sammelgefäße wurde bei vereinzelten Versuchsdurchläufen von der zweitobersten in die unterste Saugkerze beobachtet, wenn der Versuch über einen längeren Zeitraum unbeaufsichtigt geblieben war. Bei den Vorversuchen, an einem mit Sand gefüllten Messzylinder, war die von den Saugkerzen gesammelte Wassermenge in den oberen Tiefenstufen nur sehr gering. Aus diesem Grund wurden für die oberen Tiefenstufen kleinere Sammelgefäße verwendet als für die unteren. Bei den tatsächlichen Versuchen lieferten die oberen Saugkerzen jedoch deutlich mehr Wasser als bei den Vorversuchen, weshalb sich die Dimensionierung der Sammelbehälter im Nachhinein als ungeeignet herausstellte. Die größere Wassermenge in den oberen Saugkerzen lässt sich vermutlich auf das höhere Matrixpotential der Bodenproben im Vergleich zum Sand zurückführen. Aufgrund des zeitlichen Rahmens konnte dieser Fehler nicht behoben werden. Es konnte lediglich versucht werden, ein Überlaufen, durch frühzeitiges Entleeren der Sammelgefäße, zu verhindern. Der zweite q-Peak, der teilweise gemessen wurde, ist möglicherweise auf das beschriebene Überlaufen zurückzuführen, da Wasser aus dem überfüllten Sammelgefäß einer der oberen Saugkerzen ins Sammelgefäß der untersten Saugkerze geflossen ist und die Messung von q beeinflusst hat. Allerdings lässt sich damit nicht der gleichzeitig auftretende Peak in der Leitfähigkeit erklären, da die Leitfähigkeit in einer gesonderten Messkammer gemessen wurde und hier kein Wasser aus anderen Saugkerzen eindringen konnte.

Eine weitere Erklärung für den zweiten q-Peak könnte die ungleichmäßige Regulierung des Unterdrucks in den Sammelgefäßen sein. Um den Unterdruck aufrecht zu erhalten, muss das Volumen des Wassers, welches die Saugkerzen liefern, durch Abpumpen des entsprechenden Luftvolumens kompensiert werden. Wenn aus allen Saugkerzen gleichzeitig Wasser kommt, muss die Pumpe deutlich häufiger Luft abpumpen, weshalb in diesem Zeitraum eventuell höhere Druckschwankungen auftraten. Sobald die oberen Saugkerzen kein Wasser mehr liefern, muss die Pumpe nur noch das Wasser aus der untersten Saugkerze kompensieren, um den Unterdruck aufrecht zu erhalten. Die Pumpe muss also in diesem Zeitraum seltener Luft aus den Sammelbehältern pumpen, was vermutlich zu einem konstanteren Unterdruck führte. Durch den konstanteren Unterdruck könnte die Durchflussrate der untersten Saugkerze gesteigert worden sein.

Bei der Messung von q könnten die Peaks aufgrund der halbstündlichen Messintervalle unterschätzt worden sein. Da das ausfließende Wasser kumulativ gemessen wurde, entspricht zwar das Integral von q der Wassermenge der Gesamtprobe, Schwankungen innerhalb des Messintervalls wurden dabei jedoch nicht aufgenommen. Dies betrifft hauptsächlich die Ganglinien der hohen Niederschlagsintensitäten, da bei diesen nur ein kurzer q-Peak aufgetreten ist. Bei niedriger Intensität stieg q zu einem längere Zeit konstanten Maximum an. Das Messintervall hatte daher bei niedriger Intensität vermutlich keinen Einfluss auf die Ergebnisse.

5.1.2 CO_2-Konzentration

Das CO_2-Tiefenprofil im Messzylinder entspricht wahrscheinlich nicht exakt den natürlichen Bedingungen, da das System durch die unterschiedlichen Messungen beeinflusst wurde. Besonders die Wasserentnahme der Saugkerzen könnte einen Einfluss auf das CO_2-Tiefenprofil haben. Zwar wird dem Boden auch unter natürlichen Bedingungen durch Wurzelaufnahme Wasser entnommen, die Entnahme ist dabei jedoch gleichmäßiger über das Bodenprofil verteilt. Da die Wasserproben der Bodenlösung jedoch nötig sind, um den Zusammenhang zwischen CO_2 und $CaCO_3$-Lösung zu untersuchen, wurde die damit verbundene Störung des Systems in Kauf genommen. Bei besserer Kenntnis der hydraulischen Eigenschaften des Bodens und mit einer feiner regulierbaren Unterdruckpumpe ließe sich diese Störung im Hinblick auf folgende Experimente deutlich verringern.

Zu der Störung des Systems durch die Wasserentnahme kommt hinzu, dass die oberen Saugkerzen bei niedrigem θ teilweise ausgetrocknet sind, was dazu führte, dass Luft angesaugt wurde. In den oberen Tiefenstufen konnten daher teilweise Artefakte in den Messungen entstehen. Die CO_2-Ganglinien der oberen Tiefenstufen sind zudem stärker von Randeffekten und einzelnen Makroporen beeinflusst.

5.1.3 Calcium

Durch den Unterdruck in den Saugkerzen entgast ein Teil des im gewonnenen Wasser gelösten Hydrogencarbonats, was zu einem Anstieg des pH-Werts führt. Dabei sinkt die Kalklöslichkeit und es kann zu einer Übersättigung der Lösung kommen. Damit Calcit ausfällt, müssen sich allerdings zuerst Kristallisationskeime bilden. Hierzu muss ein Sättigungsindex von 1 -

1.2 überschritten werden. Laut Grossmann & Udluft (1991) ist das Ausfallen von Calcit in Saugkerzen unter normalen Umständen sehr unwahrscheinlich.

Auch der Probenahmezeitpunkt kann einen Einfluss auf die Ca^{2+}-Konzentration in den unterschiedlichen Tiefenstufen haben. Bei einer späten Probenahme kann der Anteil an stärker mineralisiertem Wasser an der Probe steigen, da das später ausfließende Wasser länger im Kontakt mit dem Calcit im Boden ist. Mengenmäßig macht das Wasser, welches nach dem Hauptpeak ausfließt jedoch nur einen sehr geringen Anteil der Gesamtprobe aus. Der Effekt fällt daher höchstwahrscheinlich nicht ins Gewicht.

Dass bei zu hohem Füllstand Wasser von einem Sammelgefäß in ein anderes fließen konnte (siehe Abschnitt 5.1.1), hat vermutlich bei einzelnen Versuchen auch zu einer Verdünnung des Wassers im untersten Sammelgefäß geführt. So war beispielsweise bei der gestörten Probe nur bei einem Versuch Ca^{2+}_{conc} in der Tiefe -17 cm niedriger als in der Tiefe -14 cm. Bei diesem Versuch war das Sammelgefäß der zweitobersten Saugkerze überfüllt. Höchstwahrscheinlich hat das Wasser aus der höheren Saugkerzen mit niedrigerer Ca^{2+}_{conc} das Wasser der untersten Saugkerze verdünnt.

Bei der ungestörten Probe wurde für die hohen Intensitäten allerdings durchweg eine niedrigere Ca^{2+}_{conc} in der untersten Tiefenstufe gemessen und nicht nur bei überfülltem Sammelgefäß der höheren Saugkerzen. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass hier ein tatsächlicher Prozess gemessen wurde und es sich nicht nur um ein Artefakt des Messaufbaus handelt. Zudem zeigen die q-Daten dass nur bei einzelnen Versuchen der Peak, der wahrscheinlich mit dem Überlaufen in Verbindung steht, aufgetreten ist.

Bei den Ca^{2+}-Tiefenprofilen ist außerdem zu beachten, dass die gemessene Ca^{2+}_{conc} nur eine Mischprobe des Sickerwassers der jeweiligen Tiefenstufe beschreibt. Da sich die Mineralisierung des Sickerwassers im zeitlichen Verlauf deutlich verändert, entspricht das gemessene Ca^{2+}-Tiefenprofil nur dem Mittelwert des jeweiligen Beregnungsexperiments.

5.2 Prozesse

5.2.1 CO_2-Konzentration

Der deutliche Peak im CO_2, der nach jedem Beregnungsereignis auftrat, lässt sich hauptsächlich auf die geringere Diffusivität des nassen Bodens zurückführen. Bei hohem Wassergehalt des Bodens ist ein Großteil der Poren mit Wasser gefüllt und somit der Austausch zwischen Bodenluft und Atmosphäre gehemmt. Das produzierte CO_2 sammelt sich daher im Boden an (Maier et al., 2010). Zudem steigt mit einem Anstieg von θ die biologische Aktivität. Dieser Effekt ist jedoch hauptsächlich beim Anfeuchten von trockenem Boden relevant. Je nach Modellansatz wird davon ausgegangen, dass die optimale CO_2-Produktion schon bei einer relativen Wassersättigung von 30 % (Jassal et al., 2004) bis 60 % (Pumpanen et al., 2003) erreicht wird. Bei θ_s von etwa 60 % und einem θ_r von 10 % entspräche das in etwa einer absoluten Bodenfeuchte zwischen 25 und 40 % (Gleichung (7)). Wenn man davon ausgeht, dass die Werte von θ in dieser Arbeit durchgehend etwas unterschätzt wurden (siehe Abschnitt 3.3.3), liegt θ in den unteren Tiefenstufen auch zwischen den Beregnungsereignissen

nie deutlich unterhalb des Bereichs der optimalen CO_2-Produktion. Der Effekt der gesteigerten biologischen Aktivität ist demnach höchstens in den oberen Tiefenstufen entscheidend.

Da bei der CO_2-Messung nicht zwischen Produktion und Transport unterschieden werden konnte, wurden die Einflüsse von gehemmter Diffusion sowie gesteigerter Respiration auf den CO_2-Peak über das Modell quantifiziert. Die Modellergebnisse stimmen dabei mit der These überein, dass der CO_2-Peak hauptsächlich durch die gehemmte Diffusivität entsteht. Die Respiration bleibt im Modelloutput im Vergleich zur Diffusion weitestgehend konstant.

In der Studie von Maier et al. (2011) wurde der Einfluss von CO_2-Produktion und Transport auf den CO_2-Fluss an der Geländeoberfläche und auf den Speicher im Boden bereits für den Standort in Hartheim untersucht, an dem auch die Bodenproben der vorliegenden Arbeit genommen wurden. Dabei wurde ein deutlicher Einfluss von Niederschlagsereignissen auf den CO_2-Fluss und den Speicher festgestellt. In den dortigen Messungen wirkte sich der Niederschlag jedoch stärker auf die Respiration aus als auf den CO_2-Fluss. Im Gegensatz zu den Messungen der vorliegenden Arbeit ist der Boden in den Messungen von Maier et al. (2011) jedoch zwischen den Niederschlagsereignissen stärker ausgetrocknet. Aus diesem Grund hat sich die Limitierung der Respiration dort stärker ausgewirkt.

Das kurzzeitige Absinken des CO_2-Gehalts, das bei hohen Beregnungsintensitäten in den oberen Tiefenstufen beobachtet wurde, lässt sich durch die Lösung von CO_2 im Wasser erklären. Da das Beregnungswasser im Gleichgewicht mit dem atmosphärischen p_{CO_2} ist, aber im Verhältnis zum CO_2-Gehalt der Bodenluft untersättigt ist, geht bei der Infiltration CO_2 aus der Bodenluft in Lösung. Durch die pH-Pufferwirkung des Karbonats wird dieser Effekt noch verstärkt (Maier et al., 2010). Auch in der Studie von Maier et al. (2010) wurde bei hohen Niederschlagsintensitäten ein ähnliches Verhalten festgestellt. Dort wurde die CO_2-Abnahme teils auch deutlich tiefer im Boden beobachtet.

5.2.2 Calcium

Bei niedriger Beregnungsintensität zeigt sich im gut strukturierten Boden ein klares Ca^{2+}-Tiefenprofil. Mit steigendem CO_2 steigt hier auch Ca^{2+}_{conc} mit der Tiefe an. Dies lässt darauf schließen, dass sich bei niedriger Intensität schon im Oberboden ein Lösungsgleichgewicht zwischen Ca^{2+}_{conc} und CO_2 einstellt. Bei hoher Intensität wurde kein lineares Ca^{2+}-Tiefenprofil gemessen. Auch hier steigen CO_2 und Ca^{2+}_{conc} bis zu einer gewissen Tiefe an. Am unteren Ende der Probe sinkt Ca^{2+}_{conc} allerdings wieder deutlich ab.

Die niedrigeren Ca^{2+}_{conc}-Werte in der Tiefe lassen sich möglicherweise dadurch erklären, dass Wasser in Makroporen in tiefere Schichten fließt, bevor ein Lösungsgleichgewicht zwischen Calcit und der Bodenlösung erreicht ist. Das Wasser wäre damit im Verhältnis zum p_{CO_2} der Bodenluft Calcit-untersättigt. Es ist jedoch auch denkbar, dass bei der schnelleren Infiltration das Sickerwasser die Bodenprobe größtenteils vor dem CO_2-Peak verlässt und daraus die niedrigeren Ca^{2+}_{conc}-Werte resultieren. In diesem Fall könnte das Wasser weniger CO_2 aufnehmen und würde auch im Lösungsgleichgewicht weniger $CaCO_3$ lösen als das langsam infiltrierende Wasser.

Ob ein Lösungsgleichgewicht herrscht oder ob das Wasser Calcit-untersättigt ist, kann über den SI abgeschätzt werden. Für die Berechnung des SI wird jedoch der Kohlensäuregehalt benötigt (Stuyfzand, 1989). Da die Wasserproben im Unterdruck gesammelt wurden und damit der Kohlensäuregehalt gestört ist, konnte für die Proben kein SI berechnet werden. Da bei Hydrus auch die Lösungskinetik der Kalkverwitterung berücksichtigt wird, konnte der SI über die Modellergebnisse abgeschätzt werden. Dabei zeigt sich eine zunehmende Untersättigung mit steigender Intensität. Die Untersättigung hat im Modell jedoch nur einen geringfügigen Einfluss.

Um zu überprüfen, ob die niedrigeren Ca^{2+}_{conc}-Werte am Auslauf bei hohen Intensitäten darauf zurückzuführen sind, dass das Sickerwasser schon vor dem CO_2-Peak abfließt, wurden die nach q gewichteten mittleren CO_2-Konzentrationen ($\overline{CO_{2q}}$) während den unterschiedlichen Events berechnet. Dabei zeigt sich, dass $\overline{CO_{2q}}$ mit steigender Intensität sinkt. Dies bestärkt die These, dass die niedrigere $CaCO_3$-Verwitterung bei hohen Intensitäten unter anderem durch die zeitliche Entkoppelung von CO_2-Peak und q-Peak begründet ist. Der Gradient von $\overline{CO_{2q}}$ ist allerdings bei den gemessenen Werten deutlich weniger ausgeprägt als bei den modellierten. Gleichzeitig ist der Einfluss der Intensität auf Ca^{2+}_{conc} in den Messungen höher als im Modell. Es ist daher zu vermuten, dass der Effekt der Untersättigung in der Realität eine größere Rolle spielt als bei der Modellierung.

Die niedrigeren Ca^{2+}_{conc}-Werte in der untersten Tiefenstufe, die bei hohen Intensitäten gemessen wurden, resultieren wahrscheinlich aus einer Mischung beider Effekte, einerseits der zeitlichen Entkoppelung zwischen q-Peak und CO_2-Peak und andererseits einer stärkeren Calcit-Untersättigung bei schnellerer Infiltration.

Ein vergleichbarer Einfluss der Niederschlagsintensität wurde in Liu et al. (2007) und Yang et al. (2012) beobachtet. Dort wurden kontinuierliche Daten der Leitfähigkeit, der Calcit-Sättigung sowie des p_{CO_2} von Quellwasser an Karstquellen in Südwest-China erhoben. Bei Niederschlagsereignissen zeigte sich in manchen Quellen ein von der Intensität abhängiges Verhalten. Bei hoher Niederschlagsintensität sanken Leitfähigkeit und Calcit-Sättigung. Als Grund für das Absinken wurde die Verdünnung des austretenden Grundwassers mit Ereigniswasser genannt. Bei niedrigerer Intensität wurden hingegen erhöhte Werte von p_{CO_2} und Leitfähigkeit beobachtet. Die Calcit-Sättigung sank dabei auch bei niedrigen Intensitäten. Dieses Verhalten der Quellen wurde auf den erhöhten CO_2-Gehalt der Bodenluft und die dadurch erhöhte Calcit-Löslichkeit zurückgeführt. In diesen Studien ist jedoch im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit nicht der Effekt auf das Sickerwasser unmittelbar unterhalb des Bodens gemessen worden. Der dort beschriebene Verdünnungseffekt wurde daher auch durch Oberflächenabfluss beeinflusst.

Der Einfluss des unterschiedlich stark mineralisierten Sickerwassers auf den Unterboden oder das anstehende Gestein lässt sich anhand des Versuchsaufbaus nicht eindeutig bestimmen. Durch Infiltration von $CaCO_3$-untersättigtem Wasser in tiefere Schichten besteht eventuell bei hohen Niederschlagsintensitäten ein höheres $CaCO_3$-Lösungspotential im Unterboden. Durch die mit der $CaCO_3$-Verwitterung einhergehende erhöhte CO_2-Löslichkeit des Wassers wird dieser Effekt noch verstärkt. Die Niederschlagsintensität hätte demnach

in tiefgründigen Böden hauptsächlich einen Einfluss darauf, in welcher Tiefe die $CaCO_3$-Verwitterung stattfindet und weniger auf den absoluten Wert der Verwitterungsrate.

Ist das schnell infiltrierende Wasser bereits kalkgesättigt kann es, nachdem es ins Grundwasser infiltriert, kein weiteres CO_2 mehr lösen, da es keinen Kontakt mehr mit der Bodenluft hat. Das mit den hohen Niederschlagsintensitäten einhergehende präferentielle Fließen würde damit zu einer geringeren Verwitterungsrate führen.

Jedoch ist auch bei einer $CaCO_3$-gesättigten Lösung durch Mischung mit anderem Wasser eine zusätzliche Lösung von Calcit im Aquifer möglich. Dies liegt daran, dass die Löslichkeit von Calcit in Abhängigkeit von p_{CO_2} einer Wurzelfunktion folgt, während sich Ca^{2+}_{conc} und CO_2 beim Mischen unterschiedlicher Lösungen linear angleichen. Wenn sich also zwei $CaCO_3$-gesättigte Lösungen mischen, die sich im p_{CO_2} unterscheiden, ist die resultierende Lösung $CaCO_3$-untersättigt und kann wieder Calcit lösen (Runnells, 1969). Durch diesen Prozess könnte bei hohen Niederschlagsintensitäten infiltriertes schwach mineralisiertes Wasser durch Mischung mit stärker mineralisiertem Grundwasser im Karstaquifer zu Karbonatverwitterung führen. Aus den vorliegenden Ergebnisse geht also hervor, dass die räumliche Verteilung der Verwitterung im Boden von der Niederschlagsintensität abhängig sein kann.

Bei der homogenisierten Probe wurde auch bei hohen Intensitäten ein lineares Ca^{2+}-Tiefenprofil beobachtet. Da für die gestörte und die ungestörte Probe derselbe Boden verwendet wurde unterscheiden sich die Proben nicht in der mineralischen und organischen Zusammensetzung. Dies deutet darauf hin, dass der beobachtete Intensitätseffekt von der Bodenstruktur abhängig ist.

Die Berücksichtigung des Einflusses der Bodenstruktur ist für Kalkböden von großer Bedeutung, da Kalkböden häufig eine ausgeprägten Bodenstruktur aufweisen. Dies hängt damit zusammen, dass hohe Ca^{2+}-Konzentrationen im Boden die Strukturbildung und die Aggregatstabilität fördern (Bronick & Lal, 2005). Zudem sind die bei der Karbonatverwitterung zurückbleibenden Lösungsrückstände zumeist tonreich (Amelung et al., 2018). Ein hoher Tongehalt wirkt sich positiv auf die Strukturbildung aus (Bronick & Lal, 2005)

Bei der homogenisierten Probe war außerdem auffällig, dass anfangs eine sehr hohe Ca^{2+}-Lösungsrate beobachtet wurde, die jedoch von Versuch zu Versuch abnahm. Vermutlich besitzen die beim Sieben freigelegten Aggregatzwischenräume kalkreichere Oberflächen als die bereits stärker verarmten Aggregatoberflächen, was zu höheren Kalklösungsraten führt. Außerdem ist zu vermuten, dass das Wasser in der homogenisierten Probe in feineren Poren fließt, wo es eine größere Kontaktfläche mit der Mineralphase hat als in der ungestörten Probe, wo der Wasserfluss sich stärker auf präferentielle Fließwege konzentriert. Das schnelle Abnehmen der Kalk-Lösungsrate könnte zum Teil auf eine beginnende Verarmung der freigelegten Oberflächen zurückgehen. Zudem könnte im Laufe der Versuche bereits eine erneute Strukturbildung begonnen haben, wobei sich die Fließwege wieder stärker auf gewisse Bereiche konzentrieren und die Kontaktfläche zwischen dem Sickerwasser und der Festphase abnimmt. Beim wiederholten Beregnen der Probe wurde an der Oberfläche das Entstehen von Rissen beobachtet, was die These der beginnenden Strukturbildung bestärkt.

5.3 Modellierung

5.3.1 Abbildung der Prozesse

Durch die Modellergebnisse konnte gezeigt werden, dass mit Hydrus die gemessene Reaktion der Bodenproben auf unterschiedliche Niederschlagsintensitäten grundsätzlich abgebildet werden kann. Allerdings ließen sich nicht für alle Output-Variablen gleichzeitig gute Ergebnisse produzieren. Die CO_2-Dynamik ließ sich nur dann gut abbilden, wenn die $CaCO_3$-Verwitterung deutlich unterschätzt wurde. Es lässt sich daher vermuten, dass die Prozesse teilweise nicht realistisch abgebildet werden. Allerdings unterliegen auch die Messungen recht großen Unsicherheiten (siehe Abschnitt 5.1). Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass die modellierten Werte näher an der Realität sind als im Vergleich mit den Messungen anzunehmen ist. So wurde das System bei den Messungen beispielsweise durch die Wasserentnahme der Saugkerzen stark beeinflusst. Die schnelle Abnahme von θ in den Messungen könnte mit der Wasserentnahme zusammenhängen. Das Modell konnte die schnelle Abnahme wahrscheinlich nicht abbilden, da die Wasserentnahme nicht simuliert wurde. Eventuell hätte mit dem Parameter Root Water Uptake das entnommene Wasser aus dem System simuliert werden können. Um die Komplexität des Modells und damit die Unsicherheit bei der Kalibrierung nicht zusätzlich zu erhöhen, wurde diese Zusatzfunktion in der vorliegenden Arbeit allerdings außer acht gelassen.

Da θ in den Messungen tendenziell unterschätzt wurde, sind die höheren Werte im Modelloutput für die ungestörte Probe nicht zwingend unrealistisch. Die höhere Spannweite in den Messungen lässt allerdings vermuten, dass das Retentionsverhalten des Bodens nicht richtig abgebildet wird. Dies könnte mit den Makroporen des strukturierten Bodens zusammenhängen, die bei Sättigung einen hohen Wassergehalt aufweisen aber bereits bei niedrigen Saugspannungen entwässern. Da das Single Porosity Modell keine Differenzierung zwischen Matrixporosität und Makroporen zulässt, kann dieses Verhalten im Modell nicht richtig simuliert werden.

Bei der Modellierung des CO_2-Profils konnten die besten Ergebnisse für die unteren Tiefenstufen des homogenisierten Bodens erzielt werden. Beim ungestörten Boden konnte die CO_2-Dynamik dieser Tiefenstufen weniger gut abgebildet werden. Ein Grund dafür könnte sein, dass das Modell bei der gestörten Probe nur für zwei Beregnungsintensitäten kalibriert wurde und damit eine geringere Dynamik abbilden musste. Für die niedrige Intensität wurden bei der gestörten Probe keine Messungen durchgeführt. Ein weiterer Grund ist vermutlich, dass in der ungestörten Probe der Wasserfluss und der Gastransport sowohl in Makroporen als auch in der Bodenmatrix stattfinden können und das System deutlich heterogener ist. Um diese Heterogenität abzubilden, wäre das Dual-Permeability Modell näher an der Realität. In der homogenisierten Probe findet nur Matrixfluss statt, da die Bodenstruktur zerstört wurde. Aus diesem Grund kann der gestörte Boden mit dem Single Porosity Modell besser beschrieben werden.

In den oberen Tiefenstufen beider Proben wurde die CO_2-Dynamik im Modell deutlich schlechter abgebildet als in den unteren Tiefenstufen. Dies liegt unter anderem am Gütemaß,

das für die Parameteroptimierung verwendet wurde. Aufgrund der größeren Spannweite und den höheren absoluten Werten in den unteren Tiefenstufen, tragen diese stärker zum RMSE bei. Durch eine Normierung der RMSE-Werte für die unterschiedlichen Tiefenstufen ließe sich dieses Ungleichgewicht vermutlich ausgleichen. Durch einen MC-Lauf, bei dem für die Modellgüte lediglich die oberen Tiefenstufen berücksichtigt wurden, konnte gezeigt werden, dass das Modell auch die Dynamik in den oberen Tiefenstufen abbilden kann. Dabei wurden jedoch unrealistische Ergebnisse für θ und q erzeugt.

In der ungestörten Probe ist die CO_2-Dynamik in den oberen Tiefenstufen besonders stark durch Randeffekte und einzelne Makroporen beeinflusst. Diese Tiefenstufen unterliegen daher einer höheren Messunsicherheit. Ein weiterer Grund für die schlechtere Abbildung der oberen Tiefenstufen könnte jedoch auch die starke Calcit-Untersättigung des Beregnungswassers beim Eintreten in den Boden sein. Dadurch könnte die $CaCO_3$-Lösungskinetik nahe der Oberfläche einen besonders starken Einfluss auf die CO_2-Dynamik haben, der eventuell im Modell unterschätzt wird.

Die Ca^{2+}-Konzentration konnte vom Modell zwar gut abgebildet werden, jedoch nur bei einer Überschätzung von CO_2. Die gemessenen Ca^{2+}_{conc}-Werte könnten allerdings auch durch die Wasserentnahme der Saugkerzen beeinflusst sein. Da ein Teil des Sickerwassers bereits von den oberen Saugkerzen entnommen wird, kommt am unteren Auslauf weniger Wasser an. Dies könnte sich auch auf die Lösungsdynamik ausgewirkt haben.

5.3.2 Parametrisierung

Die hohe Anzahl an möglichen Parametern, die teilweise nur schwer oder gar nicht gemessen werden können, macht die Parametrisierung des Modells äußerst komplex. Obwohl das Modell in dieser Arbeit mit hochaufgelösten Daten kalibriert werden konnte und für die Parametrisierung Daten vorlagen, konnten die Parameterwerte teilweise nur mit großer Unsicherheit identifiziert werden. Bei schlechterer Datenverfügbarkeit ist deshalb fraglich, ob die Simulation der Kalkverwitterung mittels Hydrus geeignet ist, da eine sinnvolle Kalibrierung des Modell eventuell nicht möglich ist.

Außerdem zeigte sich bei der Modellkalibrierung, dass einige Parameter unrealistische Werte einnehmen mussten, um die Messungen besser abbilden zu können. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die hydraulischen Eigenschaften des Bodens mit dem Single Porosity Modell nicht realistisch abgebildet werden.

Das Dual-Permeability Modell spiegelt die tatsächlichen Prozesse in gut strukturierten Böden besser wider. So zeigt etwa die Porengrößenverteilung von strukturierten Böden häufig ein bimodales Muster (Kutílek, 2004). Auch in den vorliegenden Messungen wurden zwei Maxima der Porengrößenverteilung festgestellt. Dabei repräsentiert ein Peak die Matrixporosität und der zweite die Makroporen. Um eine solche bimodale Porengrößenverteilung abzubilden, muss die Retentionsfunktion für beide Porenräume separat angepasst werden, was ein Single Porosity Modell nicht zulässt.

In Kodešová et al. (2009) wurde für drei unterschiedlich gut strukturierte Böden festgestellt, dass der Wasserfluss und der Stofftransport mit dem Dual-Permeability Modell

besser abgebildet werden kann als mit dem Single-Porosity Modell. In der Arbeit wurden Messungen aus Infiltrationsexperimenten mit Hydrus-1D simuliert. Dabei wurde das Dual-Permeability Modell mit dem Single-Porosity Modell verglichen. Um die Unsicherheit bei der Parametrisierung des Dual-Permeability Modells zu verringern, mussten dabei jedoch viele der Parameter vorab bestimmt werden. Für die Abschätzung der Makroporosität wurden beispielsweise mikromorphologische Bilder verwendet.

Eine weitere Erhöhung der Modellkomplexität durch Integrieren des Dual-Permeability Modells würde demnach die Unsicherheiten bei der Modellkalibrierung vergrößern. Aufgrund der hohen Anzahl an zusätzlichen Parametern, die für das Dual-Permeability Modell benötigt werden, ist die eindeutige Identifizierung der Parameter mit diesem Ansatz erschwert. Es besteht besonders für gut strukturierte Böden ein hohes Risiko bei der Parameteroptimierung nur lokale Optima zu finden (Arora et al., 2012).

5.3.3 Sensitivitätsanalyse

Laut Pianosi et al. (2016) lassen sich durch die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse auch Rückschlüsse auf das reale System ziehen, wenn davon ausgegangen wird, dass im Modell die tatsächlichen Prozesse realistisch abgebildet werden.

Es zeigen sich bei der Sensitivitätsanalyse sowohl CO_2-Produktionsparameter (P_{opt} und P_{distr}) als auch hydraulische Parameter (K_S und n) als relevant für die Abbildung der Kalklösung und die dafür relevanten Prozesse. Es wird daher deutlich, dass die hydraulischen Eigenschaften eines Bodens einen großen Einfluss auf die CO_2-Dynamik und damit die Calcit-Lösung haben.

Die Rangfolge der S_i-Werte unterscheidet sich für die verschiedenen MC-Läufe allerdings deutlich. Daraus lässt sich schließen, dass die Rolle, die ein Parameter im Modell einnimmt, bei verändertem Wertebereich durch einen anderen Parameter kompensiert werden kann. Bei der Interaktion zwischen P_{opt} und P_{distr} lässt sich dies deutlich beobachten.

Da P_{opt} für die realistischeren Parametersätze auf den Wertebereich der Messungen begrenzt ist, wird die CO_2-Produktion über P_{distr} angepasst. Zwar sollte der Wert von P_{distr} die über das gesamte Profil integrierte Respiration nicht beeinflussen, allerdings zeigt sich, dass bei konstantem P_{opt} mit sinkendem P_{distr} die CO_2-Produktion im Modelloutput abnimmt.

In Šimůnek & Suarez (1993) wird erläutert, dass bei der Exponentialfunktion des Tiefengradients die Gesamtrespiration erst erreicht wird, wenn über eine unendliche Tiefe integriert wird. Da die Tiefe eines Bodenprofils stets endlich ist, muss die Exponentialfunktion normalisiert werden. Aus dem Benutzerhandbuch (Šimůnek et al., 2013) geht nicht eindeutig hervor, ob diese Normalisierung bei Hydrus intern durchgeführt wird. Die Modellierungsergebnisse zeigen aber, dass dies nicht der Fall ist. P_{distr} übernimmt demnach die Rolle von P_{opt} und sorgt für eine niedrige CO_2-Produktion. Beim Festsetzen von P_{distr} und P_{opt} wurden die CO_2-Werte stets überschätzt. Vermutlich ist das Modell nicht in der Lage, mit einer hohen CO_2-Produktion das CO_2-Profil abzubilden, weil der Gastransport unterschätzt wird. Der Gastransport wird im Modell hauptsächlich durch den Anteil von luftgefüllten Poren am gesamten Porenraum bestimmt. Dabei ist das Retentionsverhalten des Bodens und der K_S-Wert

entscheidend. Da in Realität eine ausgeprägte Bodenstruktur vorliegt, kann nicht von einem einzigen K_S-Wert für den ganzen Boden ausgegangen werden. Vielmehr müsste zwischen Makroporen und Bodenmatrix unterschieden werden, wie es durch den Dual-Permeability Ansatz erfolgt. Dies würde auch den Gastransport beeinflussen, da die Makroporen beim Trocknen des Bodens als erstes entwässern und damit auch bei recht hoher Bodenfeuchte einen guten Gasaustausch ermöglichen.

Bei der Sensitivitätsanalyse zeigte sich außerdem, dass durch Eingrenzung der Parameter in einen realistischen Wertebereich die Konfidenzintervalle der S_i-Werte deutlich verkleinert werden. Im realistischen Wertebereich lässt sich S_i also eindeutiger bestimmen. Da die Parameter im realistischen Wertebereich stärker auf ihre tatsächliche physikalische Funktion beschränkt werden, sind sie wahrscheinlich eindeutiger zu identifizieren. Bei einem weiten Wertebereich nehmen die Parameter vermutlich häufiger Werte an, bei denen der Effekt eines anderen Parameters kompensiert wird, wodurch die Identifizierbarkeit der Parameter erschwert wird.

6 Schlussfolgerung

Die Hypothese, dass die $CaCO_3$-Lösung im Boden kein statischer Prozess ist, sondern von dynamischen Faktoren wie der Niederschlagsintensität und der damit verbundenen Reaktion im CO_2-Profil der Bodenluft abhängig ist, konnte zumindest für einen gut strukturierten Boden qualitativ bestätigt werden. Aufgrund der begrenzten Datenlage lässt sich der Einfluss der Niederschlagsintensität allerdings nicht statistisch belastbar quantifizieren. Zudem weichen die Bedingungen im Versuchsaufbau stark von denen in natürlichen Böden ab. Das Ausmaß der in den Versuchen gemessenen Reaktion kann daher nicht unbedingt auf natürliche Böden übertragen werden.

Durch den Vergleich von einer ungestörten und einer durch Sieben homogenisierten Probe konnte gezeigt werden, dass die Reaktion auf ein Niederschlagsereignis bei unterschiedlich stark strukturierten Böden deutlich variieren kann. Bei niedriger Beregnungsintensität zeigt sich im gut strukturierten Boden ein klares Ca^{2+}-Tiefenprofil, mit steigendem CO_2 steigt hier auch Ca^{2+}_{conc} mit der Tiefe an. Dies lässt darauf schließen, dass sich bei niedriger Intensität schon im Oberboden ein Lösungsgleichgewicht zwischen $CaCO_3$ und der Bodenlösung einstellt. Bei hoher Intensität wurde jedoch kein lineares Ca^{2+}-Tiefenprofil gemessen. Auch hier steigen CO_2 und Ca^{2+}_{conc} bis zu einer gewissen Tiefe an, am unteren Ende der Probe sinkt Ca^{2+}_{conc} allerdings wieder deutlich ab. Dieses Verhalten wurde auf das Zusammenwirken von zwei Prozessen zurückgeführt. Einerseits der zeitlichen Entkoppelung von q-Peak und CO_2-Peak bei hohen Intensitäten. Andererseits darauf, dass sich bei der schnelleren Infiltration kein Lösungsgleichgewicht einstellen kann. Das Sickerwasser ist demnach Calcit-untersättigt. Bei homogenisiertem Boden zeigte sich auch bei hohen Beregnungsintensitäten ein lineares Ca^{2+}-Tiefenprofil. Dies unterstreicht die These, dass die Dynamik der $CaCO_3$-Lösung im Boden abhängig von der Bodenstruktur ist.

Die Modellierungsergebnisse zeigen, dass die Dynamik zwischen CO_2 und $CaCO_3$-Lösung mit Hydrus prinzipiell abgebildet werden kann. Die unterschiedlichen Niederschlagsintensitäten hatten auch in den modellierten Daten einen Einfluss auf die Kalklösung. Allerdings konnten nicht für beide Messgrößen gleichzeitig gute Ergebnisse erzielt werden. Da im Modell mehrere Prozesse und ihre Interaktion gleichzeitig simuliert werden, ist eine große Zahl an Parametern nötig, wovon einige die hydraulischen Eigenschaften des Bodens und andere den CO_2-Haushalt des Bodens beschreiben. Einige der benötigten Parameter sind nur unter hohem zeitlichen Aufwand im Labor messbar und lassen sich ohne Messungen nur mit großen Unsicherheiten abschätzen. Aus diesem Grund ist eine Parametrisierung des Modells ohne vorliegende Messdaten zur Kalibrierung besonders für strukturreiche Böden nur schwer möglich.

Aufgrund der vorliegenden Messungen konnte die Parametrisierung des Modells mittels Monte-Carlo-Verfahren erfolgreich optimiert werden. Für beide Bodenproben konnte die Modellperformance deutlich verbessert werden, wenn einige Parameter außerhalb des realistischen Wertebereichs lagen. Dies lässt vermuten, dass die fehlende Implementierung der Bodenstruktur im Modell durch unrealistische Parameter kompensiert wird. In geringen Tie-

fen konnte das Modell die gemessenen CO_2-Werte nur schlecht abbilden. Einen Grund dafür könnte unter anderem das verwendete Gütemaß zur Parameteroptimierung darstellen.

Die CO_2-Messungen der unteren Tiefenstufen wurden beim gesiebten Boden deutlich besser abgebildet als beim ungestörten. Bei starkem Bodengefüge scheint das Modell also größere Probleme zu haben. Das liegt vermutlich daran, dass die Differenzierung zwischen Wasserfluss in der Bodenmatrix und in den Makroporen mit dem in Hydrus verwendeten Single-Porosity Ansatz nicht möglich ist. Für einen gut strukturierten Boden wäre ein Dual-Permeability Ansatz näher an der Realität. Eine Dual-Permeability Option ist in Hydrus zwar bereits implementiert, diese lässt sich in der derzeitigen Version jedoch nicht mit dem UNSATCHEM Modul kombinieren. Durch eine Kombination dieser beiden Module könnte vermutlich eine deutliche Verbesserung der Modellperformance für stark strukturierte Böden erreicht werden. Die zusätzlich benötigten Parameter würden allerdings zu größeren Unsicherheiten bei der Modellkalibrierung führen.

Bei der Sensitivitätsanalyse wurde deutlich, dass teilweise starke Interaktionen zwischen den Parametern auftreten. Die CO_2-Dynamik im Boden ist sowohl von Parametern abhängig, die die CO_2-Produktion direkt betreffen, als auch von hydraulischen Parametern, die den Wasserfluss beeinflussen und sich darüber indirekt auf den CO_2-Gehalt auswirken. Die Rangfolge der Sensitivitätsindizes schwankt stark mit veränderten Grenzwerten für die Parameter. Es lässt sich daher schlussfolgern, dass der Einfluss einzelner Parameter durch andere kompensiert werden kann, wenn deren Wertebereich eingeschränkt wird.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit geht hervor, dass ein Einfluss der Niederschlagsintensität auf die Karbonatverwitterung in natürlichen Böden bestehen kann und dieser auch durch derzeitige Modelle abgebildet werden kann. Bei großskaligen Modellgebieten oder Simulationen längerer Zeitreihen könnte jedoch die Parametrisierung aufgrund der hohen Modellkomplexität problematisch werden. Zudem sind hochaufgelöste Niederschlagsdaten notwendig, um den Intensitätseffekt abbilden zu können.

Ob die Berücksichtigung der Niederschlagsintensität bei der Simulation der Karbonatverwitterung eine signifikante Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit bewirkt und damit der höhere Rechenaufwand im Gegensatz zu einfacheren Modellansätzen gerechtfertigt ist, lässt sich anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht abschließend beurteilen. Die Ergebnisse verdeutlichen jedoch die Komplexität des Kalklösungsprozesses in Böden und zeigen, dass eine Vielzahl an Umweltfaktoren daran beteiligt sind. Um quantitative Aussagen über die Relevanz des Intensitätseffekts treffen zu können, sind weitere Messungen unter natürlichen Bedingungen notwendig.

Literaturverzeichnis

Ahnert, F. (2015). *Einführung in die Geomorphologie*, Volume 8103. UTB.

Amelung, W., H.-P. Blume, H. Fleige, R. Horn, E. Kandeler, I. Kögel-Knabner, R. Kretzschmar, K. Stahr, & B.-M. Wilke (2018). *Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde*. Springer Berlin Heidelberg.

Appelo, C. A. J. & D. Postma (2004). *Geochemistry, groundwater and pollution*. CRC press.

Arora, B., B. Mohanty, & J. McGuire (2012). Uncertainty in dual permeability model parameters for structured soils. *Water resources research 48*(1).

Baldini, J. U., F. McDermott, D. L. Hoffmann, D. A. Richards, & N. Clipson (2008). Very high-frequency and seasonal cave atmosphere PCO2 variability: Implications for stalagmite growth and oxygen isotope-based paleoclimate records. *Earth and Planetary Science Letters 272*(1-2), 118–129.

Bourdon, B., S. Bureau, M. B. Andersen, E. Pili, & A. Hubert (2009). Weathering rates from top to bottom in a carbonate environment. *Chemical Geology 258*(3-4), 275–287.

Bronick, C. & R. Lal (2005). Soil structure and management: a review. *Geoderma 124*(1-2), 3–22.

Carroll, J. J., J. D. Slupsky, & A. E. Mather (1991). The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *Journal of Physical and Chemical Reference Data 20*(6), 1201–1209.

Carsel, R. F. & R. S. Parrish (1988). Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics.

Chai, T. & R. R. Draxler (2014). Root mean square error (RMSE) or mean absolute error (MAE)? – arguments against avoiding RMSE in the literature. *Geoscientific Model Development 7*(3), 1247–1250.

De Vries, W. & M. Posch (2003). Derivation of cation exchange constants for sand, löss, clay and peat soils on the basis of field measurements in the netherlands. Technical report, Alterra.

Delta-T Devices Ltd. (1999). Theta probe soil moisture sensor type ML2x user manual.

Falkowski, P., R. Scholes, E. Boyle, J. Canadell, D. Canfield, J. Elser, N. Gruber, K. Hibbard, P. Högberg, S. Linder, et al. (2000). The global carbon cycle: a test of our knowledge of earth as a system. *science 290*(5490), 291–296.

Grossmann, J. & P. Udluft (1991). The extraction of soil water by the suction-cup method: a review. *Journal of soil science 42*(1), 83–93.

Hartmann, J., N. Jansen, H. H. Dürr, S. Kempe, & P. Köhler (2009). Global CO2-consumption by chemical weathering: What is the contribution of highly active weathering regions? *Global and Planetary Change 69*(4), 185–194.

Holst, J., R. Barnard, E. Brandes, N. Buchmann, A. Gessler, & L. Jaeger (2008). Impacts of summer water limitation on the carbon balance of a scots pine forest in the southern upper rhine plain. *agricultural and forest meteorology 148*(11), 1815–1826.

Jassal, R., T. Black, G. Drewitt, M. Novak, D. Gaumont-Guay, & Z. Nesic (2004). A model of the production and transport of CO2 in soil: predicting soil CO2 concentrations and CO2 efflux from a forest floor. *Agricultural and Forest Meteorology 124*(3-4), 219–236.

Jin, L., N. Ogrinc, S. K. Hamilton, K. Szramek, T. Kanduc, & L. M. Walter (2009). Inorganic carbon isotope systematics in soil profiles undergoing silicate and carbonate weathering (southern michigan, USA). *Chemical Geology 264*(1-4), 139–153.

Kodešová, R., N. Vignozzi, M. Rohošková, T. Hájková, M. Kočárek, M. Pagliai, J. Kozák, & J. Šimůnek (2009). Impact of varying soil structure on transport processes in different diagnostic horizons of three soil types. *Journal of Contaminant Hydrology 104*(1-4), 107–125.

Kutílek, M. (2004). Soil hydraulic properties as related to soil structure. *Soil and Tillage Research 79*(2), 175–184.

Lerman, A. & F. T. Mackenzie (2005). CO2 air–sea exchange due to calcium carbonate and organic matter storage, and its implications for the global carbon cycle. *Aquatic Geochemistry 11*(4), 345–390.

Liu, Z., W. Dreybrodt, & H. Liu (2011). Atmospheric CO2 sink: Silicate weathering or carbonate weathering? *Applied Geochemistry 26*, S292–S294.

Liu, Z., Q. Li, H. Sun, & J. Wang (2007). Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of sw china: soil co2 and dilution effects. *Journal of Hydrology 337*(1-2), 207–223.

Maier, M., H. Schack-Kirchner, E. Hildebrand, & J. Holst (2010). Pore-space CO_2 dynamics in a deep, well-aerated soil. *European Journal of Soil Science 61*(6), 877–887.

Maier, M., H. Schack-Kirchner, E. Hildebrand, & D. Schindler (2011). Soil CO2 efflux vs. soil respiration: Implications for flux models. *Agricultural and Forest Meteorology 151*(12), 1723–1730.

Mallants, D., B. P. Mohanty, A. Vervoort, & J. Feyen (1997). Spatial analysis of saturated hydraulic conductivity in a soil with macropores. *Soil Technology 10*(2), 115–131.

Martin, J. B. (2017). Carbonate minerals in the global carbon cycle. *Chemical Geology 449*, 58–72.

Pianosi, F., K. Beven, J. Freer, J. W. Hall, J. Rougier, D. B. Stephenson, & T. Wagener (2016). Sensitivity analysis of environmental models: A systematic review with practical workflow. *Environmental Modelling & Software 79*, 214–232.

Pianosi, F., F. Sarrazin, & T. Wagener (2015). A matlab toolbox for global sensitivity analysis. *Environmental Modelling & Software 70*, 80–85.

Plummer, L. N. & E. Busenberg (1982). The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in co2-h2o solutions between 0 and 90 c, and an evaluation of the aqueous model for the system caco3-co2-h2o. *Geochimica et cosmochimica acta 46*(6), 1011–1040.

Pumpanen, J., H. Ilvesniemi, & P. Hari (2003). A process-based model for predicting soil carbon dioxide efflux and concentration. *Soil Science Society of America Journal 67*(2), 402.

R Core Team (2016). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing.

Robbins, C. (1985). The caco3-co2-h2o system in soils. *J. Agron. Educ 14*(1), 3–7.

Romero-Mujalli, G., J. Hartmann, & J. Börker (2018). Temperature and CO2 dependency of global carbonate weathering fluxes – implications for future carbonate weathering research. *Chemical Geology*.

Runnells, D. D. (1969). Diagenesis, chemical sediments, and the mixing of natural waters. *Journal of Sedimentary Research 39*(3).

Sherwin, C. M. & J. U. Baldini (2011). Cave air and hydrological controls on prior calcite precipitation and stalagmite growth rates: Implications for palaeoclimate reconstructions using speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta 75*(14), 3915–3929.

Šimůnek, J., M. Sejna, H. Saito, M. Sakai, & M. T. Van Genuchten (2013). The hydrus-1d software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. version 4.08.

Šimůnek, J. & D. L. Suarez (1993). Modeling of carbon dioxide transport and production in soil: 1. model development.

Stuyfzand, P. (1989). An accurate, relatively simple calculation of the saturation index of calcite for fresh to salt water. *Journal of Hydrology 105*(1-2), 95–107.

van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils 1. *Soil Science Society of America Journal 44*(5), 892–898.

Vereecken, H., M. Weynants, M. Javaux, Y. Pachepsky, M. G. Schaap, & M. van Genuchten (2010). Using pedotransfer functions to estimate the van genuchten–mualem soil hydraulic properties: A review. *Vadose Zone Journal 9*(4), 795.

Williams, P. W. (1983). The role of the subcutaneous zone in karst hydrology. *Journal of hydrology 61* (1-3), 45–67.

WTW GmbH (2011). Multi 3420 operating manual. Technical report.

Yang, R., Z. Liu, C. Zeng, & M. Zhao (2012). Response of epikarst hydrochemical changes to soil CO2 and weather conditions at chenqi, puding, SW china. *Journal of Hydrology 468-469*, 151–158.

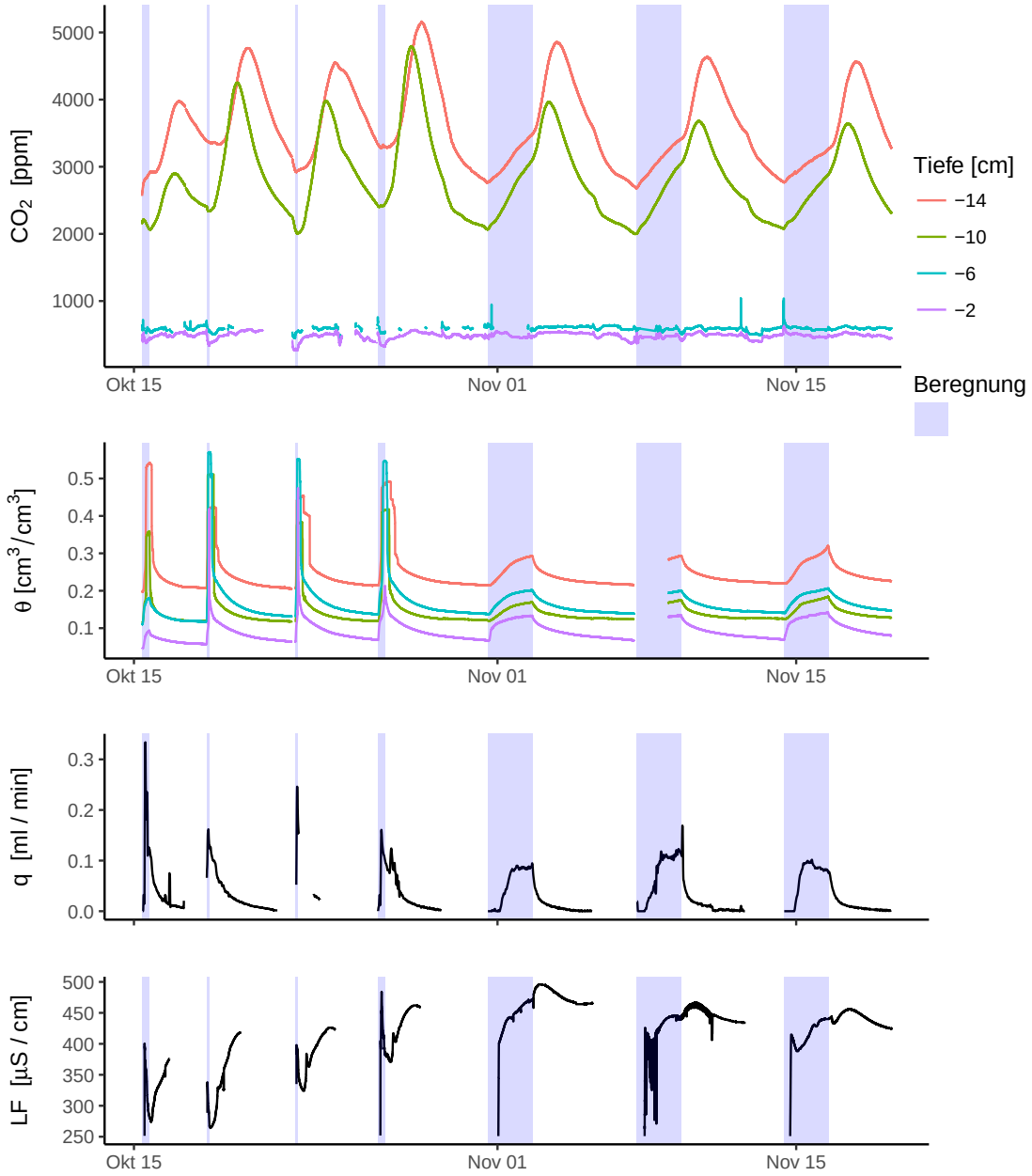
Yiqi, L. & X. Zhou (2010). *Soil respiration and the environment.* Elsevier.

Anhang

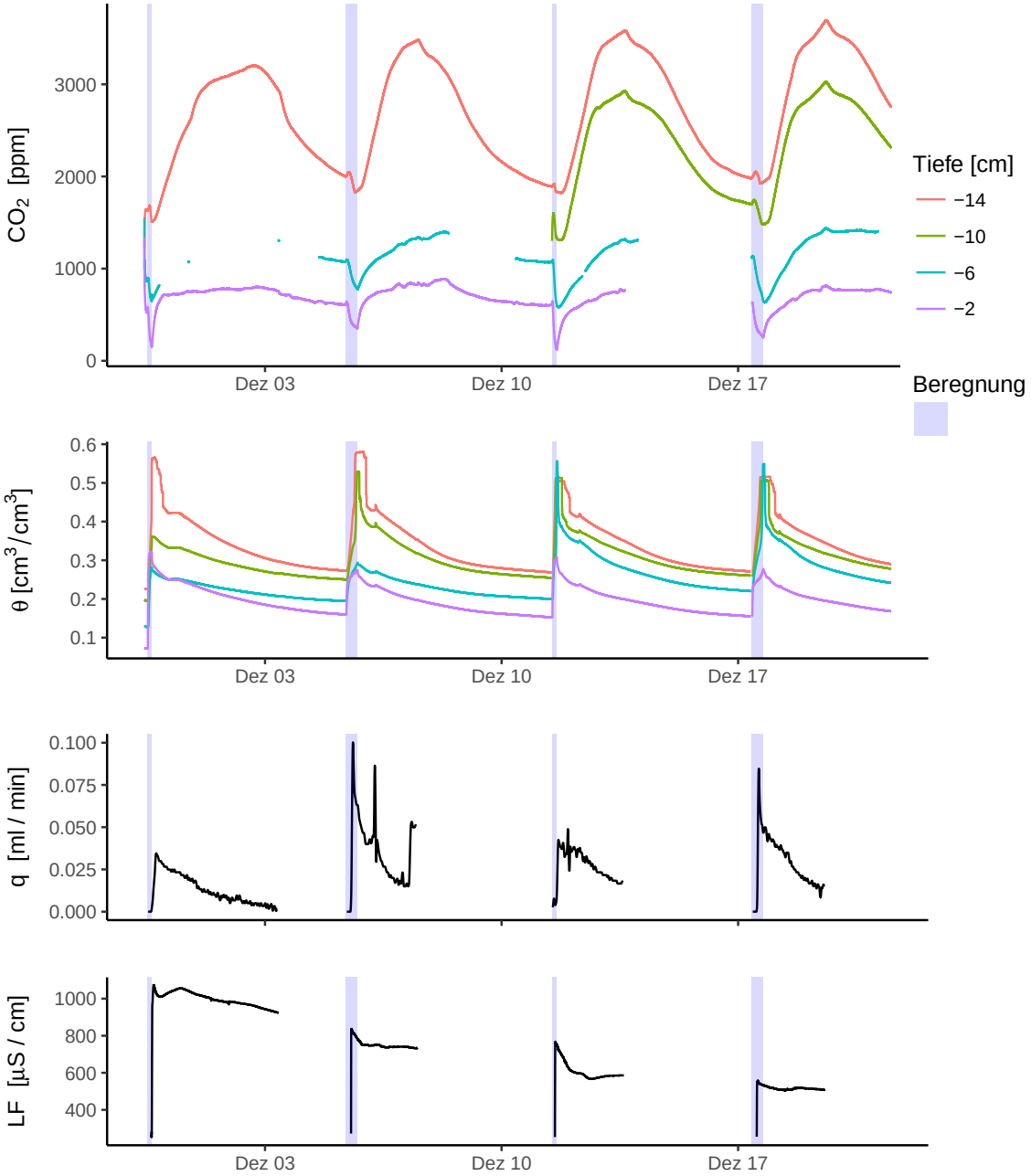
Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung	Einheit
α	Parameter des Lufteintrittpunktes	cm^{-1}
CO_2	CO_2-Konzentration der Bodenluft	ppm
$\overline{CO_{2q}}$	nach q gewichtete mittlere CO_2-Konzentration	ppm
CO_3^{2-}	Carbonat-Anion	-
Ca_{conc}^{2+}	Ca^{2+}-Konzentration der Bodenlösung	mg l^{-1}
$CaCO_3$	Calcit	-
dt_{max}	Maximal erlaubter Zeitschritt bei Hydrus	min
EE	Elementary Effects	-
H_2CO_3	Kohlensäuregehalt	meq l^{-1}
HCO_3^-	Hydrogencarbonat-Anion	-
h_{opt}	Saugspannung ab der die maximale CO_2-Produktion stattfindet	cm
K_S	gesättigte Wasserleitfähigkeit	cm min^{-1}
LF	elektrische Leitfähigkeit	μS cm^{-1}
MC-Lauf	Monte-Carlo Lauf	-
n	Formparameter der Retentionskurve	-
p_{CO_2}	CO_2-Partialdruck	hPa
P_{distr}	Parameter der Tiefenverteilung der CO_2-Produktion im Boden	cm^{-1}
pF	negativ dekadischer Logarithmus des Matrixpotentials	-
P_{opt}	maximale CO_2-Produktion im Boden	cm min^{-1}
q	Sickerrate	ml m^{-1}
RMSE	Root Mean Square Error	-
$RMSE_{norm}$	normierter RMSE	-
sd	Standardabweichung der besten 5% der Modellläufe	-
S_e	relative Wassersättigung des Bodens	-
SI	Sättigungsindex von Calcit	-
$\overline{SI_q}$	nach q gewichteter mittlerer Sättigungsindex	-
S_i	Sensitivitätsindex	-
σ	Standardabweichung der Elementary Effects	-
θ	volumetrische Bodenfeuchte	cm^3 cm^{-3}
θ_r	residualer Wassergehalt	cm^3 cm^{-3}
θ_s	Wassergehalt bei Sättigung	cm^3 cm^{-3}

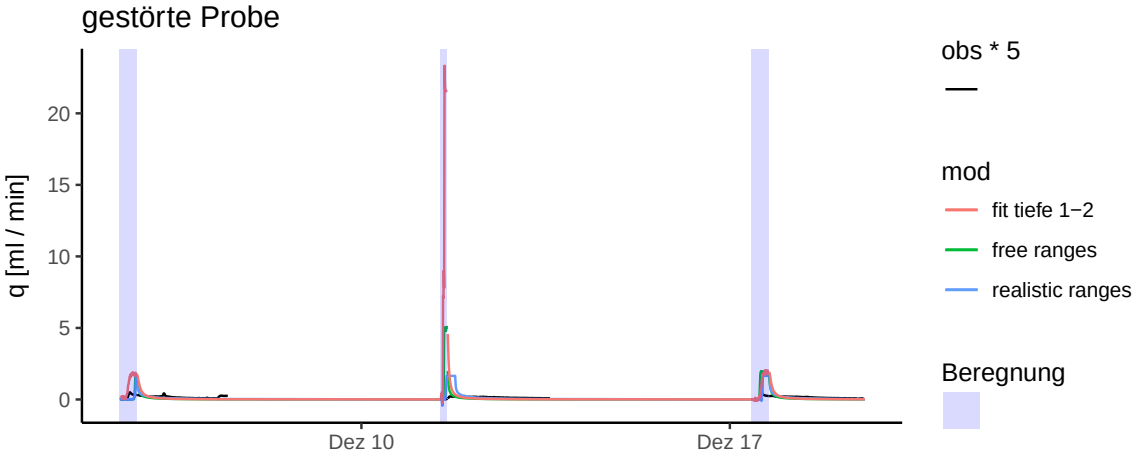
Abbildungen im Anhang



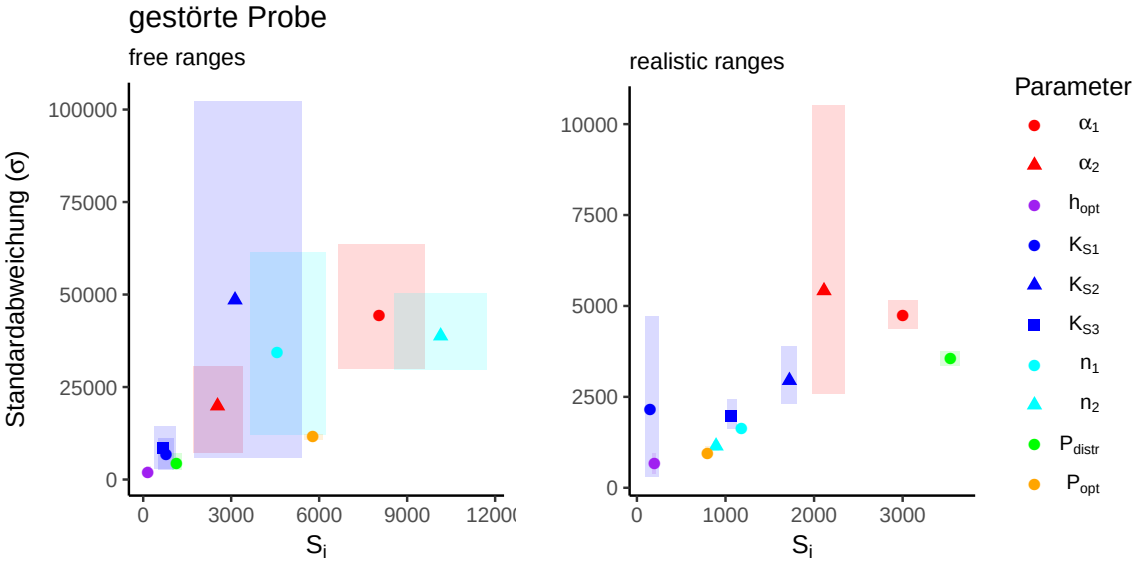
Anhang 1 Zeitreihen aller kontinuierlich gemessenen Variablen der ungestörten Probe über den gesamten Messzeitraum.



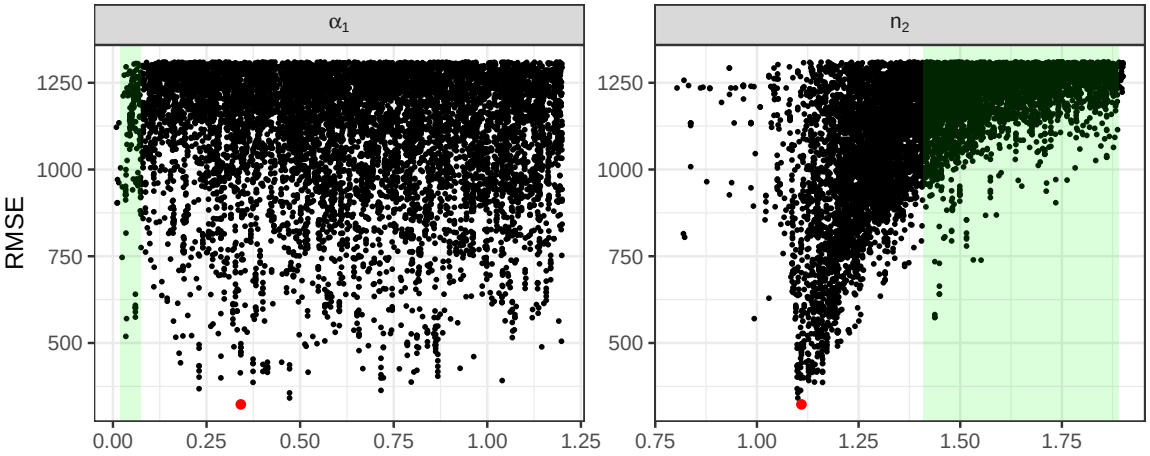
Anhang 2 Zeitreihen aller kontinuierlich gemessenen Variablen der gestörten Probe über den gesamten Messzeitraum.



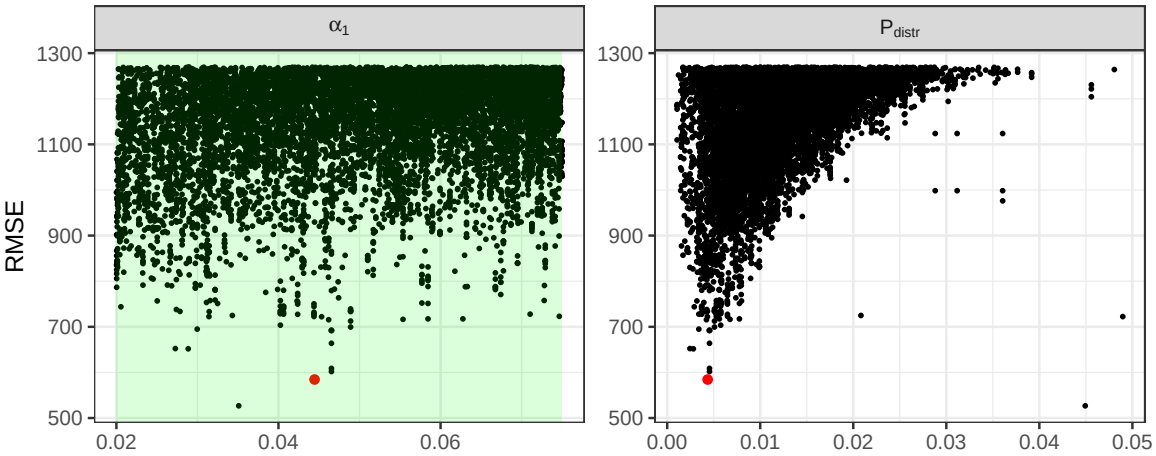
Anhang 3 Gemessene (obs) und modellierte (mod) Ganglinie von q für den gestörten Boden. Die gemessenen Werte wurden mit dem Korrekturfaktor 5 multipliziert.



Anhang 4 Elementary Effekts Plot bei unrealistisch weitem Wertebereich (links) und realistischem Wertebereich (rechts) der Parameter für die gestörte Probe. Als Gütemaß wurde hier der RMSE für CO_2 verwendet. Farbig hinterlegt sind die mittels Bootstrapping ermittelten 95%-Konfidenzintervalle der Sensitivitätsindizes.



Anhang 5 Dottyplots der zwei sensitivsten Parameter des MC-Laufs "free ranges" für die gestörte Probe. In grün ist der realistische Wertebereich unterlegt



Anhang 6 Dottyplots der zwei sensitivsten Parameter des MC-Laufs "realistic ranges" für die gestörte Probe. In grün ist der realistische Wertebereich unterlegt

R-Code Monte-Carlo Funktion

```
##########################################
#Funktion für Monte carlo Runs mit Hydrus
#parallelisiert
##########################################

mc_parallel2<-function(nr=100,#Anzahl Modellläufe
                       #Parameter Ranges
                       ranges,
                       #Parameter die nicht variiert werden
                       fixed,
                       #wie oft soll das Modell parallel gerechnet werden
                       n_parallel=20,
                       #soll UNSATCHEM verwendet werden
                       UNSAT=T,
                       #maximale Wartezeit nach der das Modell abgebrochen wird
                       sleep=5,
                       #Tiefen die Benutzt werden um Objective Function zu ermitteln
                       fit.tiefe=c(-2,-6,-10,-14),
                       #soll die lower Boundary free drain verwendet werden
                       free_drain=T,# wenn False wird seepage face verwendet
                       #soll  die Objective Function auch für Ca gefittet werden
                       fit.calcium=T,
                       #Anzahl Knoten
                       n_nodes=9,
                       #Verteilung des Bodenmaterials
                       Mat=c(rep(1,3),rep(2,5),3),
                       #Anzahl Print times
                       print_times=100,
                       #maximaler Zeitschritt
                       dtmax=10,
                       #Länge der Warm-up-Periode in Minuten
                       traintime=4500,
                       #soll 'kinetic solution' verwendet werden?
                       kin_sol=T,
                       #wenn recalc = T werden die nicht konvergierten Modellruns
                       #mit niedrigerem dtmax erneut berechnet.
                       recalc=T,
                       #minimal akzeptierte Zeilenanzahl des Modelloutputs
                       #die akzeptiert wird
                       #wenn das Modell nicht vollstädig durchgelaufen ist
                       #wird sonst der RMSE berechnet obwohl
                       #möglicherweise nicht alle Intensitäten repräsentiert werden
                       min_nrows=2500,
                       #welche Messungen werden als Referenz verwendet
                       obs=all_s){
  #Startzeit wird gespeichert um später die Gesamtzeit des MC-laufs ausgeben zu können
  starttime<-Sys.time()

  #Rscript mit Hydrus Functionen ausführen
  #in diesem Skript werden die Funktionen
  #atmos.in, profile.in, selector.in, hydrus.exe,
  #read_hydrus.out und read_conc.out definiert
  source("//FUHYS013/Freiberg/rcode/modellierung/hydrus_input.R")
```

```
  #M als Anzahl der Parameter
  M<-ncol(ranges)
  #für die EE Funktion muss nr  =  r*(M+1) also wird nr angepasst
  r<-round(nr/(M+1))
  nr<-r*(M+1)
  #für die OAT Funktion müssen Parameterranges als Liste vorliegen
  distr_par<-as.list(ranges)
  #Paramatersätze mit  OAT-sampling und Latin Hypercube Sampling (lhs) ziehen
  par<-SAFER::OAT_sampling(r=r,M=M,distr_fun = "unif",distr_par = distr_par,
                           samp_strat = "lhs",des_type = "radial")

  #Parametersätze als data.frame und mit Parameternamen die übergeben wurden
  par<-as.data.frame(par)
  colnames(par)<-colnames(ranges)

#lade Datensatz all.R
load("//FUHYS013/Freiberg/daten/all.R")
#tmax ist die Zeitdifferenz vom ersten zum letzten Messwert in Minuten
tmax<-as.numeric(difftime(max(obs$date),min(obs$date),units = "min"))

#Vektoren für die parallelisiert aufgerufenen Hydrus-Ordner und Dateinamen
file<-paste0("UNSC",1:n_parallel)
projektpfad<-paste0("//FUHYS013/Freiberg/Hydrus/UNSC",1:n_parallel,"/")
programmpfad<-paste0("//FUHYS013/Freiberg/programme/Hydrus-1D_4-",1:n_parallel,"/")

#falls Hydrus gerade noch ausgeführt wird wird es jetzt gestoppt,
#da sonst die Inputdateien nicht bearbeitet werden können
system("taskkill /IM H1D_UNSC.EXE",show.output.on.console=F)
Sys.sleep(2)

#Schleife um inputs für alle parallelisierten Ordner zu schreiben
for (i in 1:n_parallel){
  #Atmospärischen Input mit atmos.in Funktion definieren
  atmos.in(obs=obs,
           total_t = tmax,
           projektpfad = projektpfad[i],mainpath ="//FUHYS013/Freiberg/")

  #Bodenprofil im Modell mittels profile.in Funktion anpassen
  profile.in(projektpfad = projektpfad[i],
             Mat = Mat,n_nodes = n_nodes,th=seq(0.2,0.4,len=n_nodes))
}

#Vektoren für RMSE & NSE anlegen
rmse<-rep(NA,nr)
rmse_ca<-rep(NA,nr)
rmse_both<-rep(NA,nr)
nse<-rep(NA,nr)

print("start of mc loop")
#Monte-Carlo-Schleife mit nr Durchläufen in n_parallel Abständen,
#da bei jedem i n_parallel Modellläufe gerechnet werden
for (i in seq(1,nr,n_parallel)){
```

```
#zweite Schleife für parallelisiertes ausführen des Modells
for (j in 1:n_parallel){
  #falls die Anzahl MC-Läufe nicht durch n_parallel teilbar ist
  #werden die überschüssigen parallelisierten Läufe nicht durchgeführt
  if(nrow(par)>=(i+j-1)){

    #Parametersatz i+j-1 mit den fix-Parametern zusammenfügen
    pars<-cbind(par[(i+j-1),],fixed)

    #Den i-ten Parametersatz mit selector.in Funktion dem Modell übergeben
    selector.in(params = pars,
                projektpfad = projektpfad[j],
                tmax=tmax,
                UNSC = UNSAT,
                free_drain=free_drain,
                print_times = print_times,
                dtmax = dtmax,
                kin_sol = kin_sol)


    #Hydrus mittels hydrus.exe Funktion ausführen
    hydrus.exe(file = file[j],UNSC=UNSAT,hide_hydrus = T,
               programmpfad = programmpfad[j],wait = T,
               scriptpath = "//FUHYS013/Freiberg/Hydrus/")
  }#Ende if Schleife
}#Ende Parallelisierungsschleife

#kurz verschnaufen
Sys.sleep(1)

#interne Funktion um CPU der Prozesse abzufragen
#dabei gibt "sleep" die maximale Rechenzeit an die Hydrus gegeben wird
check_CPU<-function(sleep2=sleep){

  #Cmd-line Abfrage für Liste aller tasks mit CPU Angabe
  tasklist<-system(
"wmic path Win32_PerfFormattedData_PerfProc_Process get Name,PercentProcessorTime",
    intern=T)
  #diese Liste an Stellen mit mindestens zwei Leerzeichen zerschneiden
  tasksplit<-strsplit(tasklist[2:(length(tasklist)-1)]," \\s+")
  #Listenelemente aneinander hängen
  tasks<-do.call("rbind",tasksplit)
  #aktuelle Uhrzeit speichern
  startpoint<-Sys.time()

  #wenn in der taskliste H1D_UNSC vorkommt, also Hydrus gerade ausgeführt wird...
  if(length(grep("H1D_UNSC",tasks))>0){

    #...while-Schleife starten in der abgefragt wird ob Hydrus noch
    #mehr als 2 mal eine CPU über 0 braucht
    #und ob die Schleife schon länger läuft als die maximal erlaubte Zeit
    while(length(which(tasks[grep("H1D_UNSC",tasks),2]>0))>2&
          as.numeric(difftime(Sys.time(),startpoint,units = "sec"))<=sleep2){
```

```
      #kurz verschnaufen
      Sys.sleep(0.1)
      #Taskliste aktualisieren
      tasklist<-system(
  "wmic path Win32_PerfFormattedData_PerfProc_Process get Name,PercentProcessorTime",
        intern=T)
      tasksplit<-strsplit(tasklist[2:(length(tasklist)-1)]," \\s+")
      tasks<-do.call("rbind",tasksplit)
    }#Ende der while-Schleife
    #Zeit die gewartet wurde ausgeben
    print(difftime(Sys.time(),startpoint,units = "sec"))
    }#Ende der if-Schleife
}#Ende der check CPU-Funktion

#CPU checken
check_CPU()
#wenn CPU auf 0 ist oder Zeit überschritten ist wird das Modell beendet
system("taskkill /IM H1D_UNSC.EXE",show.output.on.console=F)

#da immer wieder ein Fehlerfenster auftritt das man wegklicken muss
#wird hier geprüft ob das Fenster schon wieder da ist
fault_check<-shell('tasklist /FI "IMAGENAME eq WerFault.exe"',intern = T)
#wenn es da ist...
if(length(grep("INFORMATION",fault_check))==0){
  #wird es einfach geschlossen
  system("taskkill /IM WerFault.exe",show.output.on.console=F)}

#eventuell nicht mehr nötig aber Redundanz schadet nie:
#also nochmal checken ob Hydrus noch offen ist, da sonst die Funktion abbricht
exe_check<-shell('tasklist /FI "IMAGENAME eq H1D_UNSC.EXE"',intern = T)

#wenn es offen ist dann wird es jetzt geschlossen
while(length(grep("INFORMATION",exe_check))==0){
  Sys.sleep(0.01)
  exe_check<-shell('tasklist /FI "IMAGENAME eq H1D_UNSC.EXE"',intern = T)
  system("taskkill /IM H1D_UNSC.EXE",show.output.on.console=F)
}

#parallelisierte Schleife um in allen Hydrus-Ordnern die Outputs einzulesen
#und den Modellfit zu berechnen
for (j in 1:n_parallel){
  #falls die Anzahl MC-Läufe nicht durch n_parallel teilbar ist
  #werden die überschüssigen parallelisierten Läufe nicht durchgeführt
  if(length(rmse)>=(i+j-1)){

    #wenn auch für Calcium gefittet werden soll
    if(fit.calcium==T){
      #Den Calcium Output mittels read_conc.out einlesen
      outca<-read_conc.out(projektpfad = projektpfad[j],obs=obs,min_nrows=min_nrows)
    }else{
      #sonst NA übergeben
      outca<-list(NA,NA,NA,NA)
    }
```

```
      #Den CO2 Output mittels read_hydrus.out einlesen
      out<-read_hydrus.out(projektpfad=projektpfad[j],
                           UNSC=UNSAT,fit.tiefe = fit.tiefe,
                           traintime=traintime,min_nrows=min_nrows,obs=obs)

      #Die Funktionen übergeben eine Liste
      #das erste Listenelement enthält die gemessenen und modellierten Ganglinien

      ca_vals<-outca[[1]]
      co2_vals<-out[[1]]

      #das dritte Listenelement enthält den NSE
      nse[(i+j-1)]<-out[[3]]

      #mit den outputs wird der normierte RMSE berechnet
      #checken ob die outputs nicht NAs sind
      if(!is.na(out[[2]])&!is.na(outca[[2]])){
        #RMSE norm durch teilen durch sd der Messungen berechnen
        #und dann den Mittelwert von CO2 und Calcium RMSE bilden
        rmse_both[(i+j-1)]<-
          (out[[2]]/sd(co2_vals$CO2_raw,na.rm = T)+
             outca[[2]]/sd(ca_vals$ca_conc,na.rm = T))/2
        }#Ende der if-Schleife

      #das zweite Listenelement enthält den RMSE
      rmse[(i+j-1)]<-out[[2]]
      rmse_ca[(i+j-1)]<-outca[[2]]
      nse[(i+j-1)]<-out[[3]]
    }#Ende if length rmse
    }#Ende for j-parallel

  #Fortschritt der Schleife ausgeben
  print(paste(i/nr*100,"%"))
  #RMSE Werte der parallelen Modellläufe ausgeben
  print(rmse[i:(i+n_parallel-1)])
  #speichern der Daten als Liste falls später ein Fehler auftritt
  mc<-list(rmse,par,nse,rmse_ca,rmse_both)
  save(mc,file="//FUHYS013/Freiberg/Hydrus/montecarlo/mc_temp.R")

  #Müllabfuhr
  gc()
}#Ende Monte-Carlo-Schleife

##############################################
#langsamer werden wenn NAs auftraten
##############################################

#Faktor um den die Wartezeit bei check CPU verlängert wird
sleep_fac<-1
#neuer dtmax
dtmax2<-dtmax
#Faktor um den dtmax verringert wird
dtmax_fac<-1
```

```r
#while-Schleife in der abgefragt wird ob
#NAs im RMSE-Vektor vorkommen
#dtmax2 größer gleich 0.1 ist
#und ob dtmax überhaupt verkleinert werden soll (recalc=T)
while(is.na(mean(rmse))&dtmax2>=0.1&recalc==T){
  #der Faktor dtmax_fac wird erhöht
  dtmax_fac<-10*dtmax_fac
  #dtmax2 wird durch dtmax_fac geteilt
  dtmax2<-  dtmax2/dtmax_fac

  #alle NAs werden aus RMSE-vektoren ausgeschnitten
  rmse_na<-rmse[is.na(rmse)]
  rmse_ca_na<-rmse_ca[is.na(rmse)]
  rmse_both_na<-rmse_both[is.na(rmse)]

  #Ausgabe wie viele NAs nochmal berechnet werden
  print(paste("recalculating",length(rmse_na)," NA models with dtmax =",dtmax2))

  #alle NAs werden aus NSE-vektor ausgeschnitten
  nse_na<-nse[is.na(rmse)]

  #Monte-Carlo-schleife nochmal über NAs laufen lassen
  for (i in seq(1,length(rmse_na),n_parallel)){
    #Parallelisierungsschleife
    for (j in 1:n_parallel){
      #falls die Anzahl MC-Läufe nicht durch n_parallel teilbar ist
      #werden die überschüssigen parallelisierten Läufe nicht durchgeführt
      if(nrow(par[is.na(rmse),])>=(i+j-1)){
        #Parametersatz i mit den fix-Parametern zusammenfügen
        pars<-cbind(par[is.na(rmse),][(i+j-1),],fixed)

        #selector.in Funktion mit dem i-ten Parametersatz
        selector.in(params = pars,
                    projektpfad = projektpfad[j],
                    tmax=tmax,
                    UNSC = UNSAT,
                    free_drain=free_drain,
                    print_times = print_times,
                    dtmax = dtmax2)

        #hydrus ausführen
        hydrus.exe(file = file[j],UNSC=UNSAT,hide_hydrus = T,
                   programmpfad = programmpfad[j],wait = T,
                   scriptpath = "//FUHYS013/Freiberg/Hydrus/")
      }#Ende if nrow par
    }#Ende for j parallel

  Sys.sleep(1)
  #CPU checken
  check_CPU(sleep = sleep+15*sleep_fac)

  #wenn Modelle fertig sind oder Zeit überschritten ist wird Hydrus geschlossen
  system("taskkill /IM H1D_UNSC.EXE",show.output.on.console=F)
```

```r
#schauen ob die Fehlermeldung da ist
fault_check<-shell('tasklist /FI "IMAGENAME eq WerFault.exe"',intern = T)
#wenn ja die Meldung schließen
if(length(grep("INFORMATION",fault_check))==0){
  system("taskkill /IM WerFault.exe",show.output.on.console=F)}

#nochmal schauen ob hydrus wirklich zu ist
exe_check<-shell('tasklist /FI "IMAGENAME eq H1D_UNSC.EXE"',intern = T)
#wenn nein hydrus schließen
while(length(grep("INFORMATION",exe_check))==0){
  Sys.sleep(0.01)
  exe_check<-shell('tasklist /FI "IMAGENAME eq H1D_UNSC.EXE"',intern = T)
  system("taskkill /IM H1D_UNSC.EXE",show.output.on.console=F)
}

#Schleife um Modellfit zu berechnen
for (j in 1:n_parallel){
  if(length(rmse_na)>=(i+j-1)){

      #CO2 und Calcium-Werte mittels Funktionen einlesen
    if(fit.calcium==T){
      outca<-read_conc.out(projektpfad = projektpfad[j],obs=obs,min_nrows=min_nrows)
  }else{
    outca<-list(NA,NA,NA,NA)
  }
  out<-read_hydrus.out(projektpfad=projektpfad[j],
                       UNSC=UNSAT,fit.tiefe = fit.tiefe,
                       traintime=traintime,min_nrows=min_nrows,obs=obs)

  #RMSE norm berechnen
  ca_vals<-outca[[1]]
  co2_vals<-out[[1]]
  #schauen ob der RMSE der über die Funktionen berechnet wurde kein NA ist
  if(!is.na(out[[2]])&!is.na(outca[[2]])){
    #RMSE norm als mittel von CO2 und CA fit
    rmse_both_na[(i+j-1)]<-(out[[2]]/sd(co2_vals$CO2_raw,na.rm = T)+
                            outca[[2]]/sd(ca_vals$ca_conc,na.rm = T))/2
    }#Ende if

  #Objective Functions in Vektoren schreiben
  rmse_na[(i+j-1)]<-out[[2]]
  rmse_ca_na[(i+j-1)]<-outca[[2]]
  nse_na[(i+j-1)]<-out[[3]]
  }#Ende if length rmse
}#Ende for j parallel

#Fortschritt der NA-Schleife ausgeben
print(paste(i/length(rmse_na)*100,"%"))
#RMSE Werte ausgeben
print(rmse_na[i:(i+n_parallel-1)])
#speichern der Daten falls später ein Fehler auftritt
mc<-list(rmse,par,nse,rmse_ca,rmse_both)
save(mc,file="//FUHYS013/Freiberg/Hydrus/montecarlo/mc_temp.R")
```

```
    }#Ende Monte-Carlo NA-Schleife

    #sleep_fac um 2 erhöhen
    sleep_fac<-sleep_fac+2
    #die neu berechneten RMSE werte in die Stellen des RMSE-vektors schreiben an denen NAs waren
    rmse_ca[is.na(rmse)]<-rmse_ca_na
    rmse_both[is.na(rmse)]<-rmse_both_na
    rmse[is.na(rmse)]<-rmse_na

    #dasselbe für NSE
    nse[is.na(nse)]<-nse_na
  }#Ende while NA schleife

  ##################################
  #Ergebnisse des MC-Laufs ausgeben
  ##################################

  #Output in Liste schreiben
  mc<-list(rmse,par,nse,rmse_ca,rmse_both)

  #falls mehr als 100 Modellläufe gemacht wurden
  if(nr>100){
    #eine Datei mit Uhrzeit und Datum im Namen speichern um überschreiben zu verhindern
    filename<-paste0("mc_",nr,"-",format(Sys.time(),"%m-%d_%H.%M"))
    save(mc,file = paste0(mcpfad,filename,".R"))
    #ausgeben welche Datei gespeichert wurde
    print(paste("saved file",filename))}

  #ausgeben wielange der MC-Lauf insgesamt gedauert hat
  print("calculation time:")
  print(Sys.time()-starttime)
  #ausgeben wieviel Prozent  nicht NAs  waren
  print(paste(length(which(!is.na(rmse)))/nr*100,"% succesfully calculated"))

  #Ausgabe der Parameter & entsprechenden Modellfits
  return(mc)
}#Ende
```

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde.

Freiburg, 18. März 2019 Laurin Freiberg