

Benjamin Gralher

Isotopenprofile in der flüssigen und gasförmigen Phase im Boden – Messung und Auswertung



Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. M. Weiler Freiburg i.Br., Juli 2009

Institut für Hydrologie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i.Br.

Benjamin Gralher

Isotopenprofile in der flüssigen und gasförmigen Phase im Boden – Messung und Auswertung

Referent: Prof. Dr. M. Weiler Koreferent: Dr. Ch. Külls

Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. M. Weiler Freiburg i.Br., Juli 2009

I	Inha	Itsver	zeich	nis
---	------	---------------	-------	-----

I	Inhaltsverzeichnis	v
II	Abbildungsverzeichnis	VIII
III	Verzeichnis der Abbildungen im Anhang	x
IV	Tabellenverzeichnis	XII
V	Verzeichnis der Tabellen im Anhang	XII
VI	Liste der Symbole und Abkürzungen	XIII
VII	Zusammenfassung	xv
VIII	English Summary	XVI
1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Stand der Forschung	3
1.	2.1 Isotopenhydrologie	3
1.	2.2 Erhebung von Isotopendaten	5
1.3	Zielsetzung dieser Arbeit	9
2	Theoretische Grundlagen	11
2.1	Stabile Isotope	11
2.	1.1 Delta-Notation	11
2.	1.2 Isotopisches Gleichgewicht	12
2.	1.3 Kinetik	14
2.	1.4 Natürliche Auswirkungen	15
2.	1.5 Bestimmung der Grundwasserneubildung	16
2.2	Ungesättigter Fluss und Stofftransport	16
3	Beschreibung der Standorte	19
3.1	Standort Schönberg	19
3.2	Standort Riegel / Kaiserstuhl	20
4	Methodik	23
4.1	Geländearbeit	23
4.	1.1 Schönberg	23
4.	1.2 Riegel / Kaiserstuhl	25

4.2	Lab	orarbeit	26
4	.2.1	Umgang mit Geländeproben	29
4	.2.2	Umgang mit künstlich erstellten Proben	31
4.3	Мос	lellierung	32
5	Erg	ebnisse	35
5.1	Sch	önberg	35
5	.1.1	Bodenfeuchte	35
5	.1.2	Stechzylinderprofile	36
5	.1.3	Bohrstockprofile	38
5.2	Rieg	gel / Kaiserstuhl	40
5	.2.1	Cobra-Profil	40
5	.2.2	Bohrstockprofile / Transsekt	43
5.3	Kür	stliche Proben	45
5	.3.1	Sand	45
5	.3.2	Schluff	50
5.4	Мос	lellierung	55
5	.4.1	Daten und Parameter	55
5	.4.2	Erste Versuche und Schwierigkeiten	59
5	.4.3	Modellergebnisse	62
6	Dis	Cussion	63
6 6.1	Dis l Sch	önberg	63 63
6 6.1 6	Disl Sch .1.1	önberg Bodenfeuchte	63 63 63
6 6.1 6	Disl Sch .1.1 .1.2	önberg Bodenfeuchte Stechzylinderproben	63 63 63 63
6 6.1 6 6	Disl Sch .1.1 .1.2 .1.3	önberg Bodenfeuchte Stechzylinderproben Bohrstockproben	63 63 63 63 65
6 6.1 6 6 6.2	Disl Sch 0.1.1 0.1.2 0.1.3 Rieg	önberg Bodenfeuchte Stechzylinderproben Bohrstockproben gel / Kaiserstuhl	63 63 63 63 65 66
6.1 6 6 6.2 6	Disl Sch .1.1 .1.2 .1.3 Rieg .2.1	önberg Bodenfeuchte Stechzylinderproben Bohrstockproben gel / Kaiserstuhl Cobra-Profil	63 63 63 65 66 66
6.1 6 6 6.2 6 6	Disl Sch 5.1.1 5.1.2 5.1.3 Rieg 5.2.1 5.2.2	önberg Bodenfeuchte Stechzylinderproben Bohrstockproben gel / Kaiserstuhl Cobra-Profil Bohrstockprofile / Transsekt	63 63 63 65 66 66 69
6.1 6 6 6.2 6 6.3	Disl Sch .1.1 .1.2 .1.3 Rieg .2.1 .2.2 Kür	önberg Bodenfeuchte Stechzylinderproben Bohrstockproben gel / Kaiserstuhl Cobra-Profil Bohrstockprofile / Transsekt stliche Proben	63 63 63 65 66 66 69 70
6.1 6 6 6.2 6 6.3 6	Disl Sch .1.1 .1.2 .1.3 Rieg .2.1 .2.2 Kür .3.1	önberg Bodenfeuchte Stechzylinderproben Bohrstockproben gel / Kaiserstuhl Cobra-Profil Bohrstockprofile / Transsekt stliche Proben Sand	63 63 63 65 66 66 69 70 71
6.1 6 6.2 6.3 6 6.3	Disl Sch .1.1 .1.2 .1.3 Rieg .2.1 .2.2 Kür .3.1 .3.2	önberg Bodenfeuchte Stechzylinderproben Bohrstockproben gel / Kaiserstuhl Cobra-Profil Bohrstockprofile / Transsekt stliche Proben Sand Schluff	63 63 63 65 66 66 69 70 71 71
6.1 6 6.2 6.3 6.3 6.4	Disl Sch .1.1 .1.2 .1.3 Rieg .2.1 .2.2 Kür .3.1 .3.2 Mod	önberg Bodenfeuchte Stechzylinderproben Bohrstockproben gel / Kaiserstuhl Cobra-Profil Bohrstockprofile / Transsekt stliche Proben Sand Schluff	63 63 63 65 66 66 69 70 71 74 74
6.1 6.2 6.3 6.3 6.4 7	Disl Sch .1.1 .1.2 .1.3 Rieg .2.1 .2.2 Kür .3.1 .3.2 Mod Wei	önberg Bodenfeuchte Stechzylinderproben Bohrstockproben gel / Kaiserstuhl Cobra-Profil Bohrstockprofile / Transsekt stliche Proben Sand Schluff Iellierung	63 63 63 65 66 66 69 70 71 74 77 74
6.1 6 6 6.2 6 6.3 6 6.4 7 7.1	Disl Sch .1.1 .1.2 .1.3 Rieg .2.1 .2.2 Kür .3.1 .3.2 Moo Wei Pro	önberg Bodenfeuchte Stechzylinderproben Bohrstockproben gel / Kaiserstuhl Cobra-Profil Bohrstockprofile / Transsekt stliche Proben Sand Schluff Iellierung terführende theoretische Überlegungen	63 63 63 65 66 69 70 71 74 77 79 79
6.1 6.2 6.3 6.3 6.4 7 7.1 7.2	Disl Sch .1.1 .1.2 .1.3 Rieg .2.1 .2.2 Kür .3.1 .3.2 Mod Wei Prol Abs	önberg Bodenfeuchte Stechzylinderproben Bohrstockproben gel / Kaiserstuhl Cobra-Profil Bohrstockprofile / Transsekt stliche Proben Sand Schluff Iellierung terführende theoretische Überlegungen Denahme mittels einer Hohllanze chätzung der isotopischen Anpassungszeit	63 63 63 65 66 66 69 70 71 74 77 79 79 83
6.1 6.2 6.3 6.3 6.4 7 7.1 7.2 7.3	Disl Sch .1.1 .1.2 .1.3 Rieg .2.1 .2.2 Kür .3.1 .3.2 Mod Wei Prol Abs (Ge	önberg Bodenfeuchte Stechzylinderproben Bohrstockproben gel / Kaiserstuhl Cobra-Profil Bohrstockprofile / Transsekt stliche Proben Sand Schluff Iellierung terführende theoretische Überlegungen Denahme mittels einer Hohllanze chätzung der isotopischen Anpassungszeit danken-)Experimentelle Methode zur Bestimmung der	63 63 63 65 66 66 69 70 71 74 77 79 83
6.1 6.2 6.3 6.3 6.4 7 7.1 7.2 7.3	Disl Sch .1.1 .1.2 .1.3 Rieg .2.1 .2.2 Kür .3.1 .3.2 Mod Wei Prol Abs (Ge isot	önberg Bodenfeuchte Stechzylinderproben Bohrstockproben gel / Kaiserstuhl Cobra-Profil Bohrstockprofile / Transsekt stliche Proben Sand Schluff lellierung terführende theoretische Überlegungen penahme mittels einer Hohllanze chätzung der isotopischen Anpassungszeit danken-)Experimentelle Methode zur Bestimmung der opischen Anpassungszeit	63 63 63 65 66 69 70 71 74 77 79 83 90

VI

Danks	agung	99
Literaturangaben		101
Anhan	Ig	107
A 1.	Isotopenprofile von Standort Riegel / Kaiserstuhl	107
A 2.	Zeitreihen der künstlichen Sandproben	109
A 3.	Zeitreihen der künstlichen Schluffproben	115
Ehren	wörtliche Erklärung	121

II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ansichten von der Probenahmestelle am Südwesthang des	
Schönbergs bei Freiburg – südliche (linker Bildteil) und nördliche	
Blickrichtung (rechter Bildteil)	19
Abbildung 2: Ausschnitt aus der Topographischen Karte der Schönbergregion	20
Abbildung 3: Ansicht der Probenahmestelle am nord-östlichen Ausläufer des	
Kaiserstuhls – Blickrichtung Nord-Ost	21
Abbildung 4: Ausschnitt aus der Topographischen Karte der Region südwestlich	
von Riegel	21
Abbildung 5: Ermittlung eines Bodenfeuchteprofils in der Wand des	
Probenahmeloches mit der Thetasonde	23
Abbildung 6: Gewinnung eines Bodenprofils mittels Stechzylinder,	
Gummihammer und Zylinderaufsatz	23
Abbildung 7: Probenahme mit einem Bohrstock nach Pürckhauer	24
Abbildung 8: Pürckhauer-Bohrstockprofil aus dem Opalinuston des Schönberges	24
Abbildung 9: Einsatz des Cobra-Bohrgerätes	25
Abbildung 10: Probenahmekopf der Cobra inklusive Bodenprofil aus dem Schluff	25
Abbildung 11: Pürckhauer-Bohrstockprofil aus dem Schluff	26
Abbildung 12: Probenahme der Bohrstock-Profile mit Löffel und Gefrierbeutel	26
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Messkammer und der Messung im	
Picarro G1102-i (URL 1)	27
Abbildung 14: Prinzip der Konzentrationsbestimmung bei der Ring-down-	
Methode (URL 2)	27
Abbildung 15: Spektrum der mit dem Picarro G1102-i messbaren Isotopomere	
(URL3)	28
Abbildung 16: Ansicht des Isotopenlabors. In der Bildmitte befindet sich der	
Laborwagen mit den aktuell beprobten Gefrierbeuteln. Rechts daneben ist	
der Picarro G1102-i zu sehen.	29
Abbildung 17: Keramikschälchen mit Bodenproben unterschiedlicher Größe nach	
der Trocknung bei 105℃	30
Abbildung 18: Bodenfeuchteprofil des Standortes Schönberg. Schwarz:	
gemessen, Rot: gravimetrisch bestimmt	36
Abbildung 19: Massen der Stechzylinderproben von zwei Schönbergprofilen	36
Abbildung 20: Isotopenprofile der Stechzylinderproben vom Standort Schönberg.	
Links: Sauerstoff-18, grün: Deuterium	37
Abbildung 21: δD - δ^{18} O-Diagramm der Stechzylinder-Daten vom Schönberg	38
Abbildung 22: Massen der Bohrstockproben vom Schönberg	39
Abbildung 23: Isotopenprofile der Bohrstockproben vom Standort Schönberg	39
Abbildung 24: dD-d18O-Diagramm der Bohrstockproben vom Standort	
Schönberg	40

Abbildung 25: Isotopenprofile der Cobra-Proben vom Standort Riegel /	
Kaiserstuhl gemessen nach einem Tag (dunkle Symbole) und nach	
sieben Tagen (blasse Symbole)	41
Abbildung 26: δD - δ^{18} O-Diagramm der Cobra-Proben vom Standort Riegel /	
Kaiserstuhl	42
Abbildung 27: Vergleich von Isotopenwerten einer Wiederholungsmessung mit	
ursprünglich ermittelten Werte. Rot: normierter Ursprungswert, schwarz:	
normierte Nachmessung	43
Abbildung 28: Sauerstoff-18-Profile der Bohrstockproben vom Standort Riegel /	
Kaiserstuhl. Ganz rechts: Punkte – Profil 5, Dreiecke – Profil 6	44
Abbildung 29: $\delta D - \delta^{18} O$ -Diagramm für die Bohrstockproben vom Standort Riegel /	
Kaiserstuhl	44
Abbildung 30: Ausgewählte Beispiele für den zeitlichen Verlauf der Isotopenwerte	
und Luftfeuchte von Luft über Sandproben unterschiedlicher Größe und	
Feuchte	47
Abbildung 31: Unterschiede zwischen Plateauwert und Erwartungswert von	
Sauerstoff-18 (links) und Deuterium (rechts) in Abhängigkeit von der	
Bodenfeuchte der Sandprobe	48
Abbildung 32: $\delta D - \delta^{18} O$ -Diagramm von den Plateauwerten der Sandproben. Rot:	
Erwartungswert	49
Abbildung 33: Zusammenhang zwischen der isotopischen Anpassungszeit und	
der Bodenfeuchte	49
Abbildung 34: Zusammenhang zwischen der isotopischen Anpassungszeit und	
der absoluten im Substrat enthaltenen Wassermenge	50
Abbildung 35: Ausgewählte Beispiele für Zeitreihen der Isotopenwerte und des	
Wassergehaltes bei der Analyse von Schluffproben.	52
Abbildung 36: Zusammenhang zwischen den Abweichungen der Isotopenwerte	
vom Erwartungswert und den eingestellten Substratfeuchten	53
Abbildung 37: $\delta D - \delta^{18} O$ -Darstellung der isotopischen Plateauwerte der	
Schluffproben	54
Abbildung 38: Zusammenhang zwischen der isotopischen Anpassungszeit und	
der eingestellten Substratfeuchte	54
Abbildung 39: Zusammenhang zwischen isotopischer Anpassungszeit und in der	
Probe befindlicher Wassermenge	55
Abbildung 40: Monatswerte für δ^{18} O der Station Freiburg-Mitte und daran	
angepasste Sinusfunktion	57
Abbildung 41: Mittelwerte der Monatsmittel des Zeitraums Juli 1998 bis Juni 2008	
für die Isotopensignaturen des Niederschlags an der Station Freiburg	58
Abbildung 42: Simuliertes und angenommenes Bodenfeuchteprofil bei variablem	
Niederschlagsinput	61
Abbildung 43: Simuliertes und gemessenes Isotopenprofil für einen	
Schluffstandort	62

Abbildung 44: Zusammenhang zwischen den Anpassungszeiten für isotopisches	
Gleichgewicht und Sättigungsdampfdruck	73
Abbildung 45: Zusammenhang zwischen den Anpassungszeiten für isotopisches	
Gleichgewicht und Sättigungsdampfdruck	77
Abbildung 46: Foto und Skizze des Längsschnittes der Lanzenspitze.	
Erläuterungen im Text	80
Abbildung 47: Schematische Darstellung der Lanze während des	
Geländeeinsatzes inklusive angeschlossener Peripherie. Weitere	
Erläuterungen im Text	80
Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf der Isotopenwerte bei Anpassung	
unterschiedlicher Wässer (INGRAHAM & CRISS 1993)	83
Abbildung 49: Größe der spezifischen Phasengrenzfläche verschiedener	
Substrate in Abhängigkeit der Feuchte (COSTANZA-ROBINSON & BRUSSEAU	
2000)	84
Abbildung 50: Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Matrixpotential gemäß	
nebenstehender Kelvin-Gleichung bei 25 $^{\circ}$ C	85
Abbildung 51: Erwarteter zeitlicher Verlauf der isotopischen Anpassung in einem	
Boden	87
Abbildung 52: Scheinbarer Wasserfluss hervorgerufen durch die Anpassung an	
eine bewegte Dampfphase	90
Abbildung 53: Schematischer Versuchsaufbau. Erklärungen im Text	92
Abbildung 54: Schematische Darstellung der erwarteten Isotopenprofile.	
Erläuterungen im Text	93

III Verzeichnis der Abbildungen im Anhang

Abbildung A1: Sauerstoff-18-Profile der Bohrstockproben vom Standort Riegel /	
Kaiserstuhl	107
Abbildung A2: Deuterium-Profile der Bohrstockproben vom Standort / Kaiserstuhl	107
Abbildung A3: Zeitreihen der Sandproben mit einem Volumen von 100ml. Blau:	
Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18	109
Abbildung A4: Zeitreihen der Sandproben mit einem Volumen von 63,6ml. Blau:	
Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18	110
Abbildung A5: Zeitreihen der Sandproben mit einem Volumen von 31,8ml. Blau:	
Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18	111
Abbildung A6: Zeitreihen der Sandproben mit einem Volumen von 16,9ml. Blau:	
Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18	112
Abbildung A7: Zeitreihen der Sandproben mit einem Volumen von 10ml. Blau:	
Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18	113
Abbildung A8: Zeitreihen der Schluffproben mit einem Volumen von 100ml. Blau:	
Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18	115

Abbildung A9: Zeitreihen der Schluffproben mit einem Volumen von 63,6ml. Blau:	
Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18	.116
Abbildung A10: Zeitreihen der Schluffproben mit einem Volumen von 31,8m.	
Blau: Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18	.117
Abbildung A11: Zeitreihen der Schluffproben mit einem Volumen von 16,9ml.	
Blau: Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18	.118
Abbildung A12: Zeitreihen der Schluffproben mit einem Volumen von 10ml. Blau:	
Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18	.119

IV Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Liste der Modelleingangsgrößen	33
Tabelle 2: Liste der zunächst verwendeten Daten und Parameter	59
Tabelle 3: Liste der letztlich verwendeten Daten und Parameterwerte	61

V Verzeichnis der Tabellen im Anhang

Tabelle A1: Übersicht über die Lage und Ausprägung der Minima und Maxima	
sowie die Mittelwerte der Isotopenwerte von sechs Bohrstockprofilen vom	
Standort Riegel / Kaiserstuhl 1	80
Tabelle A2: Übersicht über die Anpassungszeiten von Wassergehalt und	
Isotopenwerten sowie mittlere isotopische Plateauwerte und	
Abweichungen vom Erwartungswert über feuchten Sandproben 1	14
Tabelle A3: Übersicht über die Anpassungszeiten für Wassergehalt und	
Isotopenwerte sowie mittlere isotopische Plateauwerte und	
Abweichungen vom Erwartungswert über feuchten Schluffproben 1	20

VI Liste der Symbole und Abkürzungen

α	Anreicherungsfaktor [-]
α_{kin}	kinetischer Anreicherungsfaktor [-]
δ	isotopische Abweichung vom Standard [‰]
8	Anreicherungsfaktor [‰]
Δε	kinetischer Anreicherungsfaktor [‰]
Δε	Abweichung vom Erwartungswert
θ	Wassergehalt [m³/m³]
ρ	Dichte [g/cm ³]
ρ _ν	absolute Feuchte [kg/m ³]
Ψw	Wasserpotenzial [J ko ⁻¹ , cm]
- ••	
alpha	Van-Genuchten-Parameter [s ⁻¹]
С	Korrekturfaktor für den Anreicherungsfaktor [-]
с	Konzentration [mol/cm ³]
d	Lagerungsdichte [g/cm ³]
f	verbleibendes Reservoir [-]
k	Austauschkonstante [s ⁻¹]
k	Austauschkonstante [cm/(torr*d)]
k'	Anpassungsparameter [d ⁻¹]
k _f	gesättigte hydraulische Leitfähigkeit [m s⁻¹]
m	Masse [kg, g]
m	Van-Genuchten-Parameter [-]
n	Van-Genuchten-Parameter [-]
n	Porosität [m³ m⁻³]
р	Dampfdruck [hPa]
q	Stofffluss
q	Saugrate [cm³/min]
t	Zeit [s], [min], [d]
V	mittlere Fließgeschwindigkeit des Wassers [m s ⁻¹]
z	Tiefe [cm],[L]
А	Fläche [m ³]
A _s	Spezifische Austauschfläche [cm ⁻¹]
¹⁴ C	Kohlenstoff-14
³⁶ Cl	Chlor-36
D	Deuterium
D	Diffusionskoeffizient
¹ H	Protium, einfacher Wasserstoff
² H	Deuterium

K _h	hydraulische Leitfähigkeit [L/T]
Mw	Molargewicht von Wasser [0,018 kg mol ⁻¹]
¹⁶ O	Sauerstoff-16
¹⁷ O	Sauerstoff-17
¹⁸ O	Sauerstoff-18
R	Isotopenverhältnis
R	universelle Gaskonstante (8,315 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R²	Bestimmtheitsmaß
Т	Temperatur [℃]
Tκ	Temperatur [K]
Vw	Equivalentvolumen [cm³]
Х	Willkürliches Molekül
ADG	Advektions-Dispersions-Gleichung
FM	Emmendingen-Mundingen
FR	Freiburg
FV/A	Forstliche Versuchsanstalt Freiburg
GMWI	Global Meteoric Water Line
GNB	Grundwasserneubildung
GOK	Geländenberkante
REV	repräsentatives Elementarvolumen
	narte per billion. Teile in einer Milliarde
	Vienne Standard Mean Occan Water
v-3IVIUVV	vienna Standard Mean Ocean Water
WS-CRDS	Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy

VII Zusammenfassung

Isotopenprofile der ungesättigten Zone werden seit einigen Jahrzehnten zur Untersuchung von Fließprozessen im Boden genutzt. Da sich Isotopensignaturen bei Phasenübergängen und Diffusionsprozessen systematisch verändern, können sie zur Beschreibung von Vorgängen genutzt werden, welche diese Prozesse beinhalten.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer Geländemethode zur Bestimmung von Isotopensignaturen des Bodenwassers. Es hatte sich gezeigt, dass die bisher praktizierten Methoden langwierig und potentiell fehlerbehaftet sind. Vor dem Hintergrund eines wachsenden Datenmangels sollte hier eine zeitsparendere Alternative zu der bisherigen Praxis entwickelt werden. Dazu wurde eine kürzlich veröffentlichte Methode (WASSENAAR et al. 2008) hinsichtlich der Probenahmetechnik sowie der Probengröße und -feuchte variiert. Die Ermittlung der Isotopensignaturen des Bodenwassers erfolgte durch die Beprobung der Dampfphase.

Es wurden mit drei verschiedenen Methoden (Stechzylinder, Cobra-Bohrgerät, Bohrstock nach Pürckhauser) Proben genommen. Diese hatten aufgrund der gewählten vertikalen Auflösung Volumina zwischen 10 und 100ml. Damit wurden zwei verschiedene Standorte (Ton, Schluff) beprobt. Die erhobenen Profile hatten eine Tiefe von 60 bis 400cm. Bei diesen Proben erfolgte nur eine Ermittlung der isotopischen Gleichgewichtswerte in der Dampfphase.

In einem weiteren Schritt wurden aus Sand und Schluff mit isotopisch bekanntem Wasser jeweils 30 Proben unterschiedlicher Feuchte (2,5 bis 20%) und Volumina (10 bis 100ml) erstellt. Die darüber befindliche Dampfphase wurde während der Aufsättigung kontinuierlich beprobt. Ein Vergleich der Gleichgewichtswerte zeigte Verdunstung während der Probenlagerung an, welche den eingesetzten Probencontainern (Gefrierbeutel) zugeschrieben wurde. Ein Vergleich der Anpassungszeiten zeigte unterschiedliche Zusammenhänge zwischen Dampfgehalt weitgehend konstant war, betrug die Anpassungszeit für Sauerstoff-18 das 1,2-fache (Sand) bzw. 1,6-fache(Schluff) der Aufsättigungszeit. Weitere systematische Zusammenhänge zwischen den Anpassungszeiten und den Probegrößen und Substratfeuchten konnten beobachtet werden.

Die aus den Geländeproben gewonnenen Isotopenprofile werden ausführlich diskutiert. Dabei wird eingegangen auf die jahreszeitlich bedingten Schwankungen sowie die räumliche Variabilität benachbarter Profile. Das tiefste Profil wurde zur Bestimmung der Grundwasserneubildung genutzt. Zur Unterstützung wurde dieses Profil zusätzlich mit dem numerischen Modell HYDRUS1D simuliert. Mit der hier praktizierten Methode war die Erstellung eines Profils mit 91 Proben in lediglich zwei Tagen möglich.

VIII English Summary

Isotope profiles have been used for decades in order to investigate flow processes in the unsaturated zone. Since isotopic signatures are subject to systematic change depending on diffusion and phase shift they can be used to describe phenomena incorporating these processes.

The aim of this work was the development of a field method for determining isotopic signatures of soil water. Methods that have been used so far turned out to be time-consuming and potentially error-prone. Considering an increasing need for data a recently published method (WASSENAAR et al. 2008) was varied in terms of sampling technique, sample size and sample water content. The determination of the isotopic signature of the liquid phase was achieved by sampling the headspace above each sample.

Three different sampling techniques were employed (core cutter, Cobra drilling device, Pürckhauer hollow stick). As a result of the chosen vertical resolution the samples had volumes ranging from 10ml to 100ml. Profiles were sampled from two different sites (clay, silt) ranging from 60cm to 400cm depth. Dealing with these samples only the isotopic equilibrium value of the vapour phase was measured.

In a second step an overall of 60 artificial samples were created using sand or silt separately. These samples had volumes ranging from 10ml to 100ml and water contents ranging from 2.5% to 20% of volume. The headspace above the samples was sampled continuously during the process of saturation of the vapour phase. A comparison of the equilibrium values indicated evaporation during sample storage which was attributed to the storage containers (freezer bags). A comparison of the adjustment times of both the vapour content and the isotopic signature showed significantly different relationships for deuterium and oxygen-18, respectively. The adjustment time for deuterium was fairly constant whereas the adjustment time for oxygen-18 was 1.2 and 1.6 times the time of adjustment of the vapour content for sand and silt, respectively. Further systematic relationships between the observed adjustment times on one hand and sample values and sample water contents on the other hand could be observed.

Isotope profiles obtained from natural samples are discussed in detail regarding seasonal variations and spatial variability of adjacent profiles. The deepest profile was used to estimate groundwater recharge. Additionally, this profile was simulated using the numerical model HYDRUS1D. The method used here allowed the determination of a 91-samples profile within 2 days.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Heute besteht weitgehende Einigkeit darüber, dass der Klimawandel keine bloße Hypothese sondern ein bereits stattfindender, beobachtbarer und vor allem wirkender Prozess ist, welcher auch den hydrologischen Kreislauf signifikant beeinflusst. Klimamodelle sagen daher für einige Gebiete der Erde zunehmende, für andere aber auch verringerte Niederschläge voraus, welche sich jedoch nicht ausgeglichen sondern insgesamt überwiegend nachteilig auf die Bevölkerung auswirken werden. Als Folge davon wird man die weltweiten Grundwasserreservoire besonders in den jetzt schon ariden und semi-ariden Gebieten in Zukunft noch stärker ausbeuten, um den prognostizierten Dürrefolgen entgegen zu wirken (DRAGONI & SUKHIJA 2008).

Aber auch das Bevölkerungswachstum wirkt sich verstärkt auf den Wasserkreislauf aus. Durch steigende Entnahme und zunehmende Versiegelung von potentiellen Neubildungsflächen wird dafür gesorgt, dass viele Grundwasserkörper bereits heute nicht mehr nachhaltig bewirtschaftet werden – eine Tatsache, welche zunehmend für Konfliktstoff sorgt (SIMMERS 2003). Um jedoch überhaupt das Gebot der Nachhaltigkeit erfüllen zu können, müssen effektive Methoden zur verlässlichen Abschätzung der Folgen von Bevölkerungswachstum und Klimawandel und damit auch der jeweiligen lokalen Grundwasserneubildung angewandt werden.

Viele der heute praktizierten, direkten Bestimmungsmethoden bestehen dabei aus der physikalischen oder chemischen Untersuchung von Boden und Bodenwasser (ALLISON et al. 1994). Auch Aussagen über Sickergeschwindigkeiten – und somit Gefährdung des Grundwassers durch Schadstoffe – werden mit diesen Methoden ermöglicht. Eine aktuell ermittelte Grundwasserneubildung erlaubt unter anderem Rückschlüsse auf die Höhe zuvor gefallene Niederschläge, welche nachträglich nicht mehr direkt zu bestimmen sind. So kommt der ungesättigten Zone eine Rolle als Klimaarchiv zu, welches sich von einigen wenigen Jahren bis zu – in ariden Gebieten – mehr als 100.000 Jahren erstrecken kann (EDMUNDS & TYLER 2002). Diese Informationen können dann einerseits zur Kalibrierung und Validierung der eingangs erwähnten Klimamodelle sowie andererseits auch zum Downscaling – also zur Abschätzung lokaler Auswirkungen – von (über-) regional vorhergesagten Veränderungen genutzt werden.

Ein weiterer Aspekt betrifft die Verwendbarkeit der Modelle selbst. Durch den technischen Fortschritt und die damit verfügbaren Rechenleistungen war es möglich, mit der Zeit immer komplexere Simulationen zu entwickeln. Für die Zahl der damit darstellbaren Prozesse stehen jedoch im zunehmenden Maße nur noch ungenügend

Einleitung

viele Datensätze zur Verfügung. So sind für viele Einzugsgebiete meist nur Niederschlags- und Abflusszeitreihen für die hydrologische Modellierung erhältlich – und diese zudem oftmals nur in unbefriedigender Auflösung. Der Ansatz der Regionalisierung kann hier zwar ein Stück weit Abhilfe schaffen – jedoch auch nur begrenzt, da manche Phänomene wie beispielsweise die Bodenfeuchte in der Regel hochvariabel sind (SOULSBY et al. 2008). Informationen zur Verteilung und Bewegung des Wassers im und durch den Boden, welcher als Regler, Verteiler und Speicher eine entscheidende Rolle im hydrologischen Kreislauf spielt, sind also auch vor diesem Hintergrund ein wertvoller "Lückenfüller".

Es besteht folglich ein Bedarf an Daten. Und es darf außerdem davon ausgegangen werden, dass dieser Bedarf in Zukunft noch erheblich steigen wird. Deswegen ist es nötig, die derzeit bestehenden Möglichkeiten zur Erhebung prozessrelevanter Daten zu hinterfragen und zu optimieren.

Eine beliebte Möglichkeit zur Gewinnung solcher Daten besteht seit einigen Jahrzehnten in der Bestimmung der Isotopensignaturen von Bodenwasser (VITVAR et al. 2005). Die Tatsache, dass Isotope Bestandteile des Wassermoleküls sind, macht sie dabei zu idealen Tracern (GONFIANTINI 1986). Sie verändern sich systematisch in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchte bei Phasenübergängen und Diffusionsprozessen (MAJOUBE 1971, MERLIVAT 1978) und können deshalb zur Beschreibung von Vorgängen herangezogen werden, bei denen diese Prozesse eine Rolle spielen. Durch die geschickte Wahl von Beprobungsstellen für Bodenwasser können die quantitativen Aussagen um räumliche oder zeitliche Dimensionen erweitert werden. So können im günstigen Fall auf frei wählbarer Skala dynamische Prozesse beobachtet oder Massenbilanzen erstellt werden. Dies führt in der Regel zu einem besseren Prozessverständnis als die alleinige Beprobung von frei zugänglichem Quell-und Flusswasser. Letztere hat den Nachteil, dass zumindest die räumliche Skala jeweils fest vorgegeben ist, und als Folge davon lediglich integrative Aussagen möglich sind.

Einschränkungen bestehen hier jedoch bisher bezüglich der nötigen Ressourcen – Geld, Zeit, Laborplatz, Verbrauchsmaterial – und auch der Genauigkeit, mit der Isotopendaten erhoben werden können. So sind bei der Messung mit einem Massenspektrometer immer mehrere Zwischenschritte nötig. Diese umfassen in der Regel die physische Entnahme von relativ großen Bodenvolumina, mehrere Phasenwechsel des Bodenwassers, chemische Reaktionen oder die isotopische Anpassung an einen weiteren Stoff. Jeder dieser Schritte braucht jedoch zum einen eine gewisse Zeit (WEST et al. 2006) und sorgt zum anderen für messbare Unterschiede im letztendlich erhaltenen Ergebnis (FIGUEROA-JOHNSON et al. 2007).

Eine weitere Möglichkeit, Wasser isotopisch zu untersuchen, besteht seit wenigen Jahren durch die Entwicklung und vor allem Verbesserung von laserbasierten

Absorptionsspektrometern. Diese Geräte trennen ein Isotopengemisch im Gegensatz zu herkömmlichen Massenspektrometern nicht physisch, indem sie ionisierte Atome oder Moleküle in einem elektrischen Feld beschleunigen und anschließend – bedingt durch ihre unterschiedlichen Massen – in einem magnetischen Feld unterschiedlich weit ablenken. Stattdessen machen sie sich die massenbedingten Unterschiede in den Eigenschwingungen eines Moleküls in der Gasphase zunutze. Das Prinzip der Messung bringt mit sich, dass diese Geräte in der Lage sind, mit einer um Größenordnungen höheren Frequenz Messwerte zu erzeugen. Sie tun dies in einer beträchtlich kompakteren Apparatur und außerdem – im Gegensatz zum Massenspektrometer – für beide Elemente gleichzeitig.

Diese Arbeit soll nun versuchen, diese neuen technischen Möglichkeiten in die Entwicklung einer schnellen und kostengünstigen – aber nicht minder verlässlichen – Geländemethode zur Bestimmung von Isotopensignaturen des Bodenwassers zu integrieren, und damit einen Beitrag zur Deckung des aufgezeigten Datenbedarfs leisten.

1.2 Stand der Forschung

1.2.1 Isotopenhydrologie

Bereits in den Anfängen des letzten Jahrhunderts wurde erkannt, dass das Wassermolekül aus unterschiedlichen Isotopen zusammengesetzt ist. So erbrachte UREY (1935) den Beweis für die Existenz des Wasserstoffisotops Deuterium und lieferte unter anderem in seiner Nobelpreisrede auch physikalische Ansätze, mit denen man die Austauschraten von unterschiedlichen Isotopenspezies zwischen den beteiligten Reservoiren berechnen konnte. Obwohl damit auch unterschiedliche Verteilungen dieser Spezies – d.h. Fraktionierung – einhergehen mussten, erkannte man in diesen Zusammenhängen zunächst keine Relevanz für den hydrologischen Kreislauf. Man ging davon aus, dass eventuelle Unterschiede in den Isotopensignaturen von Oberflächengewässern umgehend durch den Austausch mit der Dampfphase ausgeglichen werden (FARKAS 1934).

Nachdem zunächst sowohl BIGELEISEN und MAYER (1947) als auch UREY (1947) (weitere) umfassende Arbeiten über die isotopischen Austauschprozesse beispielsweise im System Wasser-Wasserdampf veröffentlicht hatten, konnten die damit prognostizierten Variationen zwischen Wässern verschiedener Herkunft schließlich auch durch Beobachtungen verifiziert werden (EPSTEIN & MAYEDA 1953, FRIEDMAN 1953). Da die Variationen im Niederschlag bezogen auf die Isotope von Sauerstoff und Wasserstoff untereinander außerdem offensichtlich streng linear zusammenhängen, konnte CRAIG (1961) nur wenige Jahre später die Gleichung für die bis heute gebräuchliche *Global Meteoric Water Line* (GMWL) formulieren. Die Auswertung von flächenhaft erhobenen Niederschlagsdaten offenbarte neben einem

linearen Zusammenhang der Isotope untereinander außerdem noch weitere regelmäßige Abhängigkeiten von Jahreszeit, Meereshöhe, Kontinentalität sowie geografischer Breite (DANSGAARD 1964). Physikalisch gesehen sind diese als Funktion der Temperatur sowie als Mengeneffekt zu begreifen. Letzterer war schon viele Jahre vorher – allerdings vor dem völlig anderen Hintergrund der Alkoholdestillation – von RAYLEIGH (1902) mathematisch formuliert worden. Auf das Wasser übertragen beschreibt er, wie sich die flüssige Phase durch kontinuierliche Entnahme eines – an schweren Isotopen abgereicherten – Dampfes stetig anreichert.

Den Effekt, den die Verdunstung auf die Isotopensignatur der Dampfphase hat, haben erstmals CRAIG und GORDON (1965) modelliert. Sie gehen in ihrem Konzeptmodell von einer dünnen Grenzschicht an der Phasengrenzfläche aus, welche als vollständig mit Dampf gesättigt anzunehmen ist und diffusiv überwunden werden muss. Da diese Grenzschicht unterschiedlich dick sein kann und vom Sättigungsgrad und turbulenten Austausch der freien, ungesättigten Atmosphäre abhängt, konnten damit Variationen in den Isotopensignaturen von unterschiedlich gesättigten Luftreservoiren erklärt werden. lst dieses Luftreservoir jedoch vollständig gesättigt, stellt sich ein temperaturabhängiger Gleichgewichtswert ein, für den MAJOUBE (1971) eine empirische Beziehung veröffentlicht hat. Mit diesem konnte dann auch die Steigung der GMWL (m≈8) erklärt werden.

Für die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Isotopenspezies konnte MERLIVAT (1978) experimentell Werte bestimmen. Dass diese direkte Auswirkungen auf die Passage durch die von CRAIG und GORDON (1965) beschriebene Grenzschicht haben müssen, hat GONFIANTINI (1986) bewiesen, als er beschrieb, wie sich Flüssigreservoire – wie z.B. Seen – bei Verdunstung in Abhängigkeit vom Sättigungsgrad der Luft isotopisch entwickeln. Dies führt zu linearen Veränderungen, welche nach seinen Berechnungen – abweichend von der GMWL – in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte eine Steigung zwischen 3,9 und 6,8 aufweisen.

Im Zuge seiner Diplomarbeit gelang es Zimmermann (ZIMMERMANN et al. 1967), durch Beregnung eines Bodens mit isotopisch markiertem Wasser zu zeigen, dass Variationen im Niederschlag auch nach der Passage durch eine Bodenschicht zwar durch Dispersion teilweise geglättet werden, jedoch bei einer begrenzten Mächtigkeit immer noch nachweisbar waren. Dies führt dazu, dass an manchen geeigneten Standorten bis heute die so genannten Bombenpeaks im Boden nachweisbar sind. Damit bezeichnet man die Konzentrationsmaxima der durch die oberirdischen Atombombentests in den 50er und frühen 60er Jahren des letzten Jahrhunderts freigesetzten radioaktiven Isotope von Kohlestoff (¹⁴C), Chlor (³⁶CI) und Wasserstoff (Tritium, ³H). Diese Stoffe sind im Wasser gelöst und werden folglich mit der Geschwindigkeit des Bodenwasserflusses transportiert. Letzteren Stoff nutzen DINCER et al. (1974), um aus dem Isotopenprofil eines ariden Sandbodens die bis dahin unbekannte Neubildungsrate abzuleiten. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der

Einleitung

Grundwasserneubildung zeigte SAXENA (1987, zitiert in BARNES & ALLISON 1988, Fig.9), welcher die verschiedenen Maxima und Minima der Konzentrationen von stabilen Isotopen in einem humiden Bodenprofil den natürlichen Jahresschwankungen im Niederschlag zuordnete und so eine "Zeitachse" anlegen und für mehrere Jahre jeweils einzeln die Neubildungsrate angeben konnte.

Weitere Anwendung fanden Isotopenprofile beispielsweise bei der Bestimmung von Grundwasserneubildungsmechanismen (DARLING & BATH 1988), Verdunstungsraten aus dem Oberboden arider Gebiete (BARNES & ALLISON 1982, zitiert in BARNES & ALLISON 1988) oder infolge von Grundwasseraufstieg (ALLISON & BARNES 1983). Aber auch im größeren Maßstab lassen sich in günstigen – arideren – Fällen solche "Zeitachsen" an Profile anlegen. So gelang es EDMUND und WALTON (1980), einen Zeitraum von 25 Jahren im Bodenwasser zuzuordnen. Inzwischen wurde sogar von Fällen berichtet, in denen in der ungesättigten Zone Klimainformationen von mehr als 100.000 Jahren gespeichert sind (SCANLON et al. 1999, TYLER et al. 1996). In einer weiteren Anwendung von kleinräumigen Isotopenprofilen gelang es MCDONNELL et al. (1991) und ASANO et al. (2002), mit detaillierten Altersverteilungen an humiden Hangstandorten unterirdische laterale Fließwege in einem Einzugsgebiet zu charakterisieren.

Aber nicht nur die flüssige Phase im Boden ist mittels Isotopen beobachtbar. So fanden KNOWLTON et al. (1989) heraus, dass in ariden Gebieten bis zu einem Drittel der Grundwasserneubildung über die Dampfphase geschehen kann. Und auch SCANLON (1992) konnte durch einen Vergleich der Lagen zweier zu unterschiedlichen Zeiten gebildeter Bombenpeaks nachweisen, dass der Wasserfluss in der Dampfphase mancherorts eine große Rolle spielen kann.

1.2.2 Erhebung von Isotopendaten

Bodenwasserextraktion

Für die Isotopenanalyse von Wasser mittels Massenspektrometrie musste es bislang in reiner und flüssiger Form vorliegen. Deswegen wurden verschiedene Arten der Bodenwasserextraktion entwickelt. Bei der Vakuumdestillation (INGRAHAM & SHADEL 1992) wird die Bodenprobe auf 105°C erhitzt und der entstehende Dampf durch einen angelegten Unterdruck abgesaugt und in einer Kältefalle wieder aufgefangen. Dies muss unbedingt bis zur Gewichtskonstanz der Probe durchgeführt werden, um Rayleigh-Fraktionierung zu verhindern. Je nach Dimensionierung des Destillierapparates müssen auch die Bodenproben ein gewisses Volumen haben, um den relativen Verlust zu minimieren.

Statt der physischen Entnahme von Bodenproben gibt es auch die Möglichkeit, mit porösen Körpern dem Boden Wasser zu entziehen (WAGNER 1962). Zusätzlich kann hier auch noch ein Unterdruck angelegt werden, um den Entnahmevorgang zu beschleunigen. Anschließend müssen diese Körper entnommen und ebenfalls analog zu normalen Bodenproben extrahiert werden.

Manchmal wird auch ein großer mechanischer Druck eingesetzt, um einer Bodenprobe Wasser zu entnehmen (MANHEIM 1966). Das gleiche Prinzip kann auch durch den Einsatz von Hochgeschwindigkeitszentrifuge angewendet werden. Diese kann entweder allein (EDMUNDS et al. 1973) oder auch in Kombination mit einer dichten, nicht mischbare Flüssigkeit (KINNIBURGH & MILES 1983) eingesetzt werden, welche gegen das im Substrat befindliche Wasser ausgetauscht wird. Nachteil dieser Methoden ist jedoch der offenbar unvollständige Austausch.

Die azeotrope Destillation (REVESZ & WOODS 1990) macht sich zunutze, dass Wasser und Toluol, Hexan oder Kerosin bei bestimmten Temperaturen (z.B. 84,1℃ bei Toluol) eine azeotropische Mischung bilden kann. Durch Zugabe einer dieser Stoffe und anschließender Erwärmung können Substrat und Flüssigkeit bei dieser Temperatur sauber getrennt werden. Die Flüssigkeit trennt sich bei kühleren Temperaturen wieder in seine Bestandteile auf und kann anschließend problemlos beprobt werden. Nachteil bei dieser Methode ist die Tatsache, dass die zuzugebenden Stoffe leicht entzündlich und zudem gesundheitsschädlich sind.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass alle Extraktionsmethoden bereits unter "normalen" Bedingungen sehr langwierig sind (WEST et al. 2006). Deswegen sind sie gerade in den vom Klimawandel voraussichtlich am stärksten betroffenen ariden und semi-ariden Gebieten mit sehr geringen Bodenfeuchten nur eingeschränkt anwendbar. So ist zum einen das für eine bestimmte zu gewinnende Wassermenge benötigte Bodenvolumen noch größer. Und zum anderen sind durch die zu erwartenden größeren relativen Verluste die Fehler durch Rayleigh-Fraktionierung umso signifikanter.

Versuche, statt des Bodenwassers den Bodendampf zu beproben (ALLISON et al. 1987), konnten sich aufgrund technischer Schwierigkeiten damals und bis heute nicht als Routinemethode durchsetzen. Probleme bestanden einerseits mit der eingesetzten Probenahmetechnik und andererseits wegen der geringen erhaltenen Dampfmengen. Da dieser für die Aufgabe am Messgerät wieder kondensiert werden musste, war ein hoher technischer Aufwand nötig, um Rayleigh-Fraktionierung zu vermeiden.

Massenspektrometrie

Alle Messungen mittels Massenspektrometrie haben gemeinsam, dass die zu untersuchenden Stoffe an einer Ionenquelle ionisiert werden, damit sie im geladenen Zustand in einem elektrischen Feld beschleunigt und anschließend in einem magnetischen Feld umgelenkt werden können (NIER 1940). Der Nachweis der einzelnen – verschieden schweren – Moleküle erfolgt dann entweder dadurch, dass an verschiedenen potentiellen Auftreffstellen der Teilchenstrom erfasst wird, oder aber

Einleitung

indem man die Beschleunigungs- und Ablenkfelder so variiert, dass jeweils nur bestimmte Teilchen auf den Detektor treffen können.

Bei der Messung von Wasser in einem Massenspektrometer treten jedoch aufgrund seiner hohen Adsorptionseigenschaften unerwünschte Memory-Effekte – d.h. eine Signalverschleppung bis in die nächste Messung – auf. Diese würden nach jeder Messung ein zeitraubendes "Ausbacken" der gesamten Apparatur nötig machen (COHN & UREY 1938). Dieser Umstand gilt unverändert bis heute:

No reliable high-precision mass spectrometric method has been devised that would enable isotopic analysis using water directly. – BRAND et al. (2009)

Deswegen wurden im Laufe der Zeit unterschiedliche Verfahren entwickelt, wie man die Isotopensignatur des Wassers bestimmen kann, ohne dabei jedoch Wassermoleküle in ein Massenspektrometer einleiten zu müssen.

Zunächst hat man für die Bestimmung des ¹⁸O/¹⁶O-Verhältnisses von Wasser dieses unter ständigem Schütteln und bei konstant gehaltener Temperatur mit CO₂ in ein isotopisches Gleichgewicht gebracht (COHN & UREY 1938). Das CO₂ wurde anschließend statt des Wassers massenspektroskopisch untersucht. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Reaktionsträgheit des CO₂ mit der Messapparatur. Da der in dieser Verbindung vorhandene Kohlenstoff nur wenige Isotope mit der gleichen Massendifferenz wie der Sauerstoffisotope ¹⁶O und ¹⁸O hat, können diese so gemessen werden. Dieses Verfahren wird bis heute erfolgreich angewendet. Da bei dieser Methode jedoch das ebenfalls vorhandene ¹⁷O vom wesentlich häufigeren Kohlenstoffisotop ¹³C "maskiert" wird (BARKAN & LUZ 2005), gehen potentielle Aussagen hierüber verloren. Eine Möglichkeit, dies zu umgehen, besteht darin, aus der Reaktion von Wasser mit Bromflourid (O'NEIL & EPSTEIN 1966) oder Kobaltflourid (BAKER et al. 2002), reinen Sauerstoff zu erzeugen und diesen statt des CO₂ zu messen.

Auch für den Wasserstoff bedient man sich vergleichbarer Schritte. Hier erfolgt die Reduktion vor der eigentlichen Analyse bei hohen Temperaturen mittels Zink (FRIEDMAN 1953), Platin (HERD et al. 2000), Chrom (GEHRE et al. 1996), Magnesium (KAMEN 1948 in BIGELEISEN et al. 1952), Uran etc. oder alternativ die Anpassung an isotopisch bekannten reinen Wasserstoff (BIGELEISEN et al. 1952). Um auf den Zwischenschritt der Bodenwasserextraktion verzichten zu können, gab es auch schon Versuche, Bodenproben direkt mit Wasserstoff (SCRIMGEOUR et al. 1993) oder Kohlendioxid (SCRIMGEOUR 1995) zu equilibrieren. Aber da hierfür Anpassungszeiten von mehreren Tagen anzusetzen sind, ist auch diese Methode nicht für die schnelle Analyse großen Probemengen geeignet. Weitere Nachteile von von

Massenspektrometern sind der hohe Anschaffungspreis sowie der hohe Bedarf an Verbrauchsmaterial und Laborplatz.

Laserabsorptionsspektrometrie

Wie bereits erwähnt, werden bei der Absorptionsspektrometrie die Unterschiede in den Eigenschwingungs- und damit Absorptionsfrequenzen ausgenutzt, um verschiedene gasförmige Stoffe zu identifizieren. Da hierfür keine chemischen Reaktionen nötig ist, kann das ganze Verfahren bei wesentlich niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden.

Bereits seit mehreren Jahrzehnten kennt man das Prinzip der Wassergehaltsmessung mittels Laserabsorption (PATEL et al. 1974). Allerdings war die Technik damals aufgrund reiner Intensitätsmessungen lediglich in der Lage, eine Gesamtkonzentration für alle Isotope – den Gesamtdampfdruck also – anzugeben. Mit der Einführung von Lasern mit unterschiedlich einstellbaren Frequenzen wurde immerhin die Messung von verschiedenen mehratomigen Gasen in einem Gerät möglich (CASSIDY & REID 1982). Allerdings erst mit der Abkehr von der reinen Intensitätsmessung und der Auswertung der Abklingzeit nach dem Abschalten des Lasers (O'KEEFE & DEACON 1988, s.a. Abschnitt 4.2) konnte die Genauigkeit dieser Methode signifikant verbessert werden.

KERSTEL et al. (1999) gelang es schließlich, die Messtechnik soweit zu verfeinern, dass die Bestimmung der Isotopenverhältnisse von ²H/¹H, ¹⁷O/¹⁶O sowie ¹⁸O/¹⁶O innerhalb von nur einer Messung und mit nur einer Wasserprobe möglich wurden. Aufgrund der Entwicklung eines Monitors, der die Wellenlänge des Lasers sehr genau messen kann, ist es inzwischen möglich, die einzelnen Absorptionsbanden noch genauer von einander zu unterscheiden (CROSSON 2008). Dadurch wurde die Genauigkeit dieser Methode so sehr verbessert, dass sie schließlich in etwa der erzielbaren Genauigkeit der Massenspektrometrie entspricht (GUPTA et al. 2009).

Bei der Laserabsorptionsspektrometrie werden nur die Isotope quantifiziert, die in einer bestimmten chemischen Verbindung (hier: Wasser) eingebaut sind. Dagegen werden bei der Massenspektrometrie alle in der Probe enthaltenen Sauerstoff- bzw. Wasserstoffisotope gemessen. Dieser grundlegende Unterschied kann zu systematisch divergierenden Messwerten bei bestimmten Verunreinigungen führen, welche ebenfalls diese Elemente beinhalten (BRAND et al. 2009).

Da die Aufgabe von Proben bei Laserspektrometern durch geringe Umbauarbeiten sowohl im flüssigen als auch im gasförmigen Zustand möglich ist, kamen schließlich WASSENAAR et al. (2008) auf die Idee, statt des Bodenwassers einer Probe die darüber befindliche Dampfphase in einem geschlossenen Container zu beproben und anschließend mit der Formel von MAJOUBE (1971) auf die entsprechenden Werte für die flüssige Phase umzurechnen. Außerdem haben WEN et al. (2008) die Apparatur bereits genutzt, um kontinuierliche Zeitreihen von Isotopensignaturen des

atmosphärischen Wasserdampfes zu erstellen. Von der Kombination dieser beiden Ansätze – der kontinuierlichen Beprobung von Bodenluft also – findet sich jedoch in der Literatur (noch) kein Hinweis.

1.3 Zielsetzung dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist ein Beitrag zur Deckung des aufgezeigten Mangels an Daten. Dafür soll der Beweis erbracht werden, dass die Nachteile von Bodenwasserextraktion und Massenspektrometrie umgangen werden können, indem eine Geländemethode entwickelt wird, welche die Möglichkeiten einer seit kurzem zur Verfügung stehenden Messtechnik effektiv ausnutzt. In einem ersten Schritt sollen dafür die Grenzen einer bereits publizierten Methode (WASSENAAR et al. 2008) ausgelotet werden. Diese basiert auf der physischen Entnahme von feuchten Bodenproben, welche in einem geschlossenen Container mit einem Luftreservoir ein isotopisches Gleichgewicht ausbilden können. Dieses Reservoir wird anschließend statt des Bodenwasser beprobt. Diese Methode soll zunächst hinsichtlich realer Fragestellungen (hier: Grundwasserneubildung) eingesetzt werden.

Die bisher praktizierten Methoden zur Erhebung von Isotopendaten haben sich als sehr zeitintensiv und zudem fehleranfällig erwiesen. Deswegen soll hier sowohl der Aspekt der möglichen Zeitersparnis als auch der Genauigkeit untersucht werden. Dafür sollen zum einen reale Bodenproben im Gelände gewonnen und analysiert werden und zum anderen künstliche Proben mit unterschiedlichen Volumina und Wassergehalten erstellt und gemessen werden. Ziel dieser Vorgehensweise ist das Ermitteln eines Schwellenwertes, ab dem die Genauigkeit der Methode von WASSENAAR et al. (2008) ungenügend wird.

Diese Erkenntnisse sollen in die Entwicklung einer In-Situ-Probenahmetechnik einfließen. Konkret soll bei dieser angestrebten Geländemethode minimal invasiv Bodenluft entnommen werden und nach Möglichkeit gleich vor Ort mit einem geländetauglichen Laserabsorptionsspektrometer analysiert werden. Der Erfolg der angedachten Methode hängt dabei von der Klärung verschiedener Fragen ab. Zunächst ist zu verifizieren, dass zwischen den beiden Phasen ein isotopisches Gleichgewicht herrscht. Dies ist essentiell, weil nur im positiven Fall von den für die Gasphase ermittelten Werten zweifelsfrei auf die entsprechenden Werte für die flüssige Phase geschlossen werden kann. In Vorversuchen mit Wässern bekannter Isotopensignatur ist deshalb zu ermitteln, ob die Luft im Boden vollständig gesättigt ist und welchen Isotopenwert der Dampf hat.

Da es bereits einen Ansatz zur Beschreibung des Gleichgewichts über einer freien Wasserfläche gibt (MAJOUBE 1971), stellt sich des Weiteren die Frage, ob das beobachtete Gleichgewicht ebenfalls mit dieser Formel zu berechnen ist. Diese Formel hat als einzige Eingangsgröße die Temperatur des betrachteten Systems. Zu klären ist

also, ob das Gleichgewicht im Boden – so es denn besteht – ebenfalls ausschließlich von der Temperatur abhängt und ob es dies auch in der gleichen Weise tut oder aber ob es eventuell noch andere bodenspezifische Größen (z.B. Bodenfeuchte, Korngröße) gibt, die einen Einfluss auf den Gleichgewichtswert haben. Für die zu entwickelnde Technik bedeutete letzterer Fall, dass neben einem Thermometer noch entsprechende weitere Messvorrichtungen zu integrieren wären. Das Hauptziel dieser Arbeit ist somit die Beantwortung der Frage:

Kann die bisherige Praxis zur Ermittlung der Isotopensignatur von Bodenwasser durch die ausschließliche Beprobung von Bodenluft ersetzt werden?

Neben dem erhofften Zeitgewinn soll damit ein weiteres Problem vermieden werden. So hat sich gezeigt, dass bei der bisherigen Praxis mit der Entnahme von Bodenproben immer ein signifikanter Eingriff in das hydrologische System Boden erfolgte. Dadurch war beispielsweise die räumliche Skala, auf der das Erstellen von Zeitreihen möglich ist, nach unten deutlich eingeschränkt, da nicht zweimal nacheinander am exakt selben Ort beprobt werden konnte. Angestrebt wird also eine weniger destruktive Methode, welche ein preiswerteres Messgerät mit weniger Verbrauchsmaterial kombiniert und vor allem deutlich weniger Zeit kostet. Untersucht werden soll weiterhin die Frage:

Wie schnell stellt sich in der Dampfphase eines feuchten Bodens ein isotopisches Gleichgewicht ein?

Da bei der letztlich angestrebten Methode die physische Entnahme von Bodenproben durch eine kontinuierliche Extraktion von Luft ersetzt werden soll, muss die isotopische Anpassungszeit bekannt sein, um die erhaltenen Werte nicht nur einem bestimmten Ort, sondern auch einem bestimmten repräsentativen Elementarvolumen (REV) zuordnen zu können. Dieses war bei der bisherigen Praxis durch die Größe der entnommenen Bodenprobe eindeutig vorgegeben. Bei der neuen Technik ist es stattdessen definiert als das Bodenvolumen, für welches die Verweilzeit der hindurchgesaugten Luft gerade der Anpassungszeit entspricht. Oder anders ausgedrückt: Von dieser Anpassungszeit hängt ab, wie groß die räumlichen Inhomogenitäten der Isotopensignatur von Bodenwasser sein dürfen, damit man sie mit dieser Methode – abhängig von der Saugrate – gerade noch auflösen kann. Außerdem entscheidet die Anpassungszeit bei kontinuierlicher Messung darüber, wie lange man – wenn überhaupt – in Abhängigkeit von der isotopischen Inhomogenität und der Apparaturdimension das "richtige" Signal messen kann.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Stabile Isotope

Chemische Elemente können durch die Anzahl der Protonen in ihrem Atomkern eindeutig definiert werden. Dagegen kann die Anzahl der Neutronen innerhalb eines Elementes variieren. Diese unterschiedlichen "Versionen" eines Elements nennt man Isotope. Sie können je nach Anzahl der Neutronen stabil oder instabil sein. Letztere werden wegen ihrer Zerfallsart radioaktiv genannt und werden mit einer für jedes einzelne Isotop charakteristischen Halbwertzeit abgebaut. So entstehen dann je nach Zerfallsart wieder bestimmte neue Isotope eines anderen Elements. Hier sollen jedoch lediglich die stabilen Isotope behandelt werden.

2.1.1 Delta-Notation

Üblicherweise werden Isotopenkonzentrationen nicht als Absolutwert angegeben sondern zur besseren Vergleichbarkeit auf einen Standard bezogen. Für die im Wassermolekül anzutreffenden Isotope vom Wasserstoff und Sauerstoff ist dies in der Regel das so genannte Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). Die bezieht sich dabei Bezeichnung Vienna (Wien) auf die Internationale Atomenergiebehörde IAEA als herausgebende Institution, welche in dieser Stadt angesiedelt ist. In diesem Standard haben die stabilen Isotope ²H bzw. D (Deuterium) bezogen auf ¹H für den Wasserstoff sowie ¹⁸O bezogen auf ¹⁶O für den Sauerstoff die Absolutkonzentrationen (CLARK & FRITZ 1997)

$${}^{2}R_{VSMOW} = (155,75 \pm 0,05) * 10^{-6}$$
 bzw. (2.1)

$$^{18}R_{VSMOW} = (2005, 20 \pm 0.45) * 10^{-6}$$
 (2.2)

Dabei ist es gängige Praxis, für R immer das Verhältnis vom selteneren zum häufigeren Isotop anzugeben. So gilt für Sauerstoff beispielsweise

$$^{18}R = \frac{^{18}O}{^{16}O}$$
 [-]. (2.3)

Da die Isotopenverhältnisse und vor allem die Abweichung vom Standard in der Regel sehr klein sind, ist man dazu übergegangen, die so genannte Delta-Notation anzuwenden. Für das Isotop eines Stoffes X gilt danach (CRISS 1999)

$$\delta_X = 1000 * \left(\frac{R_X}{R_{S \tan dard}} - 1\right) \text{ [\%]}. \tag{2.4}$$

Bei einem Vergleich von δ -Werten wird diejenige Stoffmenge als die "leichtere" bezeichnet, welche den kleineren (oder auch "negativeren") Wert hat. Die andere ist dann entsprechend die "schwerere". Man sagt auch, die erste ist der zweiten gegenüber "angereichert".

2.1.2 Isotopisches Gleichgewicht

Isotope eines Elements können jeweils die gleichen chemischen Bindungen eingehen. Aufgrund ihrer verschiedenen Massen und Bindungsstärken können jedoch Unterschiede in den Geschwindigkeiten auftreten, mit der sie diese Bindungen beispielsweise bei Gleichgewichtsreaktionen eingehen. Die isotopisch unterschiedlichen "Versionen" einer Verbindung nennt man dabei in Anlehnung an die Isomere in der Chemie^{*} Isotopomere.

Das Auftreten von unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten kann zu einem Unterschied in den Verhältnissen R der Isotope zwischen den einzelnen jeweils beteiligten Stoffmengen führen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Isotopenfraktionierung. Sie kann generell bei Phasenübergängen, Diffusionsprozessen, chemische Reaktionen sowie metabolischen Prozessen auftreten (CRISS 1999). Die Veränderung der Verhältnisse werden mit einem Faktor α bezeichnet. Es gilt (CLARK & FRITZ 1997)

$$\alpha = \frac{R_{Edukt}}{R_{\text{Produkt}}} \quad [-]. \tag{2.5}$$

Dieser Fraktionierungsfaktor wurde für unterschiedliche Systeme experimentell bestimmt und lässt sich z.B. für das System Wasser-Wasserdampf durch Umstellen der empirischen Formel von MAJOUBE (1971)

$$1000 * \ln \alpha = a * \left(\frac{10^6}{T_K^2}\right) + b * \left(\frac{10^3}{T_K}\right) + c$$
 (2.6)

in Abhängigkeit von der Temperatur T_K (in Kelvin) berechnen. Dabei nehmen die Koeffizienten a, b und c für Wasserstoff die Werte 24,844, -76,248 und 52,612 sowie für Sauerstoff die Werte 1,137, -0,4156 und -2,0667 an. Isotopische Gleichgewichte werden auch durch die Anwesenheit von gelösten Stoffen in der flüssigen Phase

^{*} Isomere sind mehratomige Stoffe mit identischen Summenformeln, die sich jedoch durch die räumliche Anordnung der beteiligten Atome unterscheiden.

systematisch beeinflusst (STEWART & FRIEDMAN 1975). Dieser Aspekt soll hier jedoch nicht ausführlich behandelt werden. Der interessierte Leser wird diesbezüglich an die entsprechende Literatur verwiesen.

Analog zur Abweichung δ_X eines einzelnen Stoffes vom entsprechenden Standard gibt es in derselben Notation auch eine ähnliche Schreibweise für die Veränderung des Isotopenverhältnisses zwischen den beteiligten Stoffreservoiren. Sie lautet

$$\varepsilon_{X-Y} = \left(\frac{R_X}{R_Y} - 1\right) * 1000 = (\alpha - 1) * 1000$$
 [‰]. (2.7)

Bei Isotopenverhältnissen im Bereich des Standards gilt daher (CLARK & FRITZ 1997)

$$\mathcal{E}_{X-Y} \approx \delta_X - \delta_Y \approx 1000 * \ln(\alpha).$$
 (2.8)

Mit zunehmendem Abstand vom Standard muss dagegen noch eine Korrektur angewandt werden. Dies folgt aus dem Unterschied zwischen Promille und Promille-"Punkten". Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in dieser Arbeit jedoch nur von "Promille" die Rede sein, auch wenn formal "Promille-Punkte" korrekt wäre. Außerdem hat es sich durchgesetzt, Angaben in Promille als eine Art Einheit zu begreifen, so dass in der Regel diese Unterscheidung nicht mehr gemacht wird. Der genaue Wert für ϵ lässt sich dann mit

$$\varepsilon_{X-Y,korr} = c * \varepsilon_{X-Y} = \delta_X - \delta_Y \quad [\%]$$
(2.9)

ermitteln, wobei gilt

$$c = \frac{1000 + \delta_{\chi}}{1000} \quad [-]. \tag{2.10}$$

Die hier vorgestellten Formeln beschreiben den Fall eines isotopischen Gleichgewichtes. Dieses ist analog zu einem chemischen Gleichgewicht zu verstehen. Während dort allerdings Stoffe miteinander reagieren, um wiederum einen oder mehrere andere Stoffe zu erzeugen, besteht die "Reaktion" in unserem Fall aus einem Vorgang, bei dem das Molekül nicht sich selbst sondern – ohne Reaktionspartner – lediglich seinen Aggregatzustand verändert. Die Analogie besteht also insofern, dass die Austauschraten jeweils die gleichen Beträge aufweisen. Wenn dies für die Gesamtaustauschrate gilt, so ist dieser Fall zunächst gleichbedeutend beispielsweise mit dem Erreichen des Sättigungsdampfdruckes. Trifft diese Aussage auch noch auf jedes einzelne Isotopomere bezogen zu, so liegt außerdem ein isotopisches Gleichgewicht vor.

2.1.3 Kinetik

Der Gleichgewichtsfall ist jedoch oftmals nicht gegeben, da ein isotopisches Gleichgewicht immer nur das Ende einer Entwicklung ist. Um eine Aussage über den Verlauf dieser Entwicklung – die Kinetik also – machen zu können, betrachtet man zunächst die Austauschraten zweier Isotopomere X und X' im Gleichgewichtsfall. Es gilt für X

$$c_1 * k_1 = c_2 * k_2 \tag{2.11}$$

sowie für X'

$$c_3 * k_3 = c_4 * k_4, \tag{2.12}$$

wobei der Parameter c die Konzentrationen in den beteiligten Reservoiren angibt und der Parameter k die jeweiligen Austauschkoeffizienten bezeichnet. Im Beispielsystem Wasser(I)-Wasserdampf(g) sollen sich außerdem die linken Seiten der Gleichungen auf die Verdunstungs- und die rechten Seiten auf die Kondensationsströme beziehen. Wenn man nun diese beiden Gleichungen durcheinander teilt und außerdem bedenkt, dass die Verhältnisse der Konzentrationen jeweils einer Phase die Größe R (vgl. Formel 2.3) ergeben, dann lässt sich unter Berücksichtung von Formel 2.5 der Gleichgewichts-Fraktionierungsfaktor schreiben als:

$$\alpha = \frac{k_1 * k_4}{k_2 * k_3} \tag{2.13}$$

Nimmt man nun in einem nächsten Schritt an, dass dem im Gleichgewicht befindlichen System auf einmal sämtlichen Dampf entzogen wird, dann gilt für die Konzentration in der Gasphase

$$c_2(t=0) = c_4(t=0) = 0$$
 (2.14)

und somit natürlich auch für die Kondensationsströme

$$c_2(t=0)^* k_2 = c_4(t=0)^* k_4 = 0$$
(2.15)

Für eine sehr kurze Zeit (Δt) später muss dann gelten:

$$c_2(t = \Delta t) = c_1 * k_1 * \Delta t$$
 bzw. (2.16)

$$c_4(t = \Delta t) = c_3 * k_3 * \Delta t$$
 (2.17)

und folglich für das Isotopenverhältnis in der Gasphase

$$R_g(t = \Delta t) = \frac{c_4}{c_2} = \frac{c_3 * k_3}{c_1 * k_1}$$
(2.18)

Mit Formel 2.3 lässt sich dann schreiben:

$$R_g = R_l * \frac{k_3}{k_1}$$
(2.19)

Und analog zu (2.5) gilt für einen kinetischen Fraktionierungsfaktor

$$\alpha_{kin}^{o} = \alpha_{kin}(t=0) = \frac{k_{1}}{k_{3}}$$
(2.20)

Das bedeutet, dass die Isotopensignatur des Dampfes zu Beginn der Aufsättigung ausschließlich durch das Verhältnis der Austauschkoeffizienten bestimmt wird, welche die Verdunstung beschreiben. Das bedeutet logischerweise auch, dass für den Fall $k_2 \neq k_4$ sich das Isotopensignal bis zum Erreichen des Gleichgewichts ständig ändern muss (vgl. Formel 2.13).

2.1.4 Natürliche Auswirkungen

Niederschlag bildet sich grundsätzlich unter gesättigten Bedingungen. Daher ist anzunehmen, dass er mit dem Dampf, aus dem er hervorgeht, in einem Gleichgewicht steht, welches durch die Formeln von MAJOUBE (1971) beschrieben werden kann. Folglich liegen Niederschlagsproben bis auf wenige Ausnahmen immer auf der GMWL (CRAIG 1961). Die Gleichung dieser Geraden lautet näherungsweise

$$\delta D = 8 * \delta^{18} O + 10 \ [\%] \tag{2.21}$$

Durch die kontinuierliche Entnahme des im Vergleich zum Dampf schwereren (an schweren Isotopen angereicherten) Wassers wird der Dampf immer leichter (abgereicherter). Den Verlauf, dem die Isotopensignatur mit Startwert R_0 dabei in Abhängigkeit des verbleibenden Reservoirs f folgt, kann man nach RAYLEIGH (1902) beschreiben mit:

$$R = R_0 * f^{\alpha - 1} \quad [\%] \tag{2.22}$$

Dies hat zur Folge, dass Niederschläge – als Teil eines stetig leichter werdenden Dampfreservoirs – umso abgereicherter sind (DAANSGARD 1964),

- je weiter entfernt von der Küste sie fallen (Kontinentaleffekt),
- je größer die Höhe über NN ist, in der sie fallen (Höheneffekt),
- je weiter entfernt vom Äquator sie fallen (Breitenkreiseffekt) und
- je kälter die Temperatur ist, bei der sie fallen (Saisonalitätseffekt).

Für die zeitlichen Variationen im Niederschlag <u>eines</u> Ortes ist demnach natürlich nur der letzte Effekt in Form eines Jahresganges ausschlaggebend.

2.1.5 Bestimmung der Grundwasserneubildung

Isotopenprofile im Bodenwasser können auf unterschiedliche Weise zu Bestimmung der Grundwasserneubildung genutzt werden. Eine Möglichkeit besteht in der Betrachtung des "Bombenpeaks". Sollte dieser in einer bestimmten Tiefe z noch sichtbar sein, so ist die Grundwasserneubildung nach der Formel

$$GNB = \int_{z_1}^{z_2} \theta \, dz \tag{2.23}$$

zu bestimmen. Für z_1 und z_2 sind dabei die Tiefe des Bombenpeaks sowie die Tiefe, ab der keine Verdunstung mehr stattfindet, einzusetzen. Dieses Verfahren ist eher in ariden Gebieten anzuwenden, wo der Bombenpeak aufgrund stark verringerter Sickergeschwindigkeiten noch nicht das Grundwasser erreicht hat. Diese Formel liefert allerdings nur einen Wert für den gesamten Zeitraum zwischen Entstehung des Bombenpeaks und der Probenahme. Eine leicht veränderte Möglichkeit besteht in humideren Gebieten außerhalb der Tropen, in denen ein regelmäßiger und isotopisch variabler Niederschlag fällt. Dort kann unterhalb der Wurzelzone aus der Lage zweier benachbarter Isotopenminima oder -maxima sowie der dazwischen vorherrschenden Bodenfeuchte für die einzelnen Jahre jeweils ein Wert für die GNB eines Jahres ermittelt werden. Für z_1 und z_2 sind in diesem Fall die Tiefen der betrachteten Extremwerte einzusetzen.

2.2 Ungesättigter Fluss und Stofftransport

Wasser in einem ungesättigten Boden bewegt sich mit ganz unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Diese hängen im Wesentlichen von der Textur und dem Wassergehalt ab. Bei geringen Bodenfeuchten sind nur die kleinsten Poren gefüllt. Folglich kann Wasserfluss in diesem Fall auch nur in diesen Poren stattfinden. Dies führt zu einem nicht-linearen Zusammenhang zwischen der Bodenfeuchte und dem ungesättigten Fluss. Die Richards-Gleichung beschreibt diesen Fluss unter

Berücksichtigung von Massenerhalt und Kontinuitätsgleichung. Sie lautet (DINGMAN 2002)

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial K_h(\theta)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[K_h(\theta) * \frac{\partial \Psi(\theta)}{\partial z} \right]$$
(2.24)

Dabei sind θ die Bodenfeuchte, t die Zeit, K_h die hydraulische Leitfähigkeit, z die Tiefe und Ψ das Matrixpotential. Wegen ihrer Nicht-Linearität kann sie ohne vereinfachende Annahmen nur numerisch gelöst werden. Für den Zusammenhang zwischen dem Matrixpotential und der Bodenfeuchte hat VAN GENUCHTEN (1980) die empirische Gleichung

$$\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \frac{1}{\left(1 + \left(\alpha |\Psi|\right)^n\right)^m}$$
(2.25)

aufgestellt. Dabei gilt außerdem

$$m = 1 - \frac{1}{n} \tag{2.26}$$

Für die Parameter n und a sind inzwischen für viele verschiedene Bodenarten Literaturwerte angegeben (FETTER 1999). Für den Transport eines im Wasser gelösten, nicht-reaktiven Stoffes wird häufig die Advektions-Dispersions-Gleichung (ADG) verwendet. Sie geht von einer Gauss'schen Fließwegverteilung und laminarem Fluss aus. Allgemein hat sie die Form (TINDALL & KUNKEL 1999)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_z * \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial c}{\partial z}.$$
(2.27)

Dabei bezeichnet c die Konzentration des gelösten Stoffes, v die mittlere Fließgeschwindigkeit und D den Dispersionskoeffizienten. Die Größe z bezeichnet wieder den Ort in vertikaler Richtung. Je größer der Dispersionskoeffizient ist, desto schneller gleichen sich Schwankungen in der Inputkonzentration aus. Für diese Gleichung gibt es für verschiedene Randbedingungen analytische Lösungen, auf die hier jedoch nicht eingegangen werden sollen.

3 Beschreibung der Standorte

In diesem Kapitel sollen die beprobten Standorte charakterisiert werden. Dabei wurde bei den Details auf eine allzu große Tiefe verzichtet, da bei dieser Arbeit der Fokus zunächst auf der Entwicklung einer Geländemethode zur Bestimmung von Isotopensignaturen von Bodenwasser und weniger auf der Untersuchung von hydrologischen Prozessen lag. So werden außer den genauen Positionen nur die wichtigsten bodenkundlichen und meteorologischen Standortmerkmale angeführt.

3.1 Standort Schönberg

Der Schönberg ist ein 644m hoher Berg, der südlich an das Stadtgebiet von Freiburg angrenzt. Er entstand hauptsächlich aus einer Scholle, die bei der Entwicklung des Oberrheingrabens an dessen Ostrand stehen geblieben ist. Aber auch Spuren von tertiärem Vulkanismus sind zu finden. Heute bildet der Schönberg einen Teil der Vorbergzone des südlichen Schwarzwaldes. Der Ort erfährt eine durchschnittliche jährliche Niederschlagsmenge von ca. 1120mm sowie eine Jahresmitteltemperatur von 9,3°C. Der Boden des Standortes besteht aus einer mindestens einen Meter mächtigen Schicht aus Opalinus-Ton. Abbildung 1 zeigt Aufnahmen vom Ort der Probenahme.



Abbildung 1: Ansichten von der Probenahmestelle am Südwesthang des Schönbergs bei Freiburg – südliche (linker Bildteil) und nördliche Blickrichtung (rechter Bildteil)

Der Ort der Probenahme befindet sich südwestlich des Gipfels auf einer Höhe von ca. 430 m ü.NN. Seine lokale Exposition ist West-Süd-West bei einer Hangneigung von ca. 10%. Der Hang scheint erosionsanfällig zu sein und ist aufgrund von Rutschungen wellig ausgeprägt. Er wird als Wiese oder Streuobstwiese landwirtschaftlich genutzt.



Ein Ausschnitt aus der Topographischen Karte des Gebietes ist in Abbildung 2 dargestellt. Der eingezeichnete Pfeil markiert den Ort der Probenahme.

Abbildung 2: Ausschnitt aus der Topographischen Karte der Schönbergregion

3.2 Standort Riegel / Kaiserstuhl

Der Kaiserstuhl ist ein bis zu 557m hohes Mittelgebirge, welches sich ca. 15km nordwestlich von Freiburg innerhalb des Oberrheingrabens befindet, und über den es sich durchschnittlich 355m erhebt. Es entstand als Vulkan im Tertiär, dessen Hänge im Quartär weitestgehend von Lössdecken bedeckt wurden. Am Probenahmeort fallen im Jahresmittel 753mm Niederschlag bei einer durchschnittlichen Lufttemperatur von 10,6°C. Der Boden des Standortes entwickelte sich aus einer mehrere 10er-Meter mächtigen Lössschicht. Abbildung 3 zeigt eine Aufnahme des Ortes unmittelbar nach einer Probenahme.


Abbildung 3: Ansicht der Probenahmestelle am nord-östlichen Ausläufer des Kaiserstuhls – Blickrichtung Nord-Ost

Der Ort der Probenahme liegt am Ende eines nord-östlichen Ausläufers des Kaiserstuhls unweit der Gemeinde Riegel auf einer Höhe von ca. 220m ü. NN. Die lokale Exposition ist Nord-Ost bei einem Gefälle von ca. 5%. Die Gegend ist durch anthropogenen Eingriff größtenteils in Terrassen gegliedert und wird überwiegend zum Weinanbau genutzt. Die nachstehende Graphik zeigt einen Ausschnitt aus der Topographischen Karte des Gebietes (Abb. 4). Der Pfeil weist auf die genaue Position der Probenahme.



Abbildung 4: Ausschnitt aus der Topographischen Karte der Region südwestlich von Riegel

Beschreibung der Standorte

4 Methodik

In diesem Kapitel werden die Methoden und Gerätschaften beschrieben, welche im Verlauf dieser Arbeit angewandt und eingesetzt wurden. Hierbei wird unterteilt in die Geländearbeit, die Arbeit im Labor sowie die anschließende Modellierung.

4.1 Geländearbeit

Die Geländearbeit umfasste hauptsächlich die Gewinnung von Proben zur anschließenden Analyse im Isotopenlabor. Dabei sollten die Grenzen einer zwischenzeitlich veröffentlichten Methode (WASSENAAR et al. 2008) bezüglich der damit realisierbaren räumlichen Auflösung ausgelotet werden. Deswegen wurden hier letztlich drei verschiedene Probenahmetechniken angewandt. Dies waren ein Stechzylinder, ein Cobra-Bohrgerät sowie ein Bohrstock. In Abhängigkeit von der gewählten Auflösung wurden damit Proben von 10 bis 100ml entnommen.

4.1.1 Schönberg

Am Schönberg wurde am 31.01.2009 auf einer Wiese zunächst mit einer Schaufel ein Profil von ca. 60cm Tiefe und ca. 35cm Breite gegraben. An diesem wurde dann mit einer so genannten Thetasonde (Delta-T Devices, ThetaProbe, Typ ML2) in unterschiedlichen Höhen jeweils mehrmals die Bodenfeuchte gemessen (Abb. 5).



Abbildung 5: Ermittlung eines Bodenfeuchteprofils in der Wand des Probenahmeloches mit der Thetasonde.



Abbildung 6: Gewinnung eines Bodenprofils mittels Stechzylinder, Gummihammer und Zylinderaufsatz

Die erste erprobte Entnahmemöglichkeit erfolgte mit einer Filmdose, welche in die Seite des Loches gedrückt werden sollte. Dies erwies sich jedoch sowohl mit der Hand als auch mit einem Gummihammer als schwierig, da die Luft nicht aus der Dose entweichen konnte. Das Bohren eines kleinen Loches in den Dosenboden hätte dieses Problem wohl gelöst. Da dadurch jedoch die Dose nicht mehr ausreichend wasser- und gasdicht gewesen wäre, und dieser Kompromiss nicht eingegangen werden sollte, wurde diese Idee verworfen und auf eine Probenahme mittels Filmdosen komplett verzichtet.

Die nächste Beprobungsart erfolgte mit 100ml-Stechzylindern. Hier wurde - zur Vergleichbarkeit - zwei senkrechte Profile von Bodenproben entlang der Wand des zuvor gegrabenen Loches entnommen. Wie aus Abbildung 6 ersichtlich ist, waren diese Profile ca. 10 cm von einander entfernt. Die Stechzylinder wurden dabei mit einem Gummihammer und einem passenden Aufsatz senkrecht in den Boden geschlagen. Durch den Aufsatz wurde eine gleichmäßige Verteilung des Schlages auf den gesamten Zylinderumfang erreicht. Außerdem wurde dadurch eine Verdichtung des Bodens weitgehend verhindert. Die Stechzylinder wurden so weit in den Boden geschlagen, bis ihre Oberkanten bündig mit der Bodenoberfläche waren. Dann wurde mit einer Maurerkelle direkt unterhalb der Stechzylinder waagerecht in die Profilwand gestochen, und die gefüllten Zylinder durch Aushebeln entnommen.

Die so entnommenen Zylinder wurden mit einem Taschenmesser oder händisch jeweils in einen Gefrierbeutel (Marke ZipLoc, Volumen: 11) entleert. Anschließend wurde die Luft herausgestrichen und die Beutel verschlossen. Mittels einer batteriegetriebenen Briefwaage (Salter Model 1250, ∆m=0,1g) wurden noch im Gelände die Proben gewogen. Auf diese Weise konnten Profile mit einer vertikalen Auflösung von 3 – 4cm gewonnen werden.



Bohrstock nach Pürckhauer

Abbildung 7: Probenahme mit einem Abbildung 8: Pürckhauer-Bohrstockprofil aus dem Opalinuston des Schönberges

In einer weiteren Beprobungsmethode wurde ein Bohrstock nach Pürckhauer in unmittelbarer Nähe zu dem zuvor gegrabenen Loch in den Boden geschlagen (Abb. 7). Damit wurden zwei Bodenprofile entnommen (Abb. 8). Diese hatten eine Tiefe von ca. 90cm und einen horizontalen Abstand von ca. 20cm.

Diese wurden in 5cm-Abschnitte unterteilt, was bei den Dimensionen des Bohrstockes einem Volumen von 10ml entspricht. Diese Abschnitte wurden ebenfalls mit einem Taschenmesser dem Bohrstock entnommen, in Gefrierbeutel verpackt, händisch der Luft entledigt und gewogen.

4.1.2 Riegel / Kaiserstuhl

Als Kontrast zu dem Ton-Standort am Schönberg wurde in einer weiteren Probenahmekampagne am 10.02.2009 ein Schluffstandort beprobt. Dazu wurde in einem Ausläufer des Kaiserstuhls zunächst mit einer Schaufel ein ca. 20x20cm großes und ca. 5cm tiefes Grasviereck ausgestochen und entfernt. Dann wurde der Bohrgestänge einer Cobra (Gesteinsbohrer und/oder Aufbrechhammer der Firma Atlas Copco, Modell Cobra 148) auf den darunter befindlichen, weitgehend wurzelfreien Boden aufgesetzt und mithilfe des zugehörigen Motors in die Tiefe getrieben (Abb. 9). Da der hier eingesetzte Probenahmekopf eine Länge von einem Meter hatte (Abb. 10), musste jeweils nach dieser Distanz das gesamte Bohrgestänge wieder an die Bodenoberfläche geholt werden und das enthaltene Bodenmaterial entnommen werden. Dieses wurde zunächst mit einem Taschenmesser in 4cm-Sektionen unterteilt, und die so entstandenen Portionen einzeln in die zuvor bereits beschriebenen Gefrierbeutel verpackt. Insgesamt wurde so ein Profil von ca. 4m Tiefe gewonnen. Beim erneuten Einführen des Gestänges in das bereits bestehende Loch wurde Material von den Lochwänden abgeschabt. Dieses konnte beim Herausholen des neuen Bohrkerns anhand der Konsistenz und in diesem Fall auch anhand der Farbe von dem eigentlichen Bohrkern unterschieden (Abb. 10) und umgehend sorgfältig entfernt werden.





Abbildung 9: Einsatz des Cobra-Bohrgerätes

Abbildung 10: Probenahmekopf der Cobra inklusive Bodenprofil aus dem Schluff

Am selben Standort wurden in einer weiteren Probenahmekampagne am 21.02.2009 zusätzlich sechs Bohrstockprofile gewonnen (Abb. 11). Diese waren relativ zu einander L-förmig angeordnet. Während die ersten fünf Profile von einem Punkt in unmittelbarer Nähe zum zuvor gebohrten "Cobra-Loch" im rechten Winkel auf die in Abbildung 9 links zu erkennende Weinrebenreihe zuliefen, befanden sich das fünfte und sechste Profil auf einer Linie mit diesen Pflanzen. Der jeweilige Abstand der ersten fünf Profile zu einander betrug 40cm und ihre Tiefe 75-98cm. Auch diese Profile wurden analog zu den Schönberg-Profilen mit einer vertikalen Auflösung von 5cm erhoben (Abb. 12).



Abbildung 11: Pürckhauer-Bohrstockprofil Abbildung aus dem Schluff Bohrstock

Abbildung 12: Pro Bohrstock-Profile mit Gefrierbeutel

Probenahme der mit Löffel und

4.2 Laborarbeit

Im Labor wurden die Isotopenwerte der im Feld gewonnenen Proben bestimmt. Außerdem wurden verschieden große und verschieden feuchte Proben erstellt und ebenfalls gemessen. Dabei sollten Abhängigkeiten des Messwertes und seiner Anpassungszeit untersucht werden.

Das Messgerät

Die Messung erfolgte mit dem laserbasierten Absorptionsspektrometer G1102-i der Firma Picarro aus Sunnyvale/CA. Die Bezeichnung WS-CRDS, welche im Zusammenhang mit dieser Art von Geräten gebräuchlich ist, steht für <u>Wavelenght-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy</u>. Dieser Ausdruck erklärt sich aus dem Aufbau und Messprinzip des Spektrometers, welche im Folgenden genauer erklärt werden.

Kernstück des G1102-i ist eine Kammer (*cavity*) mit einem Volumen von 300ml, in die im evakuierten Zustand durch einen nahezu undurchlässigen Spiegel (99,999%ig) ein Laserstrahl gelenkt wird. Ein weiterer ebenfalls nahezu undurchlässiger Spiegel reflektiert diesen Strahl fast vollständig und lenkt ihn auf einen dritten Spiegel, welcher den Strahl wieder auf den Eingangsspiegel zurückwirft (Abb. 13, oben links) Dadurch entsteht ein "Licht-Kreislauf", der bei jedem Durchlauf nur einen sehr kleinen Teil des Lichtes zu einem hinter dem zweiten Spiegel befindlichen Detektor durchlässt. In Abhängigkeit der Reflexionseigenschaften der Spiegel kann so die effektive Laufstrecke des Laserstrahls innerhalb der Kammer auf bis zu 20 km verlängern werden. Nach dem Erreichen eines bestimmten Schwellenwertes am Detektor wird der Laser abgeschaltet (Abb. 13, oben rechts). Dies führt aufgrund der hohen Reflexionsvermögen der unteren Spiegel zu einem exponentiellen Abklingen (*ringdown*) des Signals, welches vom Detektor erfasst wird (Abb. 13, unten).



Abbildung 13: Schematische Darstellung der Messkammer und der Messung im Picarro G1102-i (URL 1)

Abbildung 14: Prinzip der Konzentrationsbestimmung bei der Ringdown-Methode (URL 2)

Nun wird ein Gas in die Kammer geleitet. Anschließend wird der Laser erneut ein- und nach Erreichen des Schwellenwertes wieder ausgeschaltet. Durch die Anwesenheit des Gases wird ein Teil des Lichtes absorbiert, was eine verkürzte Abklingzeit am Detektor bewirkt. Aus dem Vergleich der beiden Abklingzeiten lässt sich auf die Konzentration des eingeleiteten Gases schließen (Abb. 14).

Zur Zeitersparnis wird die Kammer nicht ständig ge- und entleert. Stattdessen wird die Frequenz des Lasers permanent zwischen der gewünschten Absorptions- und einer Nichtabsorptionsfrequenz gewechselt (*wavelenght-scanned*). So ist das G1102-i in der Lage, mit einer zeitlichen Auflösung von 10 Sekunden Messwerte zu liefern. Da die Absorptionsfrequenz genau der Frequenz der Eigenschwingung des beobachteten Gasmoleküls entspricht, ist diese Methode auf mehratomige Gase beschränkt.

Die Besonderheit des G1102-i liegt nun in der Fähigkeit, die Wellenlänge des eingesetzten Lasers extrem genau zu messen. Dadurch kann dieser Wert bei Abweichung von einem vorgegebenen Wert durch Temperatur und Stromstärke entsprechend genau justiert werden. Da die Eigenfrequenz des Moleküls eine Funktion der schwingenden Massen ist, lassen sich durch diese sehr fein einstellbaren Laserfrequenzen nicht nur verschiedene Gase sondern auch von einem Gas (hier Wasserdampf) die verschiedenen Isotopomere bestimmen. Eine Übersicht über die verschiedenen Absorptionswellenlängen der verschiedenen Wasserisotopomere im Nahinfrarotbereich ist in Abbildung 15 zu sehen.



Abbildung 15: Spektrum der mit dem Picarro G1102-i messbaren Isotopomere (URL3)

Die Genauigkeit der Messung eines Absorptionsspektrometers hängt maßgeblich von der Lauflänge des Lichtes in der Kammer und damit von der Strecke ab, auf der Absorption stattfinden kann. Außerdem hing sie früher davon ab, wie konstant die Intensität gehalten werden konnte. Ein Vorteil der "Ring-down"-Methode liegt nun darin begründet, dass keine Lichtintensität gemessen wird sondern eine Zeit. Dadurch ist das erhaltene Ergebnis unabhängig von eventuellen Intensitätsschwankungen der Lichtquelle. Allerdings wird die Genauigkeit der Messung auch von der Konzentration des Gases in der Messkammer beeinflusst. Der Idealbereich für Wasser liegt nach Herstellerangaben bei 17000 bis 23000 ppm. Ein wesentlich höherer Wert hätte zur Folge, dass nach Einschalten des Lasers nicht mehr der erforderliche Schwellenwert erreicht wird, was einen Abbruch der Messprozedur zur Folge hätte. Um dies zu verhindern, wird der hier beprobten dampfgesättigten Luft noch ein Anteil reinen Stickstoffs beigemischt, der sich nur auf die Feuchtigkeit, nicht jedoch auf die Isotopenwerte auswirkt. Eine zu geringe Konzentration führt dagegen zu kleineren Unterschieden in den Abklingzeiten, wodurch sich die Standardabweichung des Messwertes vergrößert. Nach Herstellerangaben sind "Ring-down"-Systeme in der Lage, Gaskonzentrationen im ppb-Bereich und genauer zu messen.

4.2.1 Umgang mit Geländeproben

Vorbereitung

Die Gefrierbeutel mit den Proben wurden unmittelbar nach der Rückkehr aus dem Gelände mit Druckluft aufgefüllt. Diese wurde vor der Zugabe durch eine Kartusche mit CaSO₄ (Anhydrid) geleitet, um die darin enthaltene Restfeuchtigkeit weitestgehend zu entfernen. Das ebenfalls in der Kartusche enthaltene Kobaltchlorid zeigte dabei durch eine Farbänderung qualitativ den Feuchtegehalt in der Kartusche an. Anschließend wurden die Beutel wieder verschlossen und auf einem Laborwagen sowie auf einem Laborregal großzügig verteilt. So wurden sie bis zur Messung am nächsten Tag gelassen, damit sie sich an die Labortemperatur anpassen konnten. Einen Eindruck davon vermittelt Abbildung 16 (linker und oberer Bildrand). Alternativ zu der Druckluft hätte auch reiner, noch trockenerer Stickstoff (99,999%ig) zur Verfügung gestanden. Dafür hätte jedoch der Anschluss von einem Messgerät entfernt werden müssen, was aufgrund laufender Messungen unterlassen wurde.



Abbildung 16: Ansicht des Isotopenlabors. In der Bildmitte befindet sich der Laborwagen mit den aktuell beprobten Gefrierbeuteln. Rechts daneben ist der Picarro G1102-i zu sehen.

Messung

Die Messung der Geländeproben erfolgte, indem man zunächst den Stickstoffeingang des Messgeräts mit einer Abzweigung und daran einem dünnen Schlauch versah. An dessen freies Ende wurde eine Nadel montiert. Unmittelbar vor den Messungen wurde jeweils ein Stück Klebestreifen auf die Tüten geklebt und anschließend mit der Nadel durchstochen. Der Klebestreifen sollte verhindern, dass das Einstichloch eventuell signifikant ausreißt und Raumluft in die Tüte strömt.

Die Dauer der Messung hing jeweils davon ab, wie schnell sich die Messwerte auf ein konstantes Niveau einstellten. Anschließend konnten die vom Picarro als Mittelwert für beliebige Zeiträume anzeigbaren Werte notiert werden. Diese Werte waren die Konzentrationen der Isotope Deuterium (D) und Sauerstoff-18 (¹⁸O) (jeweils in ‰ δ -Notation) sowie die Luftfeuchte (in ppm). Dabei wurde darauf geachtet, dass sich die Messwerte für mindestens eine Minute auf ein Plateau eingestellt hatten, bevor sie als Mittelwert für diese Zeitspanne notiert wurden. Das Plateau wiederum wurde darüber definiert, dass die Standardabweichung nicht größer als 0,6‰ (δ D) bzw. 0,16‰ (δ ¹⁸O) war. Dies waren erfahrungsgemäß die Werte für die Standardabweichung bei des Messung eines konstanten Signals.

Dies war in der Regel nach 3-4 Minuten der Fall. Anschließend wurde die Nadel aus der Tüte gezogen und einen Augenblick gewartet, bis die Picarro-Anzeige aufgrund der nun beprobten (untersättigten) Raumluft eine Reaktion zeigte. Dies sollte ein Verschleppen der Signale der einzelnen Proben verhindern. Als nächstes wurde die Messung mit der nächsten Tüte fortgesetzt. Dabei lagen die Tüten direkt auf dem Messfühler eines Hochpräzisionsthermometer (GMH 3750, $\Delta T=0,01^{\circ}$), dessen Anzeige zusammen mit den Picarro-Werten notiert wurde.

Gravimetrische Feuchtebestimmung

Um den Wassergehalt der Geländeproben bestimmen zu können, wurden diese noch im Gelände zusammen mit den Tüten gewogen. Außerdem wurden einige leere Tüten gewogen. Im Labor wurden einige der Proben nach der Messung in Keramikschälchen umgefüllt und in einem Trockenschrank bei 105℃ aus getrocknet (Abb. 17).



Abbildung 17: Keramikschälchen mit Bodenproben unterschiedlicher Größe nach der Trocknung bei 105°C

Bei diesen Proben war im Gelände sehr sorgfältig darauf geachtet worden, dass sie möglichst genau den Volumina von 5cm Bohrstockprofil (10ml), 4cm Cobra-Profil (63,6ml) bzw. des Stechzylinders (100ml) entsprachen. Durch Wiegen der Keramikschälchen sowohl mit der ausgetrockneten Probe als auch ohne Probe lässt sich mit den Formeln Methodik

$$\theta_{\text{Probe}} = \frac{m_{\text{Probe, feucht}} - m_{\text{Probe, trocken}}}{V_{\text{Probe}} * \rho_{H_2O}} * 100 \text{ [\%]}$$
(4.1)

sowie

$$m_{\text{Probe},feucht} = m_{\text{Probe}+T\ddot{u}te} - m_{T\ddot{u}te}$$
 [g] (4.2)

und

$$m_{\text{Probe,trocken}} = m_{\text{Probe+Keramik}} - m_{\text{Keramik}}$$
[g] (4.3)

der volumetrische Wassergehalt der Bodenproben bestimmen. Es gibt auch noch die Möglichkeit, den Wassergehalt in Massenprozenten anzugeben, wovon hier jedoch abgesehen wird. Im Rahmen dieser Arbeit sind sämtliche Prozentangaben bezüglich des Bodenwassergehaltes als Volumenprozente zu verstehen. In einem weiteren Rechenschritt kann zusätzlich die Lagerungsdichte bestimmt werden. Sie ergibt sich nach

$$d = \frac{m_{\text{Probe,trocken}}}{V_{\text{Probe}}} \text{ [g/ml]}. \tag{4.4}$$

4.2.2 Umgang mit künstlich erstellten Proben

Durch das Erstellen von künstlichen Proben sollten die Messwerte der natürlichen, im Feld gewonnenen Proben hinterfragt werden. Dies war nötig, da die Dampfmessung das einzige Verfahren war, mit dem die Isotopensignatur der flüssigen Phase der Geländeproben ermittelt werden sollte. Die Analyse von künstlichen Proben war also gewissermaßen als Eichung zu sehen.

Vorbereitung

Zunächst wurden einige der Schluff- und Tonproben gesammelt und im Ofen bei 105°C ausgetrocknet. Genauso wurde auch mit mehreren Litern Feinsand verfahren. Daraus wurden unter Berücksichtigung der jeweiligen Lagerungsdichte verschieden große Proben in die zuvor bereits genutzten Gefrierbeutel abgefüllt. Da sich die Konsistenz des Tons durch das Trocknen signifikant verändert hatte und auch nach Anfeuchten verändert blieb, wurden dieser bei den weiteren Schritten nicht mehr berücksichtigt. Aus den beiden anderen Substraten wurden Proben abgefüllt, welche einem Volumen von 10ml, 15,9ml, 31,8ml, 63,6ml bzw. 100ml entsprachen. Diese Volumina repräsentieren (in ebendieser Reihenfolge): 5cm eines Bohrstockprofils, 1cm eines Cobra-Profils, 2cm eines Cobra-Profils, 4cm eines Cobra-Profils sowie einen der im Gelände benutzten Stechzylinder.

Mithilfe einer Pipette und einer Labor-Präzisionswaage (Sartorius Model PT3100, $\Delta m=0,1g$) wurden diese Proben durch Zugabe der dafür nötigen Mengen Wasser auf verschiedene Feuchten von 20%, 15%, 10%, 7,5%, 5% sowie 2,5% eingestellt. Dadurch entstanden in den Proben zunächst dunklere (feuchte) und hellere (trockene) Bereiche. Deswegen wurden sie anschließend homogenisiert. Das bedeutet, dass die Beutel so lange mit der Hand geknetet und geschüttelt wurden, bis die darin enthaltenen Substrate keine farblichen Unterschiede mehr erkennen ließen. Anschließend wurden die Beutel eingerollt und bis zur Messung bei Raumtemperatur gelagert.

Messung

Die Probetüten wurden erst unmittelbar vor der Messung mit trockener Luft gefüllt und dann unverzüglich analog zu den Geländeproben gemessen. Der Unterschied bestand jedoch darin, dass die Messungen diesmal nicht nur wenige Minuten dauerten, sondern vielmehr so lange durchgeführt wurden, bis die Tüten jeweils vollständig leer gesaugt waren. Dies war nach rund einer Stunde der Fall. Daraufhin wurde die Nadel wieder aus der Tüte gezogen und bei den meisten Proben erneut auf eine Reaktion in der Anzeige des Messgerätes gewartet. Anschließend wurde für eine paar Minuten die gesättigte Dampfphase über einem isotopisch schweren Wasser ("Kontrastwasser", Probenrest aus Israel) beprobt, bis sich die Messwerte wieder erkennbar einem Plateau annäherten. Nachdem dies geschehen war, wurde wieder unverzüglich eine neue, unmittelbar zuvor mit trockener Luft gefüllte Tüte beprobt. Der Grund für die Beprobung des "Kontrastwassers" lag darin, dass im Voraus nicht klar war, ob sich die noch untersättigte Luft der Tüte am Anfang der Messung überhaupt von der Raumluft unterscheiden würde. Mit dem Erreichen des "schweren" Plateaus konnte ein solcher Unterschied vorausgesetzt werden. Eine anschließende Abweichung von diesem Plateau konnte dementsprechend als Beginn der Messung von Tütenluft gedeutet werden.

Ein weiterer Unterschied zu den Geländeproben bestand darin, dass hier für die Isotopenwerte und die Luftfeuchte nicht nur ein Mittelwert gegen Ende der Messung notiert wurde, sondern eine Zeitreihe während der gesamten Beprobung erstellt wurde. Als Beginn dieser Zeitreihe wurde der Augenblick gewählt, als die jeweilige Tüte mit trockener Luft befüllt wurde. Lediglich für die Temperatur wurde das Notieren von nur einem Wert als ausreichend erachtet.

4.3 Modellierung

Das hier benutzte Modell, für die Simulation des gemessenen Profils aus dem Kaiserstuhl ist das numerische Modell HYDRUS1D (Šimůnek & van Genuchten 1999). Es ist in der Lage, einen zeitlich variablen ungesättigten Fluss sowie Wärme- und Stofftransport inklusive Reaktionen erster Ordnung eindimensional zu beschreiben. Die wichtigsten Prozesse, die dabei berücksichtigt werden können, sind der ungesättigte

Methodik

Fluss, Evaporation, Transpiration und gegebenenfalls Abbauprozesse des transportierten Stoffes. Das Modell wurde angewandt, um mithilfe seines Outputs das bereits erhaltene Profil besser zu verstehen und interpretieren zu können.

Die Differentialgleichungen, welche für die Simulation von vertikalem Wasserfluss und Stofftransport numerisch gelöst werden, sind in Kapitel 2.2 bereits vorgestellt worden. Zur Lösung wird die abzubildende Bodensäule in diskrete Abschnitte unterteilt, für welche der jeweilige, gesuchte Wert iterativ bestimmt wird. Als Eingangsgrößen sind konstante Parameter und zeitlich und räumlich variable Werte zu unterscheiden. Eine Übersicht über die wichtigsten Eingangsgrößen ist in Tabelle 1 gegeben.

Eingangsgröße	Beschreibung	Einheit
Qr	Residualfeuchte	I/I
Qs	Sättigungsfeuchte	1/1
alpha	Van-Genuchten-Parameter	1/cm
n	Van Genuchten-Parameter	-
Ks	Gesättigte hydraulische Leitfähigkeit	cm/Tag
Disp	Longitudinale Dispersivität	cm
cRoot	Grenzwert der Konzentration für die Wurzelaufnahme	mmol/cm ³
Precip	Niederschlagshöhe	cm/Tag
tTop	Temperatur an der GOK	C
tBot	Temperatur am unteren Ende des Profils	C
Ampl	Amplitude der Lufttemperatur	C
сТор	Eingangskonzentration des gelösten Stoffes	mmol/cm ³
cBot	Startkonzentration im Boden	mmol/cm ³
T_max	Tagesmaximum der Lufttemperatur	C
T_min	Tagesminimum der Lufttemperatur	C
theta	Bodenfeuchte	1/1
Temp	Startwert der Bodentemperatur	C

Tabelle 1: Liste der Modelleingangsgrößen

HYDRUS1D beinhaltet einige Annahmen. So wird angenommen, dass die eingegebenen Parameter so genannte "effektive Parameter" sind, deren wahre Werte in der Realität räumlich variabel sein können. Innerhalb des jeweils betrachteten Diskretisierungsvolumens werden sie jedoch als homogen angenommen. Da der gesuchte Wert meist nur durch punktuelle Messung bestimmt werden kann, repräsentiert er nicht das jeweilige Teilvolumen und noch weniger das Gesamtsystem. Er muss daher vereinfachend so gewählt werden, dass er das Gesamtsystem hinreichend gut beschreibt. Weiterhin wird angenommen, dass am Ort des Interesses lediglich vertikaler und kein lateraler Fluss stattfindet. An einem steilen Hang mit geringer Bodenmächtigkeit könnte sich diese Annahme als problematisch erweisen. An einem flachen Hang mit einer mächtigen, homogenen Bodenschicht ist diese Annahme dagegen zulässig. Außerdem wird präferentielles Fließen vernachlässigt und nur von laminarem Fluss ausgegangen. Ob dies für den hier gewählten Standort zutrifft, ist nicht bekannt, wird aber angenommen.

5 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Messwerte und gemachten Beobachtungen präsentiert. Dabei beziehen sich die beiden ersten Abschnitte auf die Geländeproben vom Schönberg und Kaiserstuhl. Die folgenden Abschnitte behandeln die Messung der künstlichen Proben sowie die Modellierung des Cobra-Profils.

5.1 Schönberg

An diesem Standort wurden insgesamt zwei Stechzylinderprofile sowie zwei Bohrstockprofile gewonnen. Außerdem wurde in der Wand des Loches, welches für die Entnahme des Stechzylinderprofils gegraben werden musste, in verschiedenen Tiefen die Bodenfeuchte direkt gemessen. Die Bestimmung der Isotopenwerte der Schönbergproben fand zwei Tage nach der Probenahme statt.

5.1.1 Bodenfeuchte

Die im Gelände gemessene Bodenfeuchte nahm Werte von θ =(34,9±3,2)% an (Abb. 18). Während die Werte in einer Tiefe von 10cm unter GOK ihr absolutes Maximum von 39,3% erreichen, haben sie in diesem Bereich eine Amplitude von ca. 4%-Punkten. Sowohl die absoluten Werte als auch die Amplitude nehmen mit der Tiefe ab. Ausnahmen sind die Tiefen 30cm und 45cm mit Amplituden von 9,7 bzw. 7,9%-Punkten, wo auch die Minimalwerte von 27,8 bzw. 27,7 liegen. Die Werte der untersten gemessenen Bodenschicht liegen bei ca. 32%. Die gravimetrisch bestimmten Werte (rote Symbole) liegen im Mittel um θ =32,0% und stimmen damit mit den in den entsprechenden Tiefen gemessenen Werten überein.



Abbildung 18: Bodenfeuchteprofil des Standortes Schönberg. Schwarz: gemessen, Rot: gravimetrisch bestimmt

5.1.2 Stechzylinderprofile

Die an diesem Standort gewonnenen Proben stammen aus Profilen mit jeweils einer vertikalen Auflösung von 3-4cm und einer Gesamttiefe von ca. 60cm. Die entnommenen Probenvolumina betragen dabei ca. 100ml. Bestimmt wurden die Massen sowie die Isotopensignaturen in den jeweiligen Dampfphasen.

Probemassen

Die im Feld ermittelten Massen der gewonnenen Proben zeigen eine Zunahme mit der Tiefe (Abb. 19). Die Minima liegen mit 119,5g an der Geländeoberkante bzw. 129,9g in 10cm Tiefe. Die Maxima liegen dagegen mit 192,7g bzw. 194,9g in 54cm und 58cm Tiefe.



Abbildung 19: Massen der Stechzylinderproben von zwei Schönbergprofilen

In ca. 25cm Tiefe weist das Profil einen kleinen Knick auf. Oberhalb dieser Marke sind eine größere Variabilität und nur eine leichte Zunahme der Massen mit der Tiefe zu erkennen. Unterhalb dieser Tiefe erfolgt eine rasche Zunahme bis zu den Proben aus 34cm Tiefe. Ab dort erfolgt nur noch eine geringe Zunahme bis zum unteren Ende der entnommenen Profile. Beide Profile zeigen insgesamt einen weitgehend übereinstimmenden Verlauf.

Isotopenprofile

Die Isotopenwerte der mittels Stechzylinder gewonnenen Proben zeigen alle übereinstimmend ein Minimum knapp unterhalb der Geländeoberkante in einer Tiefe von ca. 10cm (Abb. 20). Die Werte für dieses Minimum betragen -159,5‰ bzw. -160,4‰ für δ D und bei beiden Profilen -21‰ für δ^{18} O. Der weitere Verlauf zeigt eine Zunahme mit der Tiefe auf ein Zwischenmaximum bei ca. 35cm. Danach folgt eine schwache Abnahme auf ein Zwischenminimum bei ca. 45cm, gefolgt von einer weiteren Zunahme auf das absolute Maximum in der größten Beprobungstiefe. Die Werte dort liegen bei -127,9‰ und -128,6‰ für δ D und -16,6‰ bzw. -16,9‰ für δ^{18} O. Die beste Übereinstimmung zwischen den beiden Profilen ist im Bereich von 10cm Tiefe gegeben, während der Verlauf darüber uneinheitlich ist. Im Bereich ab 20cm ist das "linke" Profil durchgehend 0,5-1,0‰ (δ^{18} O) bzw. 1-5‰ (δ D) schwerer.



Abbildung 20: Isotopenprofile der Stechzylinderproben vom Standort Schönberg.

Vergleich mit GMWL

Gegeneinander aufgetragen zeigen die Isotopendaten jeweils eines Profils einen starken linearen Zusammenhang (Abb. 21). Die zugehörige Regressionsgerade hat für das linke Profil die Steigung 6,95 bei einem Bestimmtheitsmaß von 0,99. Die entsprechenden Werte für das rechte Profil lauten 8,02 für die Steigung und 0,97 für das Bestimmtheitsmaß. Auffällig ist, dass die Wertepaare zwei Cluster bilden. Während

die Werte des unteren Clusters zum größten Teil auf oder nahe der GMWL (blaue Linie) liegen, befinden sich alle Werte des zweiten Clusters darunter.



Abbildung 21: $\delta D - \delta^{18} O$ -Diagramm der Stechzylinder-Daten vom Schönberg.

5.1.3 Bohrstockprofile

Hier werden die Daten für zwei Bohrstockprofile vorgestellt. Da diese Proben am selben Tag und Ort wie die zuvor beschriebenen Stechzylinderprofile gewonnen wurden, werden sie außerdem mit diesen verglichen. Dabei wurden wieder die Massen sowie die Isotopenwerte der Dampfphase ermittelt. Die Profile hatten eine vertikale Auflösung von 5cm und eine Gesamttiefe von 80 bzw. 90cm.

Probemassen

Auch die Massen der Bohrstockproben nehmen mit der Tiefe zu. Und auch hier ist diese Zunahme ungleichmäßig (Abb. 22). Es lassen sich zwei Cluster identifizieren, welche sich auf die Bereiche ober- und unterhalb von ca. 45cm unterteilen. Im oberen Bereich scheint kein eindeutiger Trend vorzuherrschen. Jedoch weichen die Mittelwerte der beiden Profile in diesem Bereich voneinander ab. Während das erste Profil (blaue Symbole) um den Wert 16,1g schwankt, ist das zweite Profil (rote Symbole) hier mit durchschnittlich 14,6g etwas leichter.

Im Bereich darunter macht das erste Profil einen Sprung auf 21,6g und 19g gefolgt von einer fast linearen Zunahme auf einen Wert von 32,5g in einer Tiefe von 75cm. Der letzte Wert dieses Profils liegt bei 24,9g. Anders sieht das Bild beim zweiten Profil aus. Dort erfolgt ein Sprung auf 25,7g mit einer anschließenden nahezu linearen Abnahme auf 20,6g in einer Tiefe von 80cm. Auffällig ist ein folgender, weiterer Sprung auf ca. 31g bei den beiden tiefsten Proben.



Abbildung 22: Massen der Bohrstockproben vom Schönberg

Isotopenprofile

Bei diesen Proben ist ebenfalls übereinstimmend jeweils ein Minimum im Bereich von ca. 10cm Tiefe zu erkennen (Abb. 23). Dieses hat für δD die Werte -147,6‰ und -154‰ und für $\delta^{18}O$ die Werte -18,8‰ und -19,7‰. Nach oben hin nehmen die Werte um ca. 13‰ (δD) bzw. 1,5‰ ($\delta^{18}O$) zu. Nach unten hin streben die Profile ihrem jeweiligen absoluten Maximum zu. Dieses liegt bei dem ersten Profil in einer Tiefe von 55cm mit den Werten -127,1‰ (δD) und -16‰ ($\delta^{18}O$). Es folgt ein ausgeprägtes Zwischenminimum bei 60cm mit -137,5‰ ($\delta^{18}O$) und -17,7‰ ($\delta^{18}O$) gefolgt von einem Wiederanstieg auf -126,6‰ (δD) bzw. -16,2‰ ($\delta^{18}O$) am untersten Ende in 75cm Tiefe.



Standort Schönberg

Beineteenpresen ven

Das zweite Profil verläuft unterhalb des Minimums noch geradliniger und erreicht sein Maximum in einer Tiefe von 65cm. Hier lauten die Werte -126,1‰ (δD) und ebenfalls

-16‰ (δ^{18} O). Dieses Profil erreicht ein weniger ausgeprägtes Zwischenminimum bei ca. 80cm mit den Werten -130,4‰ (δ D) und -16,9‰ (δ^{18} O), bevor es schließlich in einer Tiefe von 90cm nochmal auf -126,8‰ (δ D) bzw. -16,3‰ (δ^{18} O) steigt.

Vergleich mit GMWL

Auch diese Isotopenwerte wurden nicht nur gegen die Tiefe sondern auch gegeneinander aufgetragen (Abb. 24). Wieder ergaben sich für beide Profile jeweils lineare Zusammenhänge. Für das erste Profil wurde eine Steigung von 7,7 bei einem Bestimmtheitsmaß von 0,96 errechnet. Die für das zweite Profil ermittelten Werte sind 8,2 für die Steigung und 0,98 für das Bestimmtheitsmaß. Bei diesen beiden Profilen lagen sämtliche Werte rechts unterhalb der GMWL (blaue Linie). Diese Proben wurden ebenfalls zwei Tage nach der Entnahme im Gelände gemessen.



Abbildung 24: dD-d18O-Diagramm der Bohrstockproben vom Standort Schönberg

5.2 Riegel / Kaiserstuhl

In diesem Abschnitt werden die Proben aus dem Weinberg bei Riegel beschrieben. Dabei wird eingegangen auf das Profil, welches maschinell mit einem Cobra-Bohrgerät gewonnen wurde sowie insgesamt sechs Bohrstockprofile, welche einige Tage später am selben Standort entnommen wurden.

5.2.1 Cobra-Profil

Dieses Profil hatte eine Gesamttiefe von ca. vier Metern und eine vertikale Auflösung von 4cm, was aufgrund der Dimensionierung des Bohrgerätes einem Volumen von 63,6ml pro Probe entsprach. Ermittelt wurden auch hier die Probenmassen, die isotopische Zusammensetzung der Dampfphase sowie stichprobenartig die Bodenfeuchte.

Bodenfeuchte

Bei einigen der Proben war bei der Entnahme sorgfältig darauf geachtet worden, dass sie möglichst exakt dem Volumen von 4cm der Profillänge entsprachen. Dies war nötig, damit anschließend aus diesen Proben gravimetrisch die Bodenfeuchte ermittelt werden konnte. Die Werte dafür liegen bei 18,6%, 19,7% sowie 20,3%. Die zugehörigen Proben wurden in den Tiefen 184cm, 232cm bzw. 360cm entnommen.

Isotopenprofile

Die Isotopenwerte für Deuterium und Sauerstoff-18 wurden einen Tag nach der Probenahme bestimmt. Sie zeigen übereinstimmend ein absolutes Minimum direkt unter der Geländeoberkante (Abb. 25, dunklere Symbole). Die Werte hierfür betragen - 172,8‰ (δ D) und -23,34‰ (δ ¹⁸O). Es folgt bei beiden Isotopenprofilen eine fast lineare Zunahme auf ein erstes Maximum in einer Tiefe von ca. 80cm. Ein Zwischenminimum ist bei 150cm zu erkennen, bevor die Werte ein zweites Maximum in einer Tiefe von 200cm erreichen. Anschließend streben die Deuteriumwerte recht gleichmäßig einem weiteren Minimum knapp oberhalb des unteren Endes (380cm) des gesamten beprobten Profils entgegen. Die Sauerstoff-18-Werte dagegen beschreiben zwei kleine "S-Kurven" im Bereich von 320cm und 360cm. Diese Werte erreichen ihr unterstes Minimum am Profilende. Insgesamt erscheint das Profil besonders in der unteren Hälfte für Deuterium etwas konsistenter.



Abbildung 25: Isotopenprofile der Cobra-Proben vom Standort Riegel / Kaiserstuhl gemessen nach einem Tag (dunkle Symbole) und nach sieben Tagen (blasse Symbole)

Die Werte für das obere Maximum betragen -119,11‰ (δ D) und -15,88‰ (δ ¹⁸O). Für das untere Maximum sind sie -117,21‰ für δ D und 15,07‰ für δ ¹⁸O. Für das mittlere und untere Minimum können Werte von -125,53‰ und -133,17‰ (δ D) bzw. -17,71‰

Ergebnisse

und -17,45‰ (δ^{18} O) abgelesen werden. Eine Wiederholungsmessung, welche eine Woche nach der Probenahme durchgeführt wurde, zeigte eine durchschnittliche Zunahme der δ D-Werte von 3,49‰ sowie entsprechend 1,44‰ für δ^{18} O (Abb. 25, blassere Symbole).

Vergleich mit GMWL

Gegeneinander aufgetragen zeigen die Werte des Oberbodens bis ca. 80cm (Abb. 26, blaue Symbole) einen stark linearen Zusammenhang (R²=0,996). Dabei liegen sie knapp oberhalb der GMWL und verlaufen annähernd parallel zu dieser. Die Werte unterhalb dieser Tiefe (rote Symbole) bilden einen Cluster, welcher sich überwiegend unterhalb der GMWL befindet. Dieser hat einen etwas schwächer ausgeprägten linearen Zusammenhang (R²=0,84) und auch seine Steigung weicht mit 6,9 signifikant von der GMWL ab. Die Werte der Wiederholungsmessung liegen ausnahmslos unterhalb der GMWL. Die zuvor definierten Gruppen ober- und unterhalb von 80cm sind immer noch erkennbar. Sie scheinen relativ zueinander kaum verändert und lediglich um die oben angegebenen Werte verschoben zu sein.



Abbildung 26: $\delta D - \delta^{18}O$ -Diagramm der Cobra-Proben vom Standort Riegel / Kaiserstuhl

Ein Vergleich der Werte der Wiederholungsmessung mit den Ergebnissen der ersten Messung ist in Abbildung 27 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die allermeisten Isotopenwerte mit einer Steigung von ca. 3,8 in Richtung schwererer Werte verschoben haben. Einige Werte haben sich jedoch bezogen auf Deuterium in Richtung leichterer Werte verschoben und sind bezüglich Sauertstoff-18 kaum verändert.



Abbildung 27: Vergleich von Isotopenwerten einer Wiederholungsmessung mit ursprünglich ermittelten Werte. Rot: normierter Ursprungswert, schwarz: normierte Nachmessung

5.2.2 Bohrstockprofile / Transsekt

An diesem Standort wurden mehrere Profile in einer systematischen räumlichen Anordnung entnommen. Dabei sollte untersucht werden, ob zuvor beobachtete räumliche Variationen eventuell systematisch sind. Wie im Kapitel 4.1.2 beschrieben, bildeten fünf dieser Profile eine Linie vom Ort des mehrere Tage zuvor entnommenen Cobra-Profils in Richtung einer benachbarten Weinrebenzeile. Das fünfte und sechste Profil lagen schließlich genau in einer Reihe mit den Pflanzen. Die Mindesttiefe aller Profile lag bei 75cm.

Isotopenprofile

Diese Profile stimmen alle darin überein, dass sie von oben gesehen zuerst ein Minimum und etwas tiefer ein Maximum aufweisen (Abb. 28). Dabei haben alle im Unterschied zu dem am selben Standort entnommenen Cobra-Profil ihr Minimum mindestens 15cm unterhalb der GOK. Eine Übersicht über die Lage und Werte der Minima und Maxima der einzelnen Profile sowie die jeweiligen Mittelwerte ist in Tabelle A1 gegeben. Letztere weichen um bis zu 1,8‰ voneinander ab. Es fällt auf, dass die Formen der einzelnen Profile unterschiedlich sind. Während die Profile 2, 3 und 6 ein räumlich relativ ausgeprägtes Minimum haben, streben die restlichen Profile recht schnell schon ihrem jeweiligen Maximum entgegen. Horizontal gesehen ist der größte beobachtete Unterschied zwischen zwei Profilen in ca. 60cm Tiefe zu sehen (Profile 5&6). Dieser liegt bei $\Delta \delta^{18}$ O≈4‰. Der Abstand dieser Profile betrug ungefähr einen Meter. In ca. 15cm Tiefe konnte zudem zwischen den Profilen 4 und 5 ein isotopischer Unterschied von $\Delta \delta^{18}$ O≈2‰ beobachtet werden. Der horizontale Abstand dieser beiden Profile betrug 40cm. Eine Darstellung der Profile der Deuteriumsignaturen ist im Anhang zu finden (Abb. A2).



Abbildung 28: Sauerstoff-18-Profile der Bohrstockproben vom Standort Riegel / Kaiserstuhl. Ganz rechts: Punkte – Profil 5, Dreiecke – Profil 6

Vergleich mit GMWL

Die Proben jeweils eines Profils zeigen untereinander und auch insgesamt einen linearen Zusammenhang, welcher parallel zur GMWL verläuft. Die Werte liegen jedoch nicht genau auf dieser sondern sind um ca. 5‰ (für δ D) nach unten versetzt (Abb. 29).



Abbildung 29: $\delta D - \delta^{18} O$ -Diagramm für die Bohrstockproben vom Standort Riegel / Kaiserstuhl

5.3 Künstliche Proben

Dieser Abschnitt behandelt die Messung von Proben, welche jeweils aus genau definierten Volumina von getrockneten Substraten und isotopisch bekanntem Wasser erstellt wurden. Als Substrate wurden Sand und Schluff ausgewählt. Der Dampf über dem Wasser, mit dem die Proben angefeuchtet wurden, war zuvor im gesättigten Zustand und ohne die Anwesenheit von Substrat beprobt worden, um einen Erwartungswert zu erhalten. Auf die absoluten Plateauwerte für den Wassergehalt wird hier nicht eingegangen. Diese sind in diesem Fall nicht nur eine Funktion der Temperatur sondern hängen hauptsächlich von der Menge des beigemischten Stickstoffs ab. Da der dafür einzustellende Stickstoffdruck jedoch in einem gewissen Rahmen schwankte, und auch die genauen Durchflüsse nicht bestimmt wurden, können die gemessenen ppm-Werte nicht quantitativ ausgewertet werden. Die qualitativen Verläufe sind jedoch Gegenstand der hier präsentierten Beschreibungen.

5.3.1 Sand

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der künstlichen Sandproben vorgestellt. Dabei werden zunächst beispielhaft einige typische Zeitreihen erläutert. Weiterhin wird eingegangen auf die Abweichung der sich einstellenden Plateaus vom erwarteten Niveau, den Vergleich mit der GMWL sowie abschließend die Zeiten, welche vergingen, bis eine Anpassung an diese Plateaus stattgefunden hatte. Eine vollständige Tabelle mit diesen Werten findet sich im Anhang (Tab. A2). Auch die vollständige Aufstellung aller Zeitreihen ist dort zu finden (Anhang A2).

Zeitreihen

Die Darstellung der hier vorgestellten Zeitreihen wurde so gewählt, dass die Erwartungswerte für beide Isotope sich genau überlagern. Dabei ist der Zeitpunkt der Luftbefüllung der Probencontainer jeweils als Startwert festgelegt worden. Abbildung 30 zeigt einige Beispiele für die zeitlichen Verläufe von Wassergehalt und Isotopenwerten in der Gasphase.

Teilgraphik a) beschreibt den zeitlichen Verlauf bei der Aufsättigung von Luft über einer Probe mit einer Feuchte von 7,5% und einem Volumen von 100ml. Diese Größe entspricht den am Schönberg verwendeten Stechzylindern. Zu sehen ist eine schnelle Reaktion der Isotope (Ausreißer in Richtung der schwereren Werte) sowie mit kurzer Verzögerung ein Abfall der ppm-Werte. Letztere steigen anschließend wieder an und nähern sich innerhalb von wenigen Minuten exponentiell an den ursprünglichen Wert an. Die Isotopenwerte reagieren uneinheitlich. Deuterium fällt nach dem Ausreißer exponentiell ab und gleicht sich ca. fünf Minuten nach Messbeginn an den Erwartungswert an. Sauerstoff hingegen fällt kurz nach der ersten Reaktion bis deutlich unterhalb des Erwartungswertes und nähert sich anschließend nach einer Gesamtzeit von ca. 7 Minuten exponentiell von unten her an diesen an.

Ergebnisse

Teilgraphik b) zeigt den Verlauf über einer Probe, welche dem Volumen von 4cm der am Standort Riegel / Kaiserstuhl erstellten Cobra-Profile entspricht und zudem eine Feuchte von 10% hat. Zu sehen ist ein simultaner Anstieg in den δ-Werten der Isotope und ein annähernd konstantes Plateau bei dem Wassergehalt. Während der Trend bei den Isotopenwerten sich nach wenigen Minuten umkehrt, bleibt das ppm-Niveau weiterhin konstant. Nach ca. 10 Minuten (genaue Werte: s. Tab. A2) erreichen beide Isotope nacheinander ihr finales Plateau, wobei Sauerstoff-18 deutlich schneller ist. Die für beide Isotope liegen Plateauwerte schließlich knapp oberhalb des Erwartungswertes.

In der Teilgraphik c) sind die Verläufe bei einer Probe zu sehen, welche 5cm eines Bohrstockprofils entspricht und eine Feuchte von 15% hatte. Auch hier ist eine schnelle Reaktion in den Isotopenwerten sowie zeitgleich ein Abfall im Wassergehalt der Luft sehen. Letzterer passte sich anschließend wieder exponentiell an sein Ausgangsniveau an und erreichte dieses nach ca. 14 Minuten. Nach einem anfänglichen Sprung der Sauerstoff-18-Werte nach oben, fallen diese auf einen Minimalwert von ca. -20‰ und streben anschließend von unten einem Plateauwert entgegen. Dieser liegt ca. 1,34‰ oberhalb des Erwartungswertes. Das Plateau wird nach ca. 13 Minuten erreicht. Die Deuteriumwerte weisen ebenfalls einen anfänglichen Ausreißer nach oben auf. Anschließend fallen sie exponentiell ab und passen sich von oben an einen Plateauwert an, welcher ca. 7,5‰ oberhalb des Erwartungswertes liegt. Dieses Plateau wird vom Deuterium nach ca. 4,5 Minuten erreicht.

Der weitere Verlauf ist als untypisch anzusehen. Diese Messung fand nicht unter ständiger Aufsicht statt. Deswegen wurde erst nach ca. 25 Minuten festgestellt, dass die ppm-Werte ungewöhnlich niedrig waren. Daraufhin wurde die Nadel, mit der die Beprobung durchgeführt wurde kurzzeitig aus dem Probebeutel gezogen und einmal kräftig durchgeblasen. Anschließend wurde sofort wieder die Beprobung fortgesetzt. Dieser Fall ist nur einmal aufgetreten.

Teilgraphik d) zeigt schließlich den Verlauf über der Sandprobe, die absolut am wenigsten Wasser enthielt. Sie hatte wie die zuvor beschriebene Probe ein Volumen von 10ml. Die Feuchte betrug hier allerdings nur 2,5%. Wieder gibt es eine schnelle Reaktion in allen Beobachtungsgrößen. Die Isotopenwerte zeigen übereinstimmend einen Ausreißer nach oben. Anschließend "fällt" der Deuteriumwert auf seinen Plateauwert, welchen er bereits nach knapp 3 Minuten erreicht. Dieser liegt ca. 18,8‰ oberhalb des Erwartungswertes. Die Sauerstoff-18-Werte fallen nach dem anfänglichen Anstieg auf ein Minimum von ca. -21,6‰ von dem aus sie anschließend sich exponentiell an einen Plateauwert anpassen, welcher ca. 3,47‰ zu schwer ist. Dieses Plateau wird nach ca. 22,5 Minuten erreicht. Der Wassergehalt sinkt nach kurzer Verzögerung um ca. 50% und passt sich anschließend exponentiell innerhalb von rund 14 Minuten wieder an seinen Ausgangswert an.



Abbildung 30: Ausgewählte Beispiele für den zeitlichen Verlauf der Isotopenwerte und Luftfeuchte von Luft über Sandproben unterschiedlicher Größe und Feuchte. Blau: Dampfgehalt, grün: Deuterium, orange: Sauerstoff-18

Es fällt auf, dass Deuterium nie nennenswert unter den Plateauwert sinkt. Bereits nach wenigen Minuten hat es sich stets von oben her an den finalen Wert angepasst. Sauerstoff-18 hingegen hat in der Regel (bei der zweiten Gruppe) einen kleinen Ausreißer nach oben, fällt anschließend bis unter den Plateauwert und auch unter den Erwartungswert und nähert sich anschließend von unten her exponentiell an seinen finalen Wert an.

Vergleich mit isotopischem Erwartungswert

In Abbildung 31 sind die Zusammenhänge zwischen den Abweichungen der Plateauwerte vom Erwartungswert und der eingestellten Substratfeuchte dargestellt. Als erstes fällt auf, dass offenbar keiner der Plateauwerte nennenswert zu niedrig liegt Außerdem stimmen nur wenige Proben mit dem Erwartungswert überein. Es könnte für die einzelnen Farben (sprich: Probenvolumina) ein exponentieller Verlauf vermutet werden, welcher jedoch durch die Proben mit 15% Feuchte "unterbrochen" wird. Diese Proben waren erst zwei Tage nach der Vorbereitung gemessen worden. Im Unterschied dazu wurden die restlichen Proben bereits nach einem Tag analysiert.

Abgesehen von den "15%-Proben" gilt, je trockener die Probe einer Größe ist, desto größer ist der Abstand zwischen Plateauwert und Erwartungswert. Eine zweite Regelmäßigkeit besteht bezüglich der Probenvolumina. Dort gilt mit wenigen Ausnahmen, je kleiner das Probenvolumen – bei gleicher Feuchte – ist, desto größer ist die Diskrepanz.



Abbildung 31: Unterschiede zwischen Plateauwert und Erwartungswert von Sauerstoff-18 (links) und Deuterium (rechts) in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte der Sandprobe

Vergleich mit GMWL

In einem weiteren Schritt wurden die Isotopenplateauwerte gegeneinander aufgetragen und mit der GMWL verglichen (Abb. 32). Auch hier wird deutlich, dass sämtliche Proben oberhalb des Erwartungswertes (roter Punkt) liegen. Die Punktewolke beschreibt einen annähernd linearen Zusammenhang mit einer Steigung von ca. 4,7. Einige Proben liegen jedoch auch direkt oberhalb des Erwartungswertes. Diese sind also angereichert an Deuterium aber weder an- noch abgereichert bezüglich Sauerstoff-18. Alle Proben befinden sich in einem gedachten Winkel oberhalb des Erwartungswerts. Dieser Winkel wird gebildet aus einer senkrechten Linie und einer weiteren Linie, welche etwas flacher ist als die GMWL.



Abbildung 32: $\delta D - \delta^{18}$ O-Diagramm von den Plateauwerten der Sandproben. Rot: Erwartungswert

Anpassungszeit

Eine graphische Darstellung der Zusammenhänge zwischen der isotopischen Anpassungszeit und der Bodenfeuchte ist in Abbildung 33 gegeben. Hier fällt auf, dass lediglich bei Sauerstoff-18 (linke Hälfte der Graphik) gewisse Regelmäßigkeiten zu erkennen sind. Hier gilt offenbar – mit einigen Ausnahmen – je größer die Probe, desto schneller ist die Anpassungszeit. Ein Zusammenhang zwischen der Feuchte und Anpassungszeit ist nur schwach ausgeprägt. Über feuchteren Proben wird jedoch etwas schneller ein isotopisches Plateau erreicht.



Abbildung 33: Zusammenhang zwischen der isotopischen Anpassungszeit und der Bodenfeuchte.

Beim Deuterium hingegen lassen sich überhaupt keine Regelmäßigkeiten feststellen. Ein gutes Beispiel dafür sind die Zeiten der 63,6ml-Probe (blaue Punkte). Diese stellen bei einer Feuchte von 20% den Minimalwert, bei 10% den Maximalwert und bei 5% wieder den Minimalwert dar. Eine ähnliche Schwankungen ist auch bei den 10ml-Proben zu sehen. Bemerkenswert ist zudem, dass die Deuteriumwerte bei der 10ml-Probe mit der geringsten Feuchte genau so schnell angepasst sind wie die Sauerstoffwerte bei der größten Probe mit der höchsten Feuchte. Insgesamt scheinen die Deuteriumwerte etwas schneller angepasst zu sein als die Sauerstoff-18-Werte.

Einen deutlicheren Zusammenhang ergibt die Darstellung der Anpassungszeit aufgetragen gegen die absolute, in dem Substrat enthaltene Wassermenge (Abb. 34). Hier nehmen die Anpassungszeiten für Deuterium (rechte Seite) unabhängig von der Wassermenge einen annähernd konstanten Wert von ca. vier Minuten an. Bei den Sauerstoff-18-Werten hingegen ist ein schwach exponentieller Zusammenhang erkennbar. Dessen Verlauf scheint sich für große Wasservolumina an einen Wert von ca. fünf Minuten anzupassen.





5.3.2 Schluff

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der künstlichen Schluffproben vorgestellt. Die gewählten Substratvolumina und eingestellten Feuchten waren mit denen der Sandproben identisch. Entsprechend ist auch die Reihenfolge der Beschreibung wieder die gleiche. Auch hier sollen beispielhaft einige typischen und untypischen Verläufe der Isotopenwerte und des Wassergehaltes in der beprobten Luft beschrieben werden. Eine vollständige Aufstellung aller Zeitreihen ist im Anhang A3 zu finden. Eine Zusammenfassung der Anpassungszeiten, sowie der Plateauwerte und der

51

Abweichung vom Erwartungswert ist in tabellarischer Form ebenfalls dort aufgelistet (Tab. A3).

Zeitreihen

Abbildung 35 zeigt vier der Zeitreihen, welche bei der Analyse der Schluffproben erstellt wurden. Die Probe, welche zu Teilgraphik a) gehört, hatte ein Volumen von 63,6ml und eine Feuchte von 5%. Die Größe entspricht wieder 4cm eines Cobra-Profils. Zu sehen ist hier ein weitgehend konstantes Plateau bei dem Wassergehalt. Bei den Isotopenwerten ist ein geschwungener Übergang in Richtung des darunter liegenden Erwartungswertes zu sehen. Dieser Verlauf kam mehrmals vor, war aber insgesamt eher untypisch. Die Anpassung von Sauerstoff-18 an einen Plateauwert erfolgt etwas schneller als bei den Deuteriumwerten. Beide Isotopenplateaus liegen bis zum Ende der Messung knapp oberhalb des Erwartungswertes.

In Teilgraphik b) ist der Verlauf einer Probe zu sehen, welche 5cm eines Bohrstockprofils entsprach (10ml) und ebenfalls eine Feuchte von 5% hatte. Hier erfolgt nach ca. drei Minuten ein steiler Abfall der ppm-Werte gefolgt von einer exponentiellen Wiederanpassung an den Ausgangswert. In den Sauerstoff-18-Werten ist am Beginn der Messung ein Anstieg der Werte zu sehen. Nach ca. zwei Minuten erfolgt ein steiler Abfall auf ca. -19,5‰, von wo aus anschließend wieder eine exponentielle Anpassung einen Plateauwert stattfindet. Dieser liegt ca. 1,06‰ oberhalb des Erwartungswertes. Deuterium hingegen weist nach ca. einer Minute einen Ausreißer in Richtung schwererer Werte auf. Unmittelbar darauf folgt ein steiler Abfall bis fast auf den letztlich angestrebten Plateauwert, welcher anschließend innerhalb weniger Minuten erreicht wird. Dieser liegt ca. 8,6‰ "daneben".

Die in Teilgraphik c) dargestellten Zeitreihen entstanden bei der Analyse einer Probe mit 100ml Volumen und einer Feuchte von 15%. Hier ist nach weniger als einer Minute bereits ein kleiner Abfall in den ppm-Werten zu sehen. Nach ca. drei Minuten hat dieser Parameter bereits wieder sein ursprüngliches Niveau erreicht. Die Deuteriumwerte zeigen bereits nach weniger als einer Minute eine Reaktion. Diesmal streben sie ohne Ausreißer direkt dem Plateauwert entgegen, welchen sie nach ca. fünf Minuten erreichen. Fast genau so schnell (ca. 6 min) sind die Sauerstoff-18-Werte. Diese fallen vorher jedoch erst auf einen Wert deutlich unterhalb des Plateauwertes (ca. -20‰). Beide Isotopenwerte bleiben für den Rest der Messung innerhalb einer Standardabweichung des Erwartungswertes.

Teilgraphik d) schließlich zeigt einen "Unfall". Diese Zeitreihe gehört zu einer Probe, welche bei einem Volumen von 63,6ml auf eine Feuchte von 2,5% eingestellt war. Wieder erfolgte eine schnelle Reaktion aller drei Parameter. Nach einem kurzen Anstieg fällt Deuterium wieder ab und erreicht nach knapp vier Minuten den Erwartungswert. Sauerstoff-18 hingegen fällt zuerst auf ca. -21,5‰ bevor es relativ steil wieder ansteigt. Nach ca. drei Minuten ist in der Kurve ein Knick zu erkennen, ab

dem die Anpassung an den Plateauwert flacher verläuft. Erst nach fast einer halben Stunde wird dieser erreicht. Es liegt innerhalb der zweifachen Standardabweichung vom Erwartungswert. Der Wasserdampf verhält sich typisch. Nach ca. einer Minute ist wieder ein Abfall zu sehen gefolgt von einer exponentiellen Wiederanpassung, welche hier nach ca. sechseinhalb Minuten erfolgt ist. Nach etwas mehr als einer dreiviertel Stunde ist ein plötzlicher, exponentieller Abfall im Wassergehalt zu sehen. Zur gleichen Zeit erfolgt bei beiden Isotopenwerten ein exponentieller Anstieg. Wenige Minuten später ist bei den Isotopenwerten eine Umkehr festzustellen. Während Deuterium jedoch zum Erwartungswert zurückkehrt, strebt Sauerstoff-18 ein anderes, tieferes Niveau an. Ab dem Zeitpunkt der isotopischen Umkehr ist bei den ppm-Werten ein Knick gefolgt von einem nochmal steileren exponentiellen Abfall zu erkennen.



Abbildung 35: Ausgewählte Beispiele für Zeitreihen der Isotopenwerte und des Wassergehaltes bei der Analyse von Schluffproben. Blau: Dampfgehalt, grün: Deuterium, orange: Sauerstoff-18

Vergleich mit isotopischem Erwartungswert

In Abbildung 36 ist der Zusammenhang zwischen den Abweichungen der isotopischen Plateauwerten vom Erwartungswert und der Bodenfeuchte graphisch dargestellt. Auch hier liegt der Großteil der Proben oberhalb des Erwartungswertes. Allerdings gibt es auch Sauerstoff-18-Werte von sehr trockenen Proben, welche zu leicht sind. Es fällt

Ergebnisse

auf, dass die kleinsten Proben bei den meisten Feuchtegraden den schwersten Wert aufweisen. Es folgen – besonders beim Deuterium – meistens die nächstgrößeren Proben. Bei Sauerstoff-18 werden die schwersten Werte bei einer Feuchte von 10% erreicht. Die leichtesten hingegen sind bei der geringsten Feuchte zu beobachten. Bei Deuterium ist kein Trend zu erkennen, der mit der Feuchte korrelieren würde. Insgesamt stimmen die Isotopenwerte der größten Proben am besten mit dem Erwartungswert überein.



Abbildung 36: Zusammenhang zwischen den Abweichungen der Isotopenwerte vom Erwartungswert und den eingestellten Substratfeuchten

Vergleich mit GMWL

In Abbildung 37 sind die Plateauwerte von Sauerstoff-18 und Deuterium gegeneinander aufgetragen. Die entstehende Punktewolke zeigt einen schwach linearen Zusammenhang mit einer Steigung von ca. 3,2. Die allermeisten Proben liegen rechts oberhalb des Erwartungswertes. Einige wenige liegen dagegen links unterhalb des Erwartungswertes. Diese befinden sich aber immer noch auf einer Linie mit den erstgenannten und dem Erwartungswert. Eine Ausnahme bilden drei Proben, welche sich links und links oberhalb des Erwartungswertes befinden. Diese drei Proben waren jeweils die trockensten ihrer Größe.



Abbildung 37: $\delta D - \delta^{18}$ O-Darstellung der isotopischen Plateauwerte der Schluffproben.

Anpassungszeit

In Abbildung 38 sind die isotopischen Anpassungszeiten gegen die eingestellten Substratfeuchten aufgetragen. Dabei fällt als erstes auf, dass die Anpassungszeiten bei Sauerstoff-18 viel mehr streuen als bei Deuterium. Letztere schwanken mit Ausnahme der "5%-Proben" zwischen ca. drei und fünf Minuten. Eine Systematik bezüglich der Probengrößen lässt sich hier nicht erkennen. Anders dagegen bei Sauerstoff-18. Hier korrelieren in den meisten Fällen die Anpassungszeiten umgekehrt mit den Probengrößen. Bezüglich der eingestellten Feuchte lässt sich ein leichter negativer Trend erkennen – je feuchter die Probe, desto kürzer die Anpassungszeit.



Abbildung 38: Zusammenhang zwischen der isotopischen Anpassungszeit und der eingestellten Substratfeuchte

Ergebnisse

In einer weiteren Darstellung sind die Anpassungszeiten gegen das gesamte Wasservolumen einer Probe aufgetragen (Abb. 39). Hier scheint es einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der Anpassungszeit für Sauerstoff-18 und dem Wasservolumen zu geben. Der Basiswert dieses Abfalls scheint in der Größenordnung von ca. fünf Minuten zu liegen. Bei Deuterium hingegen ist eher ein konstanter Wert als ein Trend zu erkennen. Mit wenigen Ausnahmen liegen hier die Anpassungszeiten zwischen drei und fünf Minuten und damit selbst bei geringsten Wasservolumina niedriger als bei den Sauerstoff-18-Werten der größten und feuchtesten Proben.



Abbildung 39: Zusammenhang zwischen isotopischer Anpassungszeit und in der Probe befindlicher Wassermenge

5.4 Modellierung

Im Folgenden werden zunächst die für die Modellierung genutzten Daten und Parameter vorgestellt. Anschließend werden die aufgetretenen Schwierigkeiten erklärt und die Vereinfachungen angeführt, welche deswegen zusätzlich gemacht wurden.

5.4.1 Daten und Parameter

Als Inputdaten sollten Stundenwerte für Niederschlag und Temperatur der in der Nähe befindlichen DWD-Station in Emmendingen-Mundingen (EM) benutzt werden. Die auftretenden Lücken in den Niederschlagsdaten wurden mit Daten der ebenfalls nahe gelegenen Station Weisweil-Waldeckhof ausgeglichen. Da für Weisweil-Waldeckhof keine Temperaturdaten zur Verfügung standen, wurde die Temperaturzeitreihe von EM gegen die entsprechenden Daten der gleichen Periode der Station Freiburg-Mitte (FR) aufgetragen. Der gefundene Zusammenhang lautete

$$T(EM) = 0.9779 * T(FR) - 0.3338 \ [^{\circ}C]$$
(5.1)

mit einem Bestimmtheitsmaß von

Mit diesem Zusammenhang konnten die allermeisten Lücken in den Daten der Station EM geschlossen werden. Die danach noch fehlenden Werte waren Einzelwerte, welche händisch als Mittelwerte der vorhandenen zeitlich benachbarten Werte ergänzt wurden. Aus diesen Daten konnten verschiedene Zeitreihen erstellt werden. Für die Temperatur waren dies die Tagesmittelwerte, -maxima, -minima und -amplituden sowie das Jahresmittel. Für den Niederschlag wurden Tagessummen errechnet.

Für die Isotopenwerte standen Monatsmittelwerte der Stationen Freiburg-Schauinsland und Freiburg-Mitte für den Zeitraum Oktober 1993 bis August 2008 (Schauinsland) bzw. Juni 1998 bis Juni 2008 (Freiburg) zur Verfügung. Diese gegeneinander aufgetragen ergaben eine Korrelation von

$$\delta^{18}O(FR) = 1,0061 * \delta^{18}O(Schauinsland) + 1,9375$$
(5.2)

mit einem Bestimmtheitsmaß von

R²=0,80

Dies entspricht also einem konstanten Versatz um 1,93‰, welcher dem Höhenunterschied der beiden Stationen zuzuschreiben ist (DANSGAARD 1964). Diese beiden Stationen liegen auf 278m (Freiburg) und 1284m (Schauinsland). Daraus wurde eine Höhenkorrektur für den Probenahmeort (220m) gefolgert, dass den systematischen Fehler in den Isotopenwerten um weniger als eine Standardabweichung des Messwertes (0,16‰) verringern würde. Aus diesem Grund wurde von einer Höhenkorrektur abgesehen und mit den unkorrigierten Daten der Station Freiburg-Mitte gearbeitet. Diese wurden als Zeitreihe dargestellt, an welche eine Sinusfunktion angepasst wurde (Abb. 40). Als Gütemaß für die Anpassung wurde die Summe der Abstandsquadrate zwischen Messwert und Simulation gewählt, welche minimiert wurde.


Abbildung 40: Monatswerte für δ^{18} O der Station Freiburg-Mitte und daran angepasste Sinusfunktion

Die Gleichung dieser Funktion lautet

$$\delta^{18}O = 2,47 * \sin\left(\frac{2\pi}{368} * t + 254\right) - 8,25 \ [\%], \tag{5.3}$$

wobei für t die Zeit in Tagen (nach dem 1.1.1900) einzusetzen ist. Die Periode von 368 Tagen wurde nicht frei gewählt, sondern war ebenfalls von der SOLVER-Funktion zu bestimmen. Dass diese Zahl nahe an 365 liegt, ist ein Beweis dafür, dass trotz der hohen Variabilität ein sinusförmiger Zusammenhang mit der Periode von rund einem Jahr gefunden werden konnte. Mit dieser Funktion wurden Tageswerte für die Isotopenzusammensetzung δ^{18} O generiert, welche zunächst in "Konzentrationen" (R, vgl. Formel (2.3)) von ¹⁸O umgerechnet und anschließend als Modellinput verwendet wurden. Alternativ sollten die vorhandenen Monatswerte auch als konstante Werte für die gesamte Dauer der entsprechenden Monate verwendet werden. Die fehlenden Daten der Monate Juli 2008 bis Februar 2009 sollten dabei durch die Monatswittelwerten wiederum für jeden Monat Mittelwerte und Standardabweichung bestimmt (Abb. 41). Mit diesen Daten sollten Tageswerte mit dem gleichen Mittelwert und der gleichen Standardabweichung generiert werden.



Okt Nov Dez Jan Feb Mrz Apr Mai Jun Jul AugSept

Abbildung 41: Mittelwerte der Monatsmittel des Zeitraums Juli 1998 bis Juni 2008 für die Isotopensignaturen des Niederschlags an der Station Freiburg.

Die wichtigsten Bodenkennwerte, welche für das Modell benötigt wurden, waren von der Forstlichen Versuchsanstalt (FVA) in Freiburg aus einer ungestörten Bodenprobe vom Ort der Probenahme bestimmt worden. Es handelte sich dabei um die Werte für die gesättigte Bodenfeuchte *Qs*, die Residualfeuchte *Qr* sowie die Parameter *alpha* und *n* für das Van-Genuchten-Modell. Diese lagen im Bereich der Werte, die für diesen Bodentyp in der modellinternen Datenbank angegeben waren.

Da ¹⁸O ein Teil des Wassermoleküls ist, wurden alle Parameter, die sich auf Abbau, Verflüchtigung oder sonstige Reduktion beziehen, so eingestellt, dass HYDRUS1D den Transport eines nicht-reaktiven Stoffes simuliert. Des Weiteren wurden dafür gesorgt, dass Pflanzen bei der Wasseraufnahme den simulierten Stoff uneingeschränkt aufnehmen. In ersten Versuchen hatte sich gezeigt, dass ein Unterlassen dieser Einstellung für Anreicherungen gesorgt hatte, welche umgerechnet in Isotopensignaturen Werte von mehreren Tausend δ^{18} O bedeuten würden. Die außerdem angezeigten Minima und Maxima konnten aufgrund der unbekannten Berechnungsweise nicht als jahreszeitlich bedingte Variation der Isotopenkonzentration interpretiert werden.

Zusätzlich zu den gewählten, variablen Eingangsdaten und konstanten Parametern wurden folgende Anfangsbedingungen festgelegt

- Die Isotopenkonzentration des Bodenprofils entspricht dem niederschlagsgewichteten Jahresmittel der Isotopenkonzentration im Niederschlag der Station Freiburg
- Die Bodentemperatur entspricht dem Jahresmittel der Lufttemperatur an der Station Emmendingen

- Die Bodenfeuchte entspricht dem Mittelwert der gemäß Kapitel 4.2.1 bestimmten Bodenfeuchten
- Die Bodentemperatur entspricht dem Mittelwert der Lufttemperatur an der Station Emmendingen-Mundingen
- Die Datenreihe geht vom 1.1.2004 bis zum 10.2.2009, dem Tag der Probenahme

5.4.2 Erste Versuche und Schwierigkeiten

Zunächst wurden die Zeitreihen für Niederschlag, Temperatur und Isotopenkonzentration sowie die von der FVA ermittelten Parameter in das Modell eingegeben. Nachstehende Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Werte.

Eingangsgröße	Verwendeter Wert	Einheit
Qr	0,06421	I/I
Qs	0,4	I/I
alpha	0,00825	1/cm
n	1,8334	-
Ks	35	cm/Tag
Disp	1	cm
cRoot	5	mmol/cm ³
Precip	Aus Datenreihe	cm/Tag
tTop	Aus Datenreihe	C
tBot	10,6	C
Ampl	Aus Datenreihe	C
сТор	aus Datenreihe	mmol/cm ³
cBot	0,0019883	mmol/cm³
T_max	Aus Datenreihe	C
T_min	Aus Datenreihe	C
theta	0,2	I/I
Temp	Aus Datenreihe	C

Tabelle 2: Liste der zunächst verwendeten Daten und Parameter

Um den erhaltenen Modelloutput mit dem gemessenen Profil vergleichen zu können, mussten die Ausgabewerte extern in einer eigens entwickelten EXCEL-Tabelle von der Einheit mmol/cm³ in die δ -Notation umgerechnet werden. Dies führte zu völlig unrealistischen Werte zwischen -40‰ und +10‰. Diese Schwankungen wurden einer simulierten Verdunstung zugerechnet, bei welcher HYDRUS1D lediglich die leichten Isotope verdunsten lässt, da es die schweren Isotope wie einen konservativen Stoff behandelt. Selbst als durch Einstellung des entsprechenden Parameters (hier Windgeschwindigkeit auf Null) die simulierte Verdunstung unterbunden wurde, traten weiterhin unrealistische Schwankungen auf.

Ergebnisse

Daher wurde als nächstes versucht, die Anreicherung herauszurechnen, welche offenbar auf die Modellstruktur zurückzuführen war. Dafür wurde mit dem unveränderten Parametersatz ein Profil simuliert, dessen Inputkonzentration konstant bei 1mmol/cm³ lag. Dieses zeigte bei unterbundener Verdunstung und uneingeschränkter Aufnahme des Stoffes durch Pflanzen eine streckenweise Anreicherung von bis zu fünf Prozent an. Umgerechnet auf die Isotopensignaturen entspricht dieser Wert einer Verfälschung von bis zu 50‰. Die mittlere natürliche Variabilität in der Isotopensignatur von Sauerstoff-18 im Niederschlag beträgt hingegen am diesem Standort lediglich fünf Promille.

Durch diesen Schritt wäre jedoch zu viel Wasser im simulierten System verblieben. Deswegen wurden mehrere Möglichkeiten zur Umgehung des Problems in Betracht gezogen. Zum einen sollte statt des wahren Niederschlags nur der Effektivniederschlag als Modellinput dienen. Dafür sollte der Verdunstungsanteil bereits vorher saisonal gewichtet von den gemessenen Werten abgezogen werden. Dies hätte jedoch zur Folge gehabt, dass der höchste Abzug bei den schweren Sommerwässern erfolgt wäre. Das gewichtete Mittel der Isotopensignatur des Modellinputs hätte sich so in Richtung der leichten Winterniederschläge verschoben. Da das Profil jedoch zum größten Teil oberhalb des gewichteten Mittels des Gesamtniederschlages lag, konnte die Hypothese der bevorzugten Entnahme von Winterwasser durch die Pflanzen nicht mehr verifiziert werden. Eine weiterer Unterschied zum beprobten Profil wäre dadurch entstanden, dass durch die vorzeitige Entnahme von Wasser der simulierte Boden trockener geworden wäre. Dies hätte eine verminderte Fließgeschwindigkeit zur Folge gehabt, wodurch das gesamte simulierte Isotopenprofil nach oben verschoben worden wäre.

Eine weitere Möglichkeit zur Korrektur der fälschlicherweise berechneten Anreicherung hätte darin bestanden, das Profil einmal mit den echten Isotopenkonzentrationen und einmal mit der Einheitskonzentration zu simulieren. Anschließend sollten die für jede einzelne Tiefe erhaltenen Werte jeweils durcheinander geteilt werden. Durch große Konzentrationsgradienten wurden jedoch Diffusionsprozesse hervorgerufen, welche mit diesem Verfahren nicht wieder rückgängig gemacht worden wären. Es wurde befürchtet, dass die dadurch gemachten Fehler umgerechnet auf Isotopensignaturen vermutlich wieder größer gewesen wären als die natürliche Variabilität dieser Werte. Deswegen wurde auch von dieser Methode Abstand genommen.

Es stellte sich heraus, dass diese von HYDRUS1D simulierte Anreicherung nicht geschah, wenn statt der echten Niederschlagshöhen eine konstante Bodenfeuchte vorgegeben wurde. Deswegen wurde letztlich von der Verwendung der echten Daten abgesehen. Stattdessen wurde als konstanter Wert für die Bodenfeuchte der Mittelwert der zuvor gravimetrisch ermittelten Werte verwendet. Dieser war mit dem zuvor schon verwendeten Startwert identisch. Der damit gemachte Kompromiss schien vertretbar, da die experimentell bestimmten Werte für die Bodenfeuchte mit 18,6% bis 20,3% für

eine Tiefe zwischen 184cm und 360cm relativ konstant waren. Auch die ersten Simulationen mit variablem Niederschlagsinput hatten eine Feuchte in dieser Größenordnung angezeigt (Abb. 42). Dabei war mit der hydraulischen Leitfähigkeit *Ks* kalibriert worden.



Abbildung 42: Simuliertes, angenommenes und gemessenes Bodenfeuchteprofil

Für das simulierte Profil, mit dem hier gearbeitet werden soll, wurden letztlich die in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgelisteten Parameterwerte und Daten verwendet

Eingangsgröße	Verwendeter Wert	Einheit
Qr	0,06421	I/I
Qs	0,4	1/1
alpha	0,00825	1/cm
n	1,8334	-
Ks	35	cm/Tag
Disp	1	cm
cRoot	5	mmol/cm³
Precip	entfällt	cm/Tag
tTop	entfällt	Ĵ
tBot	entfällt	Ĵ
Ampl	entfällt	Ĵ
сТор	aus Datenreihe	mmol/cm³
cBot	0,0019883	mmol/cm³
T_max	entfällt	Ĵ
T_min	entfällt	Ĵ
theta	0,2	1/1
Temp	entfällt	C

Tabelle 3: Liste der letztlich verwendeten Daten und Parameterwerte

Die zusätzlich gemachten Annahmen lauten also wie folgt

- Eine Aufnahme von Wasser durch Pflanzen findet nicht statt
- Verdunstung findet nicht statt.
- Die Bodenfeuchte ist konstant
- Bezogen auf den Wasserfluss herrschen stationäre Bedingungen
- Die Isotopensignatur ist variabel und entspricht der Sinusfunktion in Formel 4.7
- Niederschlags- und Temperaturdaten werden nicht berücksichtigt.

Von einer weiteren Kalibrierung mithilfe des Parameters Disp wurde abgesehen.

5.4.3 Modellergebnisse

Nachfolgende Abbildung 43 zeigt das simulierte sowie das gemessene Profil. In der Simulation ist ein stufiger, grob sinusförmiger Verlauf zu erkennen, dessen Amplitude mit der Tiefe abnimmt. Der Mittelwert liegt im Bereich von -8,6‰. Die Simulation weist drei Maxima in den Tiefen 80cm, 220cm und 365cm auf. Die Minima liegen jeweils dazwischen sowie direkt an der GOK. Ab einer Tiefe von 90cm sind die gemessenen Werte durchgehend schwerer als die simulierten.



Abbildung 43: Simuliertes und gemessenes Isotopenprofil für einen Schluffstandort

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Entwicklung einer Feldmethode zur Bestimmung von Isotopensignaturen des Bodenwassers. Hierzu wurde eine bereits veröffentlichte Methode auf reale Fragestellungen angewandt. In einem weiteren Schritt sollte die Verlässlichkeit dieser Methode und des eingesetzten Materials genauer untersucht werden. Schließlich sollten in einem dritten Schritt mit einem bewährten Modell gezeigt werden, ob die erhaltenen Ergebnisse realistisch sind. In diesem Kapitel sollen nun vor diesem Hintergrund die bereits vorgestellten Ergebnisse interpretiert und hinterfragt werden. Die Reihenfolge orientiert sich dabei am vorangegangenen Kapitel. Es werden folglich zuerst die Geländeproben vom Schönberg und aus dem Kaiserstuhl diskutiert und anschließend die künstlichen Proben sowie die Modellierung.

6.1 Schönberg

Analog zum Ergebniskapitel werden auch hier der Reihe nach die gemessenen Bodenfeuchten und die mittels Stechzylinder und Bohrstock erhobenen Profile interpretiert.

6.1.1 Bodenfeuchte

Die Daten zeigen eine Abnahme der Bodenfeuchte mit der Tiefe. Dies ist bei einer homogenen Bodenstruktur ein Hinweis auf stattfindende Infiltration. Allerdings herrschten zum Zeitpunkt der Probenahme Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes, und der Oberboden war leicht angefroren. Im Beprobungsgebiet vorhandene Maulwurfshügel waren sogar komplett durchgefroren. Deswegen ist ein nur kurze Zeit zurückliegender Eintritt von Wasser in den Boden auszuschließen. Das perkolierende Bodenwasser muss also schon vor der Witterungsperiode in den Boden infiltriert sein. Die gemessenen Tiefstwerte scheinen Ausreißer aufgrund unkorrekter durchgeführter Messungen zu sein. In mindestens einem Fall war der Boden bereits durch die Grabung des Loches oder eine vorangegangene Messung in seiner Konsistenz verändert.

6.1.2 Stechzylinderproben

Probemassen

Die im Gelände erhobenen Daten sind nur qualitativ aussagekräftig. Zwar wurden alle Proben weitgehend sorgfältig behandelt, allerdings wurde nicht bei jeder einzelnen Probe versucht, den kompletten Stechzylinderinhalt in die Tüten zu kippen. Deswegen kann es in Einzelfällen vorgekommen sein, dass das abgefüllte Volumen nicht exakt

dem Stechzylindervolumen von 100ml entsprach. Bei den Proben jedoch, welche später für die gravimetrische Bodenfeuchtebestimmung verwendet werden sollten, wurde sehr sorgfältig darauf geachtet, dass ihr Volumen möglichst genau 100ml entsprach. Insgesamt ist eine Dichtezunahme mit der Tiefe in der hier ableitbaren Größenordnung realistisch (ca. 1,2 bis 1,9g/cm³). Für eine exakte Berechnung hätte jedoch die Entnahme der Bodenproben noch sorgfältiger durchgeführt werden müssen. Der erkennbare Knick kann also ein Artefakt aufgrund mangelnder Sorgfalt sein oder aber ein Hinweis auf die Durchwurzelungstiefe des Grasstandortes sein. Da der Ort als Obstwiese genutzt wird und außerdem erosionsgefährdet ist, ist eine Pflugtiefe als Grund für diesen Knick auszuschließen.

Isotopenprofile

Die Profile zeigen eine isotopische Variation, wie sie auch im Niederschlag zu erwarten ist. Da die Probenahme am 31. Januar erfolgte, ist davon auszugehen, dass das leichte Wasser im Oberboden junges Winterwasser ist, auf welches in größerer Tiefe das Wasser des vorangegangenen Sommers folgt. Für die Auswertung bezüglich der Grundwasserneubildung kann dieser Teil eines Profils jedoch nicht herangezogen werden, da er noch die Wurzelzone umfasst, innerhalb derer während der Vegetationsperiode eine kontinuierliche Wasserentnahme erfolgt. Die Tatsache, dass nicht immer dieselben Isotopenwerte auf gleicher Höhe zu finden sind, kann entweder ein Artefakt der Messung sein oder aber auch mit großer Variabilität von Bodenfeuchten und damit auch Fließgeschwindigkeitsverteilungen zusammenhängen.

Vergleich mit GMWL

Ein Vergleich mit der GMWL erfolgt in der Regel, um Prozesse wie Verdunstung oder Kondensation identifizieren zu können. Die Tatsache, dass sich hier alle Werte links oberhalb der Referenzlinie GMWL befinden, ließe auf die Zunahme der Wassermenge in den Beuteln durch Kondensation schließen. Allerdings zeigte eine Kontrollwiegung, dass die Beutel – wenn auch nur in der Größenordnung <1g – an Gewicht verloren hatten. Dies muss durch Diffusion von Wasser durch die Beutelwand geschehen sein. Da die Diffusionsparameter der einzelnen Isotopomere für diesen Prozess jedoch nicht bekannt sind und auch von Tüte zu Tüte unterschiedlich sein können, kann der Gewichtsverlust nicht für eine Korrektur der Isotopendaten mithilfe der Rayleigh-Gleichung (2.22) verwendet werden. Allerdings ist ein Gewichtsverlust in dieser Größenordnung noch nicht als signifikant anzusehen. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass eine eventuelle Korrektur für alle Proben in der gleichen Größenordnung läge. Dies hätte keinen Einfluss auf den qualitativen Verlauf der Profile, so dass die erfolgte Zuordnung von Sommer- und Winterniederschlägen weiterhin Bestand hätte.

6.1.3 Bohrstockproben

Diese Methode hatte den Vorteil, dass sie wesentlich schneller als die Stechzylindermethode durchzuführen war. Ein Nachteil war jedoch die Schwierigkeit, ein ausreichend tiefes Profil zu erhalten. Die hier diskutierten Proben konnten erst nach wiederholten Versuchen gewonnen werden. Zu klären ist also, ob dennoch Aussagen gemacht werden können, die mit der verlässlicher erscheinenden Methode (Stechzylinder) übereinstimmen.

Probenmassen

Auch die Bohrstockproben zeigen qualitativ eine Zunahme der Massen mit der Tiefe. Bedingt durch die Probenahmetechnik war es jedoch nahezu unmöglich, vollständige Profile zu entnehmen. Die unterschiedlichen Tiefen der Profile sind so zu erklären. Auch innerhalb der hier gewonnen Proben kam es an mehreren Stellen zu Substratverlusten. Wenn diese ganz offensichtlich durch ein Verschieben des Substrats entlang des Bohrstockes bewirkt wurden, so wurde nach bestem Wissen der angelegte Maßstab um die Größe der sichtbaren Lücke verschoben. In Fällen jedoch, wo der Verlust von Substrat durch Abschaben erfolgte, konnte eine derartige Korrektur nicht vorgenommen werden, da sonst die räumliche Zuordnung nicht mehr gestimmt hätte. Dies führte zu mehreren Ausreißern. Der Sprung bei ca. 50cm könnte durchaus systematisch sein, da ungefähr ab dieser Tiefe eine Änderung in der Konsistenz des Substrats beobachtet wurde.

Isotopenprofile

diese Proben zeigen gualitativ einen ähnlichen Verlauf die Auch wie Stechzylinderproben. Wieder sind Sommer- und Winterwasser zuzuordnen. Da diese Profile bis in größere Tiefen reichen als die Stechzylinderprofile, können weitere Minima und Maxima beobachtet werden. Besonders hervorzuheben ist das ausgeprägte zweite Minimum im ersten Profil. Dieses ist möglicherweise die Folge eines präferentiellen Fließweges, welcher leichtes Winterwasser in diese Tiefe geleitet hat. Diese Profile sind vergleichbar mit einer Beobachtung, die GAZIS & FENG (2004) gemacht haben. Sie hatten nacheinander zwei Isotopenprofile erhoben, welche sich ebenfalls durch die Anwesenheit eines zweiten Minimums in der Tiefe bei dem später erhobenen Profil unterschieden. Dieses zweite Minimum wurde mit einem zwischenzeitlichen Niederschlagsereignis und präferentiellem Fließen begründet. Die Tatsache, dass dieses Minimum im hier erhobenen, benachbarten zweiten Profil nicht zu sehen ist, wäre ein Hinweis auf eine entsprechend große Heterogenität des Bodens.

Vergleich mit GMWL

Die Isotopenwerte der Bohrstockproben liegen zum überwiegenden Teil unterhalb der GMWL. Dies könnte ein Hinweis auf Verdunstung sein (vgl. GONFIANTINI 1986). Die Tatsache, dass sie außerdem unterhalb – bzw. rechts von – der Trendgeraden für die

am selben Ort und zur selben Zeit entnommenen Stechzylinderproben liegen, bestätigt diese Vermutung zusätzlich. Genau genommen ist die Entwicklung innerhalb einer Darstellung wie Abbildung 24 nach rechts oben entlang einer so genannten Verdunstungsgeraden erfolgt. Da die Steigung dieser Entwicklung (vgl. GONFIANTINI 1986) jedoch üblicherweise kleiner ist als die der GMWL, wird diese in unserem Fall "überquert" und das Ergebnis liegt nach dieser Entwicklung unterhalb bzw. rechts von dieser.

Diese anzunehmende Verdunstung wird passiert sein, während die Proben bereits im Labor lagerten. Die Tüten waren bereits viele Stunden vor der eigentlichen Messung mit Luft gefüllt worden und anschließend auf einem Laborwagen und -regal verteilt worden. Da die Tüten während dieser Zeit nicht eingerollt oder gestapelt waren, hatte jede einzelne von ihnen eine sehr große "Kontaktfläche" mit der ungesättigten Umgebungsluft. Es ist zu erwarten, dass in dieser Zeit Diffusion durch die Tütenwand stattgefunden hat, was auch durch beobachtete Massenabnahmen belegt wird. Da diese Diffusion fraktionierend ist, hat das einen unmittelbaren Einfluss auf die Messergebnisse, welche sonst auf ähnlichen Trendgeraden wie die Stechzylinderproben hätten liegen müssen. Die Lage der erhaltenen Minima und Maxima jedoch, welche für die Auswertung bezüglich der Grundwasserneubildung heranzuziehen wären, werden von dieser Fraktionierung bei ausreichend großer Amplitude nicht beeinflusst und sind nach wie vor erkennbar und auswertbar.

6.2 Riegel / Kaiserstuhl

Dieser Standort wurde ausgewählt, weil er zum einen ein anderes Substrat (Schluff) als der Schönbergstandort aufwies und weil nach Aussage des Grundstückbesitzers ein Einfluss von Grundwasser erst in mehreren 10er Metern Tiefe zu erwarten war. Deswegen sollte an dieser Stelle ein möglichst tiefes Profil erhoben werden. In einem weiteren Schritt wurde mit einer schnell durchzuführenden Methode die räumliche Variabilität untersucht.

6.2.1 Cobra-Profil

Das Ziel bei dieser Probennahme bestand darin, ein möglichst tiefes Profil zu erstellen. Anhand dessen sollte untersucht werden, wie die jahreszeitlichen Schwankungen in der Isotopensignatur des Niederschlages sich auf ein Bodenprofil auswirken. Ein plötzlich einsetzender heftiger Regen sorgte dabei für einen vorzeitigen Abbruch nach dem Erreichen von vier Metern Tiefe. Im Folgenden werden die Bodenfeuchte sowie ausführlich die ermittelten Isotopenwerte diskutiert.

Bodenfeuchte

Die gravimetrisch ermittelten Bodenfeuchten zeigen eine Zunahme mit der Tiefe. Nach Aussage des Grundstückeigentümers ist der Flurabstand jedoch mehrere 10er Meter.

Deswegen scheint diese Zunahme noch kein Hinweis auf einen beginnenden Kapillarsaum zu sein. Auch die Togographie des Standortes mit steilen Abhängen in einigen Metern Entfernung spricht dagegen. Allerdings könnte die Feuchtezunahme mit einer zunehmenden Bodenverdichtung und damit einhergehender Abnahme der hydraulischen Leitfähigkeit zusammenhängen.

Isotopenprofil

Die Profile zeigen eindeutig die jahreszeitlichen Schwankungen des Isotopensignals. Da die Probenahme Anfang Februar erfolgte, sind die sehr leichten Wässer in den obersten Bodenschichten dem jüngsten Winterniederschlägen zuzuordnen. Die beiden Maxima scheinen von Wässern der beiden vorangegangenen Sommer gebildet zu werden. Auffallend ist, dass nicht im gleichen Abstand (1,2m) ein dritter Peak kommt. Stattdessen ist erst am unteren Ende des Profils ein eventuelles Minimum zu erkennen. Dies könnte auf Schwankungen in den Niederschlagsmengen der entsprechend zuzuordnenden Zeiträume hinweisen. Aus dem räumlichen Abstand der beiden Maxima und der Bodenfeuchte lässt sich gemäß Formel (2.23) für die Grundwasserneubildung ein Wert von ca. 240mm errechnen.

Der isotopische Mittelwert unterhalb der Wurzelzone liegt eher im Bereich der Sommerniederschläge. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Entnahme durch Wurzeln in einer Tiefe liegt, in der während der Vegetationsperiode eher die leichten Niederschläge zu finden – und damit zu entnehmen – sind. Dadurch scheinen diese in größerer Tiefe vollständig zu fehlen. Alternativ könnten sie auch durch erhöhte Sommerniederschläge und Dispersion während der Bodenpassage bereits stark überprägt und vermischt worden sein.

Andere Autoren haben jedoch die Beobachtung gemacht, dass sowohl das Bodenwasser ab einer gewissen Tiefe (GEHRELS et al. 1998) als auch das lokal gebildete Grundwasser (DARLING & BATH 1988) den Isotopenwert des gewichteten Mittels des lokalen Niederschlages annehmen. Dieser Wert für den Ort der Probenahme ergibt sich aus den Monatsmitteln der Station Freiburg (Abb. 40) und den dazugehörigen Niederschlagshöhen und kann mit δ^{18} O = -8,33‰ angegeben werden. Der Wert am unteren Ende des beprobten Profils für Sauerstoff-18 lag bei dieser Messung bei umgerechnet -7,78‰ und ist somit signifikant schwerer. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass in größerer Tiefe noch ein weiterer Abfall erfolgt.

Andere Autoren berichten von Schwankungen, entlang eines Isotopenprofils, welche mit der Tiefe abnehmen und sich schließlich dem gewichteten Mittel des lokalen Niederschlags annähern (GEHRELS et al. 1998). Hier wurde jedoch ein eher linearer Trend beobachtet, der eventuell auf diesen Wert zuläuft. Es wurden allerdings abgesehen von dem ersten Anstieg keine mittelwertüberschreitenden Schwankungen beobachtet, die sich infolge von Dispersion an einen Wert anpassen könnten, welcher dem gewichteten Mittel des lokalen Niederschlages entspricht. Deshalb darf hier nicht

leichtfertig angenommen werden, dass "unser" Profils einem noch leichteren Wert entgegenstrebt. Eine Beprobung von noch größeren Tiefen – also unterhalb 4m – hätte hier eventuell Klarheit schaffen können.

Die Wiederholungsmessung nach weiteren sechs Tagen zeigt eine zwischenzeitliche signifikante Anreicherung bei der überwiegenden Anzahl der Proben. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf Verdunstung und fraktionierende Diffusion aus den Probebeuteln heraus. Hieraus ist der Schluss zu ziehen, dass bei Verwendung des hier eingesetzten Materials eine Messung nicht zu spät nach der Probenahme erfolgen sollte.

Vergleich mit GMWL

Das Wasser des Oberbodens folgt sehr gut dem Verlauf der GMWL. Dies ist so zu erwarten, da die Probenahme während der kalten Jahreszeit erfolgte. Dadurch war das oberflächennahe Wasser seit der Infiltration nur sehr wenig Verdunstung ausgesetzt. Die Abweichungen von der GMWL sind nur gering. Dennoch fällt auf, dass die Isotopenwerte systematisch darüber liegen. Ein Grund dafür kann hier nicht geliefert werden. Die Erklärung könnte jedoch mit einer fehlenden Kalibrierung des eingesetzten Messgerätes zusammenhängen. Dieses gibt die Isotopenwerte zwar in δ -Notation aus. Eine Kalibrierung mit gasförmigen Standards steht allerdings noch aus.

Das weiter unten liegende Bodenwasser liegt fast vollständig unterhalb der GMWL und hat mit 6,9 eine Steigung, die nach GONFIANTINI (1986) auf Verdunstung bei ungefähr 95% Luftfeuchte hinweist. Dieses Wasser war bei der Probenahme bereits mehrere Monate alt und hatte demnach schon einen Sommer – und damit Verdunstung – "erlebt".

Die Werte der Wiederholungsmessung liegen vollständig unterhalb der GMWL. Dies ist eine direkte Folge der ermittelten "Verschiebung". Der Quotient der beiden Verschiebungen in δ D- und δ^{18} O-Richtung (3,49‰ bzw. 1,44‰) hat mit 2,42 einen Wert weit unterhalb von 8 (Steigung der GMWL). Da die zuvor oberhalb der GMWL befindlichen Werte nicht weit von dieser entfernt waren, "mussten" sie anschließend darunter liegen. Dieser Quotient ist die Steigung einer Verdunstungsgeraden, welche man beobachtet hätte, wenn man die Proben noch öfter gemessen hätte. Er kann allerdings nicht im Sinne von CRAIG & GORDON (1965) ausgewertet werden. Diese Autoren beschreiben die Steigung der Verdunstungsgeraden als Funktion der Mächtigkeit einer dampfgesättigten Schicht, welcher bei der Verdunstung zu überwinden ist. Hier jedoch ist noch die Wand der Probencontainer zu berücksichtigen, welche ebenfalls von dem Verdunstungsstrom überwunden werden müssen. Für diese liegen jedoch keine Diffusionsparameter für die einzelnen Isotopomere vor. So kann anhand der Isotopenwerte lediglich festgestellt werden, dass zwischen den beiden Messungen Verdunstung stattgefunden haben muss.

6.2.2 Bohrstockprofile / Transsekt

Bei dieser Probenahmekampagne bestand das Ziel in der Untersuchung der räumlichen Variabilität von Isotopenwerten an einem Standort. Auf die Auswertung von Probemassen wurde diesmal verzichtet, da ein nicht zu quantifizierender Teil der Unterschiede daher kam, dass bei der Entnahme von Substrat aus dem Boden oftmals ein Teil aus dem Bohrstock heraus fiel. Dennoch wurde auf den weiteren Einsatz eines Bohrstocks im Rahmen dieser Arbeit nicht verzichtet, da diese Methode der Entnahme sich an zuvor beprobten Standorten als konkurrenzlos schnell erwiesen hatte. Außerdem war hierfür so wenig Material nötig, dass es zwei Personen möglich war, in einem Gang sämtliche benötigten Gerätschaften vom Transportfahrzeug zum Probenahmeort zu schaffen.

Isotopenwerte

Auch in diesen Profilen ist die jahreszeitlich bedingte Schwankung in den Isotopenwerten des Niederschlags zu beobachten. Die Tatsache, dass sich die Minima nicht genau an der GOK befanden, ist ein deutlicher Unterschied zum Cobra-Profil, welches nur elf Tage zuvor am selben Standort erhoben worden war. Dies könnte an relativ gesehen schwereren Niederschlägen liegen, welche eventuell in der Zwischenzeit gefallen waren. Bemerkenswert sind die Unterschiede in den Profilen untereinander. Die Abweichung der jeweiligen Mittelwerte (1,8‰ für δ^{18} O) entspricht ca. einem Drittel der mittleren jährlichen Isotopenvariation im Niederschlag des Standortes (vgl. Abb. 41). Und auch die Unterschiede zwischen den Proben gleicher Tiefe in benachbarten Profilen 5 und 6 in 60cm Tiefe ca. 80% der mittleren Jahresamplitude. In einer Tiefe von gerade einmal 15cm sind in den nur 40cm voneinander entfernten Profilen 4 und 5 schon Unterschiede zu erkennen, die 40% der mittleren jährlichen Variation bedeuten.

Auffällig ist außerdem die Tatsache, dass die beiden Profile, welche in einer Reihe mit der Weinrebenzeile gewonnen wurden (5 & 6), ab einer Tiefe von 55cm die Extremwerte der für diese Tiefen gemessenen Isotopenwerte aufweisen. Dies ist daran zu erkennen, dass sie in Abbildung 28 die Hüllkurve für sämtliche anderen Profile bilden. Für die Tiefe unterhalb 55cm lassen die hier gewonnenen Daten also den Schluss zu, dass die Variabilität entlang der Weinrebenzeile größer ist als – oder mindestens genau so groß ist wie – im rechten Winkel dazu. Außerdem ist kein systematischer Zusammenhang zwischen dem Abstand von den Weinstöcken und irgendwelchen Veränderungen in den Isotopenprofilen zu erkennen. Hier war sich konkret die Frage gestellt worden, ob eventuell mit zunehmendem Abstand von den Großpflanzen eine geringere Bodenwasserentnahme dafür sorgt, dass die jeweiligen Extremwerte der Isotopenprofile einen größeren vertikalen Abstand zueinander haben. Diese Hypothese konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht verifiziert werden. Es ist jedoch möglich, dass der hier eingesetzte Bohrstock (91cm) schlichtweg zu kurz war, um weit genug – oder überhaupt – unterhalb der relevanten Wurzelzone Proben nehmen zu können. Für eine verlässliche Aussage sollten außerdem noch mehr Profile erhoben werden, um die minimalen Abstand zu ermitteln, ab dem die Isotopenwerte in derselben Tiefe benachbarter Profile nicht mehr korrelieren.

Vergleich mit GMWL

Die Proben verlaufen parallel zur GMWL. Außerdem liegen sie ausnahmslos darunter. Dies lässt den Schluss zu, dass die Proben nach der Entnahme in der Zeit bis zu Messung alle einer gewissen Verdunstung unterlagen. Wäre diese Verdunstung bereits im Boden passiert, hätten die Proben auf einer so genannten Verdunstungsgeraden mit einer Steigung kleiner als acht liegen müssen (GONFIANTINI 1986). Dies ist hier aber eindeutig nicht der Fall. Außerdem wurde schon bei vorherigen Messungen die Erfahrung gemacht, dass bei zu langen Zeitspannen zwischen Probenahme und Messung signifikante Verdunstungseffekte auftraten. Die Tatsache jedoch, dass der lineare Zusammenhang parallel zur GMWL verläuft, könnte ein Hinweis darauf sein, dass alle Proben in etwa der gleichen Verdunstung unterlagen. In dem Fall wären lediglich die Absolutwerte infrage zu stellen. Die Schlüsse, welche im vorangegangenen Absatz aus den <u>relativen</u> Isotopenvariationen gezogen wurden, wären jedoch unvermindert zulässig.

6.3 Künstliche Proben

Hier sollen die Beobachtungen, welche bei der Beprobung von künstlichen Proben gemacht wurden, vor allem vor dem Hintergrund von Genauigkeit des Messwertes und Anpassungszeit diskutiert werden. Diese sollen zudem substratspezifisch unterschieden werden. Eine weitere Unterscheidung ergab sich im Laufe der Messungen durch eine veränderte Vorgehensweise.

Die erste Gruppe umfasst die Proben (beider Substrate), bei welchen der Wassergehalt konstant bleibt, und die zweite Gruppe jene, bei denen ein Abfall in diesem Wert zu beobachten ist. Die erste Gruppe wurde zuerst beprobt, was allerdings unbewusst geschah. Zunächst war der Fehler gemacht worden, dass nach dem Ende einer Beprobung nicht zuerst Raumluft beprobt wurde, bis sich in den ppm-Werten eine Reaktion zeigte. Stattdessen wurde unmittelbar nach einer Probe sofort der Dampf über dem Kontrastwasser beprobt und lediglich eine isotopische Reaktion abgewartet. Anschließend wurde ohne Verzögerung der Dampf über der nächsten Probe gemessen.

Zufällig war im Laufe der Messung jedoch die Beobachtung gemacht worden, dass die Verläufe des Dampfgehaltes und auch die isotopischen Verläufe anders sind, wenn vor der Beprobung des Kontrastwasserdampfes kurzzeitig die Raumluft beprobt wird. Deswegen wurde nach dieser Beobachtung nach jeder Probenmessung für ein paar Minuten die Raumluft beprobt, bis sich eine Reaktion (Abfall) im Wassergehalt zeigte. Es wird vermutet, dass während einer Messung irgendwo im Schlauch aufgrund geringer Temperaturunterschiede eine kleine Menge Wasser kondensieren konnte. weiterhin wurde befürchtet, dass ausgedehnte Messzeitreihen ohne Und zwischenzeitliche Beprobung von (ungesättigter) Raumluft aufgrund einer steigenden Kondenswassermenge im Schlauch für eine zunehmende Verschleppung und/oder Vermischung mit einem falschen Isotopensignal sorgen könnten. Dieses Kondenswasser konnte zwar nirgends gesehen werden, jedoch war der Schlauch die einzige Stelle außerhalb der Probenbeutel, an der gesättigte Verhältnisse herrschten. Für diese Hypothese der Kondensation spricht auch, dass im Anschluss an stundenlange, ununterbrochene Messungen mehrere Minuten lang keine Reaktion im Wassergehalt zu sehen war, während die Isotopenwerte gleichzeitig exponentiell anstiegen. Dies wurde als Hinweis auf Rayleigh-Fraktionierung infolge von Verdunstung interpretiert.

Um dieses Phänomen und die damit verbundenen Unsicherheiten fortan zu umgehen, wurde dafür gesorgt, dass im Anschluss an jede Probemessung der Schlauch einmal kurz austrocknen konnte. Die Unterscheidung erfolgt also im Folgenden über das Substrat (Sand, Schluff) sowie darüber, ob in der Zeitreihe des Dampfgehalt ein Abfall zu sehen ist oder nicht.

6.3.1 Sand

Zeitreihen

Teilgraphik b) in Abbildung 30 ist ein typischer Vertreter der ersten Gruppe. Teilgraphiken a), c) und d) zeigen schließlich Vertreter der zweiten Gruppe. Allerdings ist a) eher eine Ausnahmeerscheinung. Bei den meisten Zeitreihen wird der Erwartungswert nicht (dauerhaft) erreicht. Das Missgeschick mit der offenbar verstopften Beprobungsnadel (Teilgraphik c)) scheint keinen nennenswerten Einfluss auf den Verlauf und die Plateauwerte der Isotopenzeitreihe zu haben. Die kurzzeitigen Schwankungen unmittelbar nach der Beseitigung der Verstopfung können als "zeitliche Randeffekte" abgetan werden.

Wie erwähnt unterschieden sich Deuterium und Sauerstoff-18 besonders dadurch, dass sich Sauerstoff-18 stets von unten her an den finalen Wert anpasst, wenn vorher Kondensation im Schlauch unterbunden wurde. Dieser Verlauf ist qualitativ dem Anstieg im Dampfdruck nachempfunden. Deuterium dagegen ist in der Regel nach einer kurzen Zeit bereits auf seinem Plateau. Diese kurze Zeit dürfte dem Versuchsaufbau geschuldet sein. Diese Unterschiede in den Anpassungszeiten sind ein Hinweis auf die unterschiedlichen kinetischen Eigenschaften der beiden Isotope und der Isotopomere, welche sie bilden. Es wäre eventuell interessant zu sehen, wie sich die zeitlichen Verläufe gestalten, wenn man statt dem hier gewählten schweren Wasser aus Israel ein sehr leichtes Wasser als Kontrastwasser einsetzt.

Vergleich mit isotopischem Erwartungswert

Mit wenigen Ausnahmen sind alle beprobten Dämpfe zu schwer. Dies könnte ein Hinweis auf kinetische Effekte sein. Da aber in der Regel Plateauwerten und keine Trends beobachtet wurden, wird diese Möglichkeit verworfen und von dem jeweiligen Erreichen eines isotopischen Gleichgewichtes ausgegangen. Eine zweite Erklärung könnte eine Veränderung der flüssigen Phase sein, deren Dampfphase bei Gleichgewicht ebenfalls verändert wäre. Hier kämen Verdunstung in der Zeit zwischen der Vorbereitung und der Beprobung infrage. Denkbar wäre auch eine Verschiebung der Isotopensignatur der flüssigen Phase infolge der Aufsättigung der Luft im Probencontainer. Diese hatte ein Volumen von ca. einem Liter. Bei einer Temperatur von ca. 22℃ enthält diese ungefähr 20 mg Wasser. Also waren 20 µl Wasser nötig, um diesen Luftraum aufzusättigen. Verglichen mit der Wassermenge, die nötig ist, um 10ml Substrat auf eine Feuchte von 2,5% einzustellen (250µl), entspricht das acht Prozent. Bei größeren Substratvolumina und Feuchten verringert sich dieser Wert entsprechend. Allerdings konnten signifikante Abweichungen bei allen Größen und Feuchten beobachtet werden. Deswegen ist davon auszugehen, dass die Aufsättigung der Containerluft nur einen Teil der Anreicherung bewirkt haben kann. Die 15%-Proben, welche erst nach zwei Tagen beprobt werden konnten, bilden einen deutlichen Ausreißer. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass eine isotopische Veränderung bereits vor der Messung stattgefunden haben muss. Zu überlegen wäre auch, ob sich das gesamte, in der Probe befindliche Wasser mit der Luft ausgetauscht hatte. Denkbar wäre hier, dass nur die oberste Schicht der Probe an diesem Austausch beteiligt war. In diesem Fall wären allerdings signifikante Trends infolge des fortschreitenden Austauschs mit einem wachsenden Reservoir anstatt der Plateauwerte erwartet worden.

Temperatureffekte infolge der Aufsättigung (Verdunstungskälte) hätten zu leichteren Isotopenwerten in der Gasphase geführt. Die konnte hier nicht beobachtet werden. Es hat jedoch zweifelsfrei Verdunstung bei der Aufsättigung der Dampfphase stattgefunden. Deswegen ist von einer Abkühlung auszugehen. Es muss also die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass ein Temperatureffekt durch vorherige Anreicherung überlagert wird.

Vergleich mit GMWL

Die $\delta D-\delta^{18}$ O-Darstellung zeigt einen deutlichen Verlauf, der als Verdunstungsgerade anzusehen ist. Wie zuvor bereits angedeutet, muss diese Verdunstung während der Lagerung im Labor passiert sein. Die verdunstete Wassermenge ist dabei relativ gesehen umso größer, je kleiner und trockener die Ausgangsprobe ist. Die Probenvolumina und zugegebenen Wassermenge wurden zwar mit einer Präzisionswaage bestimmt. Dennoch wurde es versäumt, die Massen der Tüten zu notieren. Diese schwankten in einer Größenordnung von ca. einem Gramm. Da außerdem keine Werte für die Diffusionsparameter der Tüten bekannt ist, kann an dieser Stelle keine quantitative Abschätzung der Rayleigh-Fraktionierung gemacht

werden. Auch ein Rückschluss auf den ursprünglichen Isotopenwert ist damit nicht mehr möglich. Einige Punkte liegen direkt oberhalb des Erwartungswertes. Ausgehend von diesem wäre das gleichbedeutend mit einer Anreicherung bezüglich des Deuteriums, nicht jedoch bezüglich Sauerstoff-18. Ein Prozess, der dieses Phänomen bewirkt, ist jedoch nicht bekannt. Denkbar wäre eine Kombination beispielsweise aus Verdunstung und Kondensation, welche zu so einem Versatz führen könnte. In dem Fall wäre die Position des letztlich relevanten Erwartungswertes neu zu bestimmen.

Anpassungszeit

Auffällig ist, dass es signifikante Unterschiede zwischen den Anpassungszeiten für Deuterium und Sauerstoff-18 gibt. Dies war so nicht erwartet worden. CRISS (1999) berichtet, dass in seinen Versuchen bei den Anpassungszeiten für beide Isotope keine nennenswerten Unterschiede auftraten. Hier konnte für Sauerstoff-18 ein schwach exponentieller Zusammenhang beim Vergleich der Anpassungszeit mit der im Substrat enthaltenen Wassermenge beobachtet werden. Im Gegensatz dazu nahm die Anpassungszeit bei Deuterium jedoch einen weitgehend konstanten Wert an. Interessant ist auch ein Vergleich der isotopischen Anpassungszeit mit der Zeit, welche bis zum Erreichen des Sättigungsdampfdruckes verging (Abb. 44). Die in den Zeitreihen abzulesenden ppm-Werte der Plateaus würden zwar bei Raumtemperatur Untersättigung bedeuten. Allerdings wurde vor dem Eintritt der beprobten Luft in das Messgerät noch (trockener) Stickstoff zugemischt. Deswegen wurde hier das Erreichen eines Plateaus und nicht eines bestimmten, temperaturabhängigen Wertes mit dem Erreichen von Sättigung gleichgesetzt. Für das Erstellen dieser Graphik wurden nur die Messwerte der zweiten Gruppe berücksichtigt.



Abbildung 44: Zusammenhang zwischen den Anpassungszeiten für isotopisches Gleichgewicht und Sättigungsdampfdruck

Im Falle einer gleichschnellen Anpassung hätten hier beide Trendgeraden die gleiche Steigung haben müssen. Wenn diese Anpassung auch noch genauso schnell hätte

sein sollen wie die Aufsättigung, dann hätten sie außerdem die Steigung 1 haben müssen. Die hier gemachten Beobachtungen lassen allerdings den Schluss zu, dass die Anpassung von Sauerstoff-18 ca. 1,2-mal länger dauert als das Erreichen des Sättigungsdampfdruckes. Bemerkenswert ist auch, dass dieser Zusammenhang fast genau durch den Ursprung geht. Dahingegen scheint die Anpassungszeit für Deuterium nicht von der Wassermenge abzuhängen. Dies ist zu erkennen an dem Wert der Steigung der Trendgeraden (≈0). Hier scheint die Größenordnung der isotopischen Anpassungszeit lediglich dem Versuchsaufbau geschuldet.

6.3.2 Schluff

Hierfür waren die am Standort Riegel / Kaiserstuhl entnommenen Proben getrocknet und "wiederverwendet" worden. Ansonsten wurde mit diesem Substrat genauso verfahren wie mit dem Sand Es galt also herauszufinden, welche Unsicherheiten bei der Analyse dieses Substrates zu erwarten sind.

Zeitreihen

Auch beim Schluff sind zwei Gruppen zu unterscheiden. Auch hier wurde bei einem Teil der Proben ohne Unterbrechung der Dampf von feuchten Substraten oder Kontrastwasser gemessen. Teilgraphik a) in Abbildung 35 zeigt einen typischen Vertreter dieser Gruppe. Auffällig ist hier, dass Sauerstoff-18 seinen Plateauwert schneller als Deuterium erreicht. Dies ist nur für die erste Gruppe typisch und wurde substratübergreifend nur einmal bei Vertretern der zweiten Gruppe beobachtet.

In Teilgraphik b) wurde zum ersten Mal während einer laufenden Beprobung das Phänomen des abfallenden Wassergehaltes beobachtet. Bei dieser Probe war unmittelbar vor dem Kontrastwasser keine untersättigte Raumluft beprobt worden. Dennoch fiel der ppm-Wert nach mehreren Minuten ab. Diese Zeitspanne war länger als bei allen anderen Vertretern der zweiten Gruppe, weil erst das vermutete Kondenswasser aus dem Schlauch verdunsten musste. Und da innerhalb dieser Zeit noch keine vollständige Aufsättigung in dem Probebeutel stattgefunden hatte, konnte besagter Abfall noch beobachtet werden. Diese Beobachtung hatte schließlich zur Folge, dass vor sämtlichen weiteren Proben nicht nur Kontrastwasser sondern auch ausreichend lange Raumluft beprobt wurde. Die Anstiege in den Isotopenwerten bis zum Abfall des Wassergehaltes könnten ein Hinweis auf Rayleigh-Fraktionierung sein. Für die einzelnen Ausreißer nach oben bei anderen Zeitreihen der zweiten Gruppe ca. eine Minute nach dem jeweiligen Messbeginn scheinen hingegen Diffusionseffekte im Schlauch verantwortlich zu sein.

Weitere Vertreter dieser Gruppe sind in den Teilgraphiken c) und d) zu sehen. Auffällig ist hier, dass bei c) der Erwartungswert von beiden Isotopen erreicht wird, was insgesamt wieder eher untypisch ist. Bei d) dagegen erfolgt die Übereinstimmung mit dem Erwartungswert nur bei Deuterium. Eine Besonderheit ist ein "Unfall", welcher sich

bei der Analyse der zugehörigen Probe ereignete. Dieser wird folgendermaßen interpretiert: Nach rund einer dreiviertel Stunde war der Probenbeutel vollständig leergesaugt und die Nadel steckte mit der Spitze im Schluff der Probe. Ab diesem Augenblick wurde jedoch nur noch ungesättigte Luft beprobt. Dies bewirkte den Abfall in den ppm-Werten. Es ist zu erkennen, dass sie einem bestimmten Niveau zustreben. Dieses hätte sich zusammengesetzt aus der ungesättigten Raum-/Tütenluft und einem Anteil, der durch Verdunstung im Schlauch bewirkt wurde. Hier war vorher wieder auf der Strecke zwischen der Nadel und dem Eingang ins Messgerät Wasser kondensiert. Denkbar wäre auch, dass durch den Schluff die Nadel ein wenig verstopft und der Durchfluss vermindert war, so dass sich der relative Anteil des Stickstoffs erhöhte.

In dieser Zeit deuten die exponentiellen Anstiege der Isotopenwerte auf Rayleigh-Fraktionierung infolge von Verdunstung hin. Der folgende, abrupte Abfall in den Isotopenwerten markiert den Zeitpunkt, zu dem das Kondenswasserreservoir wieder verschwunden ist. Ab diesem Zeitpunkt fielen die ppm-Werte erneut und strebten einem neuen, tieferen Niveau zu, welches nur noch von der untersättigten Raum-/Tütenluft – und eventuell dem höheren Stickstoffanteil – abhing. Dadurch zeigten sich beim Sauerstoff-18 die gleichen kinetischen Effekte, die vorher auch schon mehrfach bei Untersättigung beobachtet worden waren. Es strebte ein Plateau unterhalb des Erwartungswertes an. Einen Wert also, der in der gleichen Zeitreihe im Laufe der Aufsättigung bereits passiert worden war. Deuterium blieb davon unbeeinflusst. Es strebt wieder das zuvor schon erreichte Plateau an. So wie sonst auch, wenn es deutlich vor Sauerstoff-18 und dem Dampfdruck – und damit unter ungesättigten Bedingungen – seinen Plateauwert erreicht.

Auch für die Schluffproben gelten qualitativ die gleichen Zusammenhänge wie für die zuvor diskutierten Sandproben. Wieder erfolgt eine Anpassung von Deuterium stets von oben und bei Sauerstoff-18 bei der ersten Gruppe ebenfalls eher von oben und bei der zweiten Gruppe von unten. Ob die Deuteriumanpassung nur wegen des schweren Kontrastwassers oder auf jeden Fall von oben erfolgt, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Bei Sauerstoff-18 scheint die Verschleppung infolge von Kondenswasser in der ersten Gruppe für eine Überprägung der Anpassung zu sorgen. Unbeeinflusst von diesem Störsignal (zweite Gruppe) erfolgt die Anpassung stets von unten her. Außerdem gilt tendenziell, je trockener und kleiner die Probe ist, desto niedriger ist der Minimalwert, von dem aus die exponentielle Anpassung erfolgt. Dieser Zusammenhang wurde jedoch nicht quantitativ untersucht.

Vergleich mit isotopischem Erwartungswert

Der Vergleich der Plateauwerte mit den Erwartungswerten bei den Schluffproben (Abb. 36) entspricht nicht den bei den Sandproben gemachten Beobachtungen. Eine deutliche Zunahme der Differenz bei trockenen Proben kann hier nicht erkannt werden. Die geringste Streuung erfolgt bei den Proben mit einer Feuchte von 15%. Möglicherweise war hier die Zeitspanne zwischen der Vorbereitung (Anfeuchten) und

der Messung besonders kurz. Der Zeitpunkt der Vorbereitung wurde jedoch nur auf einen Tag genau festgehalten. Auffällig ist hier die Abnahme der Absolutwerte bei trockeneren Proben. Für dieses Phänomen kann keine Erklärung geliefert werden. Die tendenziell größere Abweichung bei kleineren Proben innerhalb einer Feuchte konnte auch schon beim Sand beobachtet werden und werden mit Rayleigh-Fraktionierung erklärt. Eine ausführlichere Diskussion dieses Zusammenhangs ist im Abschnitt 6.3.1 zu finden.

Vergleich mit GMWL

Die Punktewolke in der dD-d18O-Darstellung (Abb. 37) gleicht der entsprechenden Darstellung von den Sandproben. Auch hier ist bei den meisten Proben von Verdunstung auszugehen. Wiederum sind die kleinsten Proben tendenziell am weitesten vom Erwartungswert entfernt. Die zugehörige Trendgerade hat eine Steigung von 3,2. Dies ist kleiner als der Wert, den GONFIANTINI (1986) für Verdunstung bei 0% Luftfeuchte angibt. Da im vorliegenden Fall jedoch die Diffusionskoeffizienten der Tüte die entscheidende Größe bei der Fraktionierung sind, ist dieser Wert nicht übertragbar. Bemerkenswert sind die Proben, welche links unterhalb des Erwartungswertes liegen. Diese Position ist in der Regel ein Hinweis auf Kondensation. Dafür hätte jedoch ein Wasserfluss von der untersättigten Raumluft in die gesättigte Tüte stattfinden müssen, was nach den Gesetzen der Physik auszuschließen ist. Eine andere Möglichkeit wäre eine Kombination von Verdunstung und Kondensation innerhalb der Tüte. Ein sich niederschlagender Dampf (an der Tütenwand) kann leichter sein als das Flüssigreservoir (Bodenwasser), aus dem er ursprünglich entstand. Dies wäre bei unterbundenem Austausch - auch über die Dampfphase - der beiden flüssigen Phasen der Fall. Ein sich (erneut) bildender Dampf, welcher nur im Gleichgewicht mit dem Wasser an der Beutelwand befindet, wäre folglich leichter als ein Dampf im isotopischen Gleichgewicht mit dem Bodenwasser.

In der Regel wurden sichtbare Kondenswassertröpfchen vor der Messung durch leichtes Schütteln wieder dem Substrat zugeführt. Nicht auszuschließen ist aber, dass in diesem Fall keine vollständige Rückführung erfolgte. Es könnte systematisch sein, das nur große Proben unterhalb des Erwartungswertes zu finden sind. Eventuell war bei diesen der Austausch mit dem Kondenswasser "präferentiell", da der Austausch mit dem Bodenwasser aus dem Inneren der feinkörnigen Proben durch die verminderte Diffusion eingeschränkt war. Die drei Ausreißer jenseits der GMWL könnten ebenfalls mit einer Kombination aus Verdunstung bei Untersättigung und Kondensation zustande gekommen sein. Wie diese allerdings im Einzelnen ausgesehen haben könnte und warum dieses Phänomen nur bei den trockensten Proben auftrat, kann hier nicht erklärt werden.

Anpassungszeit

Der Vergleich der Anpassungszeiten zeigt die gleichen Zusammenhänge, die auch schon beim Sand beobachtet wurden. Hier sind sie sogar noch deutlicher zu sehen.

Dies könnte an der Tatsache liegen, dass beim Schluff weniger Proben der ersten Gruppe angehören. Dadurch wurden die "wahren" Anpassungszeiten lediglich von "zeitlichen Randeffekten" aufgrund der Apparaturdimensionierung und nicht von verschleppten Isotopensignaturen zuvor beprobter Wässer gestört. Auch der zuvor schon angedeutete exponentielle Zusammenhang tritt hier noch deutlicher hervor.

Auch hier wurde ein Vergleich der drei Anpassungszeiten angestellt (Abb. 45). Wieder wurden nur die Proben der zweiten Gruppe berücksichtigt. Die zuvor beim Sand gefundenen Zusammenhänge scheinen durchaus systematisch zu sein. Wieder sind die Anpassungszeiten für Deuterium unabhängig und mit ca. vier Minuten vermutlich dem Versuchsaufbau geschuldet. Die tatsächliche Zeit muss natürlich größer als Null sein. Sie scheint aber in vielen Fällen kleiner zu sein als die Zeit, welche aufgrund der Schlauchgeometrie und Saugrate vergeht, bis das Messgerät den "wahren" Wert misst. Anderenfalls wäre für Deuterium eine "exponentiellere" Anpassung – wie bei Sauerstoff-18 – zu erwarten. Die Anpassungszeiten für Sauerstoff-18 nehmen hier sogar den 1,6-fachen Wert der Anpassungszeit für den Dampf an. Auch hier geht die Trendgerade annähernd durch den Ursprung. Ob ihre Steigung eventuell eine Funktion des Substrates ist, müsste eine weitere Untersuchung zeigen.



Abbildung 45: Zusammenhang zwischen den Anpassungszeiten für isotopisches Gleichgewicht und Sättigungsdampfdruck

6.4 Modellierung

Mit der Anwendung des numerischen Modells HYDRUS1D sollte bewiesen werden, dass die beobachteten Variationen in den Isotopenwerten tatsächlich den saisonalen Schwankungen des Niederschlages entsprechen. Dazu wurde mit dem Modell HYDRUS1D versucht, das gewonnene Profil nachzubilden. Das Modell war jedoch nicht in der Lage, die Fehler, welche bei der Berechnung von Verdunstung und Wasseraufnahme durch Pflanzen gemacht wurden, kleiner zu halten als die natürliche Variation der Isotopenkonzentration. Deswegen mussten weit reichende Vereinfachungen vorgenommen werden.

Die Simulation zeigt dennoch die saisonalen Schwankungen des Niederschlages. Die Tiefe der Maxima stimmt in etwa mit den Tiefen der gemessenen Maxima überein. Daraus kann gefolgert werden, dass die zuvor gemachten Annahmen bezüglich der zeitlichen Zuordnung der gemessenen Maxima sowie die darauf basierende Berechnung der Grundwasserneubildung zulässig sind. Die Abnahme der Amplitude im simulierten Profil wird durch Dispersion hervorgerufen. Der Mittelwert der simulierten Konzentration stimmt in etwa mit dem Mittelwert der Sinusfunktion (-8,25‰) sowie dem gewichteten Mittel der Isotopensignatur des Niederschlages (-8,33‰) überein. Die Abweichung von diesen Werten und auch die Stufen des Profils können mit Rundungsfehlern des Modells erklärt werden. Das Modell ist offenbar nicht in der Lage Konzentrationsschwankungen in der Größenordnung der Messgenauigkeit für Isotopenkonzentrationen zu berechnen. Die erzielbare Genauigkeit des Modells entspricht der dreifachen Standardabweichung der gemessenen Isotopenwerte. Der Grund, warum Simulation und Messung im Profilbereich unterhalb 90cm durchgehend voneinander abweichen, liegt mit großer Wahrscheinlichkeit an der bevorzugten Entnahme von Winterwasser durch die Pflanzen und wurde bereits im Anschnitt 6.2.1 diskutiert.

Aus den abgelesenen Tiefen der Maxima im simulierten Profil lässt sich eine GNB von ca. 280mm/a ableiten. Diese liegt in der Größenordnung der zuvor anhand des gemessenen Profils gemachten Abschätzung von ca. 240mm/a. Somit sind von ca. 750mm Niederschlag etwa 470 – 510mm verdunstet oder transpiriert worden. Dies ist die Größenordnung der an diesem Standort energetisch möglichen Evapotranspiration.

Ein Teil der gewählten Parameter wurden aus einer Stechzylinderprobe gewonnen, welche aus ca. 50cm Tiefe des simulierten Standortes entnommen wurde. Obwohl dies lediglich einer Punktmessung entspricht, konnten die Maxima des Isotopenprofils zufrieden stellend abgebildet werden. Eine Kalibrierung mit diesen Werten sowie der hydraulischen Leitfähigkeit wurde nicht in Betracht gezogen, da die gewählten Werte zu einer zufrieden stellenden Übereinstimmung mit der ermittelten Bodenfeuchte führten. Eine Kalibrierung mit der Dispersivität wurde verworfen, da diese lediglich einen Einfluss auf die Amplituden der simulierten Variationen hatte. Eine Veränderung der Tiefen der einzelnen Extremwerte konnte dabei nicht beobachtet werden. Genau diese Werte waren jedoch im Rahmen dieser Arbeit von primärem Interesse.

7 Weiterführende theoretische Überlegungen

Die hier vorliegende Arbeit hatte als Zielsetzung die Entwicklung einer Feldmethode zur Bestimmung der Isotopensignaturen von Wasser in porösen Medien. Zwar ist der hier praktizierte Weg mit der physischen Entnahme von Bodenproben und anschließender Analyse im Labor bereits eine vollwertige Methode zur Erhebung von Isotopendaten. Andererseits ist sie auch als Zwischenschritt zu sehen, mit dem wichtige Erkenntnisse gewonnen werden sollten. Denn trotz der Veröffentlichung von WASSENAAR et al. (2008) waren noch einige Abhängigkeiten und Einschränkungen zu untersuchen, bevor auch diese Methode routinemäßig für Isotopenuntersuchungen eingesetzt werden kann.

Als Weiterentwicklung ist jedoch eine andere, noch weniger destruktive Methode angedacht, bei der die Bodenluft direkt beprobt wird. Auch diese Methode soll also die Isotopensignatur des Bodenwassers indirekt bestimmen. Dabei könnte sie eventuell sogar noch mehr Potential haben als die bereits praktizierte, da mit ihr im Idealfall sogar In-Situ-Messungen vorstellbar sind. Von ihren Einsatz wurde jedoch bis jetzt abgesehen, da vorher noch einige grundlegende Fragen offen waren. Dieses Kapitel soll nun die bereits angestellten Überlegungen dokumentieren und dabei einerseits diese mögliche andere Technik skizzieren sowie andererseits einen Teil der noch offene Fragen ansprechen und Wege aufzeigen, wie sie eventuell zu klären sein könnten.

7.1 Probenahme mittels einer Hohllanze

Zur Umsetzung dieser alternativen Probenahmetechnik wurde ein stabiles Stahlrohr ausgewählt, dessen unteres Ende entsprechend Abbildung 46 modifiziert wurde.



Abbildung 46: Foto und Skizze des Längsschnittes der Lanzenspitze. Erläuterungen im Text

Der unterste Teil dieser Hohllanze besteht aus zwei übereinander angeordneten Kammern, welche sich jeweils über perforierte Wände mit der Umgebung austauschen können. Eine direkte Verbindung zwischen ihnen existiert jedoch (noch) nicht. Außerdem sind an beide Kammern Schläuche angeschlossen, mit denen sie mit der Peripherie verbunden werden können. Abbildung 47 zeigt eine schematische Darstellung der angedachten Messanordnung.



Abbildung 47: Schematische Darstellung der Lanze während des Geländeeinsatzes inklusive angeschlossener Peripherie. Weitere Erläuterungen im Text

Die Idee sieht vor, dass die Lanze so in den Boden eingeführt wird, dass der perforierte Bereich sich genau in dem zu charakterisierenden Bereich befindet. Anschließend wird ein Schlauch der Apparatur dazu genutzt, dem Boden Luft zu entziehen. Dabei ist darauf zu achten, dass durch das Einbringen der Lanze kein präferentieller Fließweg für Umgebungsluft geschaffen wird, da nur die "echte" Bodenluft beprobt werden soll.

Um die Luftentnahme zu bewerkstelligen, wären nun mehrere Methoden denkbar. So könnte der Entnahmeschlauch zum Beispiel in eine peristaltische Pumpe eingespannt werden und an seinem Ende eine Nadel angebracht werden. Mit dieser könnte dann ein gasdichter Beutel (z.B. Linde Gasbags) gefüllt werden. Von dem Einsatz der zuvor beschriebenen Gefrierbeutel (vgl. Kapitel 4) wird hier dringend abgeraten, da diese sich als nicht ausreichend diffusionsdicht erwiesen. Daher wären die hier zu erwartenden Wassermengen pro Beutel (Microliter) vermutlich quantitativ und vor allem isotopisch bis zum Eintreffen im Labor signifikant verändert und damit sehr wahrscheinlich unbrauchbar.

Aus Kostengründen könnte alternativ zu den gasdichten Beuteln eine Probeflasche mit gasdichtem Septum im Deckel gefüllt werden. Eine zweite Nadel, welche ebenfalls das Septum durchstößt, würde dabei einen Druckausgleich ermöglichen. Diese Flasche sollte allerdings vor dem Gang ins Gelände mit Stickstoff oder trockener Luft gefüllt worden sein, welche/r dann während der Probenahme mit der Bodenluft ausgetauscht wird. Das bedeutet, dass diese Bodenluftextraktion so lange durchzuführen ist, bis die Flaschenluft ausreichend exakt der Bodenluft entspricht. Das bedeutet dann auch, dass anschließend möglichst viel Feuchtigkeit in der Flasche enthalten ist. Dies ist besonders im Hinblick auf die anschließende Analyse im Labor anzustreben. Auch der Einsatz von zuvor evakuierten Flaschen wäre denkbar. Diese sind jedoch recht teuer und bedingen außerdem einen zusätzlichen Aufwand im Labor. Genau das sollte jedoch vermieden werden.

Im Labor könnte die Messung am Picarro G1102-i mittels Schlauch und Nadel genau so durchgeführt werden wie bei der bereits praktizierten Methode (vgl. Kapitel 4.2). Dabei wäre ähnlich der hier angedachten Beprobung wieder ein Druckausgleich herzustellen. Die dafür erforderliche Nadel müsste dann an eine Stickstoffleitung oder Trockenkartusche angeschlossen werden, um eine Verfälschung der Isotopensignatur durch die Raumluft zu verhindern. Dass bei dieser Methode der Wasserdampfgehalt in der Probeflasche kontinuierlich sinkt, hat bei ausreichendem Trockenheitsgrad des nachströmenden Gases auf den Isotopenwert – und damit auf den alleinigen Wert unseres Interesses – theoretisch keinen Einfluss. Je mehr Feuchtigkeit jedoch in der Flasche enthalten ist, umso länger kann auch die Messung fortgeführt werden, bevor die Standardabweichung unakzeptabel wird (vgl. Kapitel 4.2). Wenn die Probenahme jedoch mit gasdichten Beuteln erfolgt, nimmt die Feuchtigkeit nicht ab, und auch ein Druckausgleich ist nicht nötig. In diesem Fall wird die Messdauer nur durch das Beutelvolumen begrenzt. Allerdings ist hier darauf zu achten, dass man vor der

eigentlichen Probenahme die Pumpe im Gelände so lange laufen lässt, bis der Schlauch komplett durchgespült ist. Außerdem muss der Beutel vor der Probenahme restlos entleert sein. Als Idealfall erscheint jedoch der Einsatz des Messgerätes im Gelände im Rahmen einer Direktmessung denkbar. Dadurch könnten die meisten Schwierigkeiten bezüglich der Probenbehandlung umgangen werden.

Falls die Probenahme bei kühlerer Witterung stattfinden soll, wäre ein weiterer Punkt zu beachten. Für den Boden ab einer gewissen Tiefe ist eine relativ konstante Temperatur anzunehmen, welche in etwa dem Jahresmittel der lokalen Lufttemperatur entspricht. Außerdem kann der Dampfdruck der Bodenluft im Normalfall ohne großen Fehler mit dem Sättigungsdampfdruck einer freien Atmosphäre bei gleicher Temperatur gleichgesetzt werden. Wenn nun die Probeluft aus diesem Bereich durch einen kälteren Schlauch gesaugt wird, ist zu erwarten, dass an der Schlauchwand Wasserdampf kondensiert. Dies würde zu einer Verschleppung des Signals sowie zu einer Fraktionierung führen, was unter allen Umständen zu verhindern ist.

Deswegen wurde der zweite Schlauch in die Apparatur integriert. Mit ihm soll bei Lufttemperaturen unterhalb des Jahresmittels ein gewisser Anteil an wasserfreiem Gas während der Probenahme in den Boden gepumpt werden, so dass die entnommene Probe ein Gemisch aus gesättigter und wasserfreier Luft und somit untersättigt ist. Durch diese Untersättigung soll gewährleistet werden, dass eine Abkühlung der Probenluft auf die Umgebungstemperatur keine Kondensation zur Folge haben kann. Dafür sollte die Pumprate q_1 , mit der trockene Luft beigemischt wird, gemäß Ungleichung (7.1) in Abhängigkeit von den Dampfdrücken p im Boden und in der Umgebungsluft, an die Saugrate q_2 angepasst werden. Denkbar wäre auch, die fraglichen Temperaturen zu messen, und die beiden Pumpraten dann erst vor Ort unmittelbar vor der Probenahme festzulegen.

$$q_{1} \ge \frac{p_{Boden}(T) - p_{Luft}(T)}{p_{Boden}(T)} * q_{2}$$
(7.1)

Obwohl die Lanze mit einer Spitze versehen wurde, empfiehlt es sich, das Loch im Boden beispielsweise mit einem Bohrstock nach Pürckhauer vorzubohren. So verhindert man eine übermäßige Verdichtung des Bodens beim Einbringen der Lanze und damit signifikant veränderte Strömungsbedingungen für die anzusaugende Bodenluft. Außerdem schafft man so auch die Möglichkeit, mit einem entsprechend klein dimensionierten Messgerät die Temperatur in der Tiefe des Interesses zu messen. Dieser Wert kann zwar ab einer gewissen Tiefe über das Jahresmittel der Lufttemperatur grob abgeschätzt werden (s.o.), wenn man allerdings bei der Umrechnung der Isotopenwerte von der gasförmigen in die flüssige Phase den Fehler kleiner als die Standardabweichung des Messgerätes (hier: Picarro G1102-i) halten will, sollte die Temperatur möglichst mit einer Genauigkeit von ΔT <0,1K bestimmt werden. Falls diese Apparatur für die Ermittlung der Grundwasserneubildung genutzt werden soll, könnte bei der gleichen Gelegenheit auch noch mit einer passenden Sonde die Bodenfeuchte bestimmt werden.

Ähnlich wie die im Rahmen dieser Arbeit angewendete Methode kann die Hohllanze auch zur Erstellung von Isotopenprofilen genutzt werden. Noch interessanter könnte damit allerdings die Beobachtung von zeitlichen Veränderungen im Boden sein. Durch den schlanken Aufbau der ganzen Anordnung kann der Eingriff in die hydraulischen Bedingungen des untersuchten Systems auf ein Minimum reduziert werden, so dass eine Stelle theoretisch auch mehrmals beprobt werden kann, wenn zum Beispiel Jahresgänge oder Eventdurchgänge beobachtet werden sollen. Und sogar ein kontinuierlicher Einsatz ist denkbar, wenn das Messgerät mit ins Gelände genommen werden kann. Dass die bereits vorbereitete Hohllanze im Rahmen dieser Arbeit nicht eingesetzt wurde, lag zum einen an den noch nicht zufrieden stellend gelösten Fragen bezüglich der Probenaufbewahrung sowie der noch nicht in einem Experiment zweifelsfrei bestätigten Anpassungszeit.

7.2 Abschätzung der isotopischen Anpassungszeit

Im Folgenden soll eine Abschätzung unternommen werden, wie lange es dauern würde, bis sich zwischen der Gas- und der Flüssigphase in einem Boden während eines Eventwasserdurchgangs isotopisch ein neues Gleichgewicht eingestellt hat, und welche Konsequenzen sich daraus für die Beprobung der Luft eines isotopisch heterogenen Bodens mittels einer Hohllanze ergeben.

Für den zeitlichen Verlauf der isotopischen Anpassung zweier Wasserreservoire bei einem Austausch über die Dampfphase (Abb. 48) hat Criss (1999) die empirische Gleichung 7.2 veröffentlicht.



$$\frac{R(t) - R_{\infty}}{R_i - R_{\infty}} = e^{-k't}$$
(7.2)

Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf der Isotopenwerte bei Anpassung unterschiedlicher Wässer (INGRAHAM & CRISS 1993)

Der zeitliche Verlauf entspricht demzufolge einer exponentiellen Abnahme. Die Größe R steht dabei für das Verhältnis aus den zu betrachtenden Isotopen eines Elements (vgl. Formel 2.3), und die Subskripte stehen für "initial" (i) und "final" (∞). Außerdem besteht demnach der Zusammenhang

$$k' = k * \left(\frac{A_s}{V_w}\right) * p , \qquad (7.3)$$

wobei experimentell ein Wert von k=0,0086 cm/(torr*Tag) ermittelt wurde. Um diesen Ansatz verwenden zu können, werden also noch Angaben zur spezifischen Austauschfläche A_s , dem isotopisch anzupassenden Wasservolumen V_W sowie dem Dampfdruck p benötigt.

Wir nehmen nun einmal an, dass wir es hier mit dem zuvor im Rahmen dieser Arbeit beprobten Schluff aus dem Kaiserstuhl zu tun haben, welcher eine Porosität von n=40% und einen Wassergehalt von θ =20% hatte. Für diese Kombination lässt sich für die spezifische Austauschfläche in Abbildung 49 ein Wert von A_s=1000cm⁻¹ ablesen.*



Abbildung 49: Größe der spezifischen Phasengrenzfläche verschiedener Substrate in Abhängigkeit der Feuchte (COSTANZA-ROBINSON & BRUSSEAU 2000)

Betrachten wir also als nächstes den relevanten Dampfdruck in den Poren unseres Bodens. Dafür berechnet man zunächst mit der Magnus-Formel (FOKEN 2006)

^{*} Streng genommen ist in der Quelle zwar von "silt loam" (schluffiger Lehm) die Rede, was eventuell auf den exakten Wert, nicht jedoch qualitativ auf den hier aufgezeigten Weg Einfluss hat.

$$p_0 = 6,112 * e^{\frac{17,62*T}{243,12+T}}$$
(7.4)

den Dampfdruck, der über einer ebenen Wasserfläche herrschen würde. Der Einfachheit halber nehmen wir hier als Bodentemperatur das Jahresmittel der Lufttemperatur von ca. T_a =10,6 $^{\circ}$ an und erhalten so einen Wert von

p₀=12,51hPa.

Da wir es in unserem Boden allerdings nicht mit ebenen Wasserflächen zu tun haben, würden wir als nächstes die Kelvin-Gleichung (MUÑOZ-CARPENA et al. 2005) bemühen, welche uns eine Aussage über die Verminderung des Gesamtdampfdruckes in Abhängigkeit des herrschenden Matrixpotentials liefern kann (Abb. 50).



Abbildung 50: Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Matrixpotential gemäß nebenstehender Kelvin-Gleichung bei 25℃

Da wir allerdings nur einen Wert für die Feuchte, nicht jedoch für das in der Gleichung vorkommende Potential haben, wenden wir vorher noch die Formel von Van Genuchten (1980) (Formeln 2.25 & 2.26) an, welche den nötigen Zusammenhang herstellt. Mit Parametern n=1,8334 und α =0,00825 für Schluff (vgl. Kapitel 5.4.1) lässt sich so ein Matrixpotential von

<u>Ψ=332cm</u>

errechnen. Dieses setzen wir nun zusammen mit den Werten für die Gaskonstante R=8,31451J/(mol*K), der für den Standort angenommenen Bodentemperatur T=283,75K sowie der Molmasse für Wasser von M_W =0,018kg/mol in die Kelvin-Gleichung ein und erhalten so einen verminderten Dampfdruck von

p/p₀=99,75%.

Diesen Wert kombiniert man nun mit dem vorher errechneten Dampfdruck p_0 , rechnet ihn passend für die Criss-Gleichung (6.3) in die Einheit Torr um (1Torr = 133,322368 Pa) und erhält so als relevanten Dampfdruck für das von uns betrachtete Bodenelement

<u>p=9,36torr.</u>

Da sich die von Criss (1999) ermittelten Zusammenhänge auf Versuche beziehen, in denen die Flüssigphase beprobt wurde, wir jedoch die isotopische Anpassung des Wasserdampfes betrachten wollen, muss dieser für den Parameter V_W noch in ein Äquivalentvolumen umgerechnet werden. Gesucht wird also das Volumen, das der Wasserdampf einnähme, wenn man ihn vollständig kondensierte.

Das Volumen des dampfgefüllten Raumes lässt sich als Differenz aus Porosität n (nicht zu verwechseln mit dem Van-Genuchten-Parameter!) und der Sättigung θ nach der Formel

$$V_{V} = (n - \theta) * V_{Boden}$$
(7.6)

berechnen. Außerdem ist für die absolute Feuchte die Beziehung

$$\rho_{V} = \frac{0.21667 * p}{T} \tag{7.7}$$

gegeben (FOKEN 2006). Kombiniert man diese beiden Ansätze, so erhält man für das Äquivalentvolumen

$$V_{W} = \frac{m_{V}}{\rho_{W}} = \frac{\rho_{V} * V_{V}}{\rho_{W}} = \frac{0.21667 * p * (n - \theta) * V_{Boden}}{T * \rho_{W}}.$$
 (7.8)

Der Dampfdruck p ist hier wieder in der SI-Einheit Pascal anzugeben. Bezogen auf ein betrachtetes Bodenvolumen von 1cm³ erhalten wir so

V_W=1,91*10⁻⁴cm³.

Setzt man diese Werte nun in die Gleichungen 7.2 und 7.3 ein, so ist für die isotopische Anpassung ein zeitlicher Verlauf gemäß Abbildung 51 zu erwarten.



Abbildung 51: Erwarteter zeitlicher Verlauf der isotopischen Anpassung in einem Boden

Benutzt man außerdem den Zusammenhang

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k'},\tag{7.9}$$

so erhält man für die "Halbwertzeit" einen Wert von

$$t_{1/2} = 1,52 \times 10^{-2} s.$$

Analog dazu lässt sich beispielsweise auch die Zeit ermitteln, die vergeht, bis sich die Dampfphase bis auf 1% der ursprünglichen Abweichung an den "richtigen" Wert angenähert hat. Sie beträgt demnach

$t_{1\%} = 1,01*10^{-1}s$.

Wie erwähnt beziehen sich die hier angewendeten Gleichungen auf Versuche, in denen der zeitliche Verlauf des Isotopenwertes in der flüssigen Phase betrachtet wurde. Trotzdem erscheint die Anwendung aus mehreren Gründen als zulässig. Zum einen geschieht die Anpassung der Dampfphase in dem von uns betrachteten Szenario über die gleiche Phasengrenzfläche hinweg. Da sich in den Criss-Versuchen sogar zwei Flüssigreservoire miteinander über die Gasphase ausgetauscht haben und demzufolge auch zwei Grenzflächen beteiligt waren, könnte es sogar sein, dass die hier ermittelten Werte für die Anpassungszeit als obere Grenze anzusehen sind. Andererseits könnten die unterschiedlichen Molekülgeschwindigkeiten und demzufolge auch eventuell die unterschiedlichen Anpassungsgeschwindigkeiten innerhalb der beiden Phasen ein Argument gegen den Gebrauch von Formel 7.2 sein. Hier ist

allerdings anzunehmen, dass die Diffusion innerhalb der Gasphase aufgrund der höheren Molekülgeschwindigkeiten schneller vonstatten geht. Aus dieser Annahme ergibt sich ebenfalls, dass die ermittelten Zeiten eventuell als obere Grenze anzusehen sind.

Unter der – willkürlichen – Annahme, dass der Durchgang des "Eventwassers" eine Amplitude von 70‰ (vgl. ZWILLING 2009) und das Messgerät eine Genauigkeit von 0,6‰ (Erfahrungswert beim Picarro G1102-i für Deuterium) hat, ergibt sich also für die Zeit bis zum Erreichen der einfachen Standardabweichung des neuen Plateaus eine Wert von

$t_{1\sigma} = 1.04 \times 10^{-1} s$.

In dem hier angenommenen Szenario wird nun eine effektive Saugrate bezüglich der Bodenluft von 15ml/min angenommen. (vgl. Gleichung 6.1) Dieser Wert ist bewusst kleiner angesetzt als die Saugrate des Picarro G1102-i von ca. q_{out}=20ml/min (Herstellerangabe), wie bereits im Abschnitt 7.1 erklärt wurde. Mit diesen Werten kann unter Berücksichtigung von Porosität und Sättigung das repräsentative Elementarvolumen (REV) gemäß der Formel

$$REV = \frac{q^*t}{n-\theta} \tag{7.10}$$

errechnet werden. Dies ist das Bodenvolumen, innerhalb dessen sich die Bodenluft während des Durchströmens bis auf einen nicht mehr messbaren Fehler (< 1 σ) an die flüssige Phase isotopisch anpasst. Mit unseren Eingangsgrößen ergibt sich dafür ein Wert von

<u>REV=1,30*10⁻¹ml</u>.

Daraus lassen sich nun verschiedene Schlüsse ziehen. Zunächst einmal bedeutet dieser Wert, dass das REV mehrere Größenordnungen unter dem Volumen der Lanzenspitze in ihrer jetzigen Ausfertigung liegt. Die Probenahme erfolgt dabei durch mehrere Dutzend Löcher, welche sich auf eine vertikale Erstreckung von ca. 4 cm verteilen. Dass so viele Löcher gebohrt wurden, liegt an unserer Sorge, dass beim Einführen der Hohllanze in den Boden einige Öffnungen verstopft werden könnten. Es bleibt also zu hoffen, dass der zu beprobende Boden isotopisch gesehen ausreichend homogen ist, so dass nicht relevant ist, durch welches Loch nun genau die Luft angesaugt wird.

Andererseits beinhaltet dieser kleine Wert des REVs auch die Chance, mit der angedachten Probenahmetechnik räumlich sehr hoch aufgelöste Profile zu erstellen. Es wäre jedoch zu bedenken, ob es bei einer großen isotopischen Heterogenität nicht sinnvoll sein könnte, einen Teil der gebohrten Löcher in unserer Hohllanze – zumindest vorübergehend – wieder zu verschließen, um die vertikale Zuordnung der erhaltenen Messergebnisse zu verbessern.

Des Weiteren könnte es nötig sein, zwischen den beiden Kammern innerhalb der Lanze eine Verbindung zu schaffen, um gleich mehrere Effekte verhindern. Zum einen könnte sich die beigemischte trockene Luft sonst beim Kontakt mit dem Boden signifikant aufsättigen. Dies würde die Mischungsrechnung mit einem "Störsignal" nötig machen, falls noch kein isotopisches Gleichgewicht erreicht wurde. Außerdem macht jede Aufsättigung die Abschätzung bezüglich der zuzugebenden Trockenluft (s. Ungleichung 7.1) hinfällig. Und nicht zuletzt könnte durch die Verdunstung von Bodenwasser eine nicht ausreichend genau quantifizierbare Temperaturabnahme infolge von Verdunstungskälte erfolgen (CAPPA et al. 2003), welche eine exakte Umrechnung der Isotopensignaturen von Bodenwasserdampf in die entsprechenden Werte für Bodenwasser unmöglich macht.

Bezüglich der zeitlichen Auflösung von Vorgängen im Boden, welche mit dieser Technik ebenfalls abgebildet werden können, ist die untere Grenze durch die Länge des Schlauches gegeben, durch den die Bodenluft in das dann angeschlossene Messgerät transportiert wird. Dieser wirkt nämlich auf der hier diskutierten Zeitskala als Tiefpassfilter, welcher mit zunehmender Länge eine immer größer werdende Verschleppung und vor allem Glättung des Isotopensignals durch Dispersion infolge der parabolischen Geschwindigkeitsverteilung im Schlauch bewirkt. Zur Abschätzung der Verschleppung sind genaue Kenntnisse von Schlauchgeometrie und Saugrate – und damit der Verweilzeit der Luft im Schlauch – unerlässlich. Diesbezüglich wäre auch ein Vorversuch mit dem im Gelände zu benutzenden Setup ratsam. Allerdings scheinen sehr kurze Ereignisse wie z.B. der Durchgang von einzelnen so genannten Rivulets mit dieser Methode weiterhin nicht beobachtbar zu sein.

Des Weiteren galt bei den hier gemachten Berechnungen die Annahme einer ausreichend großen flüssigen Phase, welche durch den Austausch mit der Gasphase isotopisch nicht signifikant verändert wird. Diese Annahme gilt natürlich nicht unbegrenzt. So ist beispielsweise bei extrem geringen Bodenfeuchten und damit ungünstigen Mengenverhältnissen zwischen den beiden Phasen sehr wohl eine unmittelbare isotopische Veränderung im Bereich der Probenahmestelle zu erwarten. Diese ist jedoch nach Bestimmung von Bodenfeuchte und Porosität über eine Mischungsrechnung abschätzbar.

Falls die hier vorgestellte Methode ohne Unterbrechung über einen längeren Zeitraum am selben Ort eingesetzt werden soll, ist ein weiterer Punkt zu beachten. Die Kombination aus permanentem Luftstrom und dem dabei ständig stattfindenden isotopischen Austausch mit der flüssigen Phase könnte bei kleinräumigen Inhomogenitäten eine Verlagerung der Bodenwassers in Strömungsrichtung der Bodenluft – und damit in Richtung der Beprobungsstelle – suggerieren. Diese scheinbare Verlagerungsgeschwindigkeit wird aufgrund der Strömungskonvergenz im Bereich der Probenahme potentiell am größten sein. Tatsächlich hat sich jedoch nicht das Bodenwasser bewegt, sondern durch den Austausch mit einer ständig erneuerten Gasphase hat sich lediglich sein Isotopensignal in Strömungsrichtung verschoben (Abb. 52).



Abbildung 52: Scheinbarer Wasserfluss hervorgerufen durch die Anpassung an eine bewegte Dampfphase

In Abhängigkeit von der isotopischen Heterogenität des Bodens ist also eine Abschätzung darüber zu machen, ab wann dieser Eingriff zu einer signifikanten Veränderung des abzubildenden Bodenwassers – besonders im relevanten Bereich der Beprobungsstelle – führen würde.

7.3 (Gedanken-)Experimentelle Methode zur Bestimmung der isotopischen Anpassungszeit

Es wurde bereits versucht, die im vorangegangenen Abschnitt abgeschätzte Anpassungszeit in porösen Medien experimentell zu bestimmen. Dazu hat ZWILLING (2009) in ihrer Diplomarbeit den Ansatz eines Säulenversuches gewählt, in welchem sie abwechselnd mit unterschiedlich schweren Wässern beregnete, unter ungesättigten Bedingungen die Gasphase während der Durchgänge kontinuierlich beprobte und die flüssige Phase durch Zugabe von NaCI markierte und damit über die Leitfähigkeit unterscheidbar machte. Dies geschah mit der Zielsetzung, aus den Zeitversätzen zwischen den Durchgängen in der flüssigen und der gasförmigen Phase die isotopische Anpassungszeit zu bestimmen. Diese Durchgänge sowie die Versätze waren auch zweifelsfrei zu erkennen. Letztere waren jedoch vermutlich das Resultat aus einer Kombination von Prozessen und setzten sich zusammen aus den Zeiten, welche für die isotopische Anpassung der Gasphase, den Transport (noch unter Kontakt mit der flüssigen Phase) innerhalb der Säule sowie dem Transport (ohne Kontakt mit einer flüssigen Phase) in einem Schlauch zum Messgerät benötigt wurden. In der Regel betrug dieser Versatz mehrere 10er Minuten. Damit war allerdings auf der hier abgeschätzten Zeitskala (<1s) eine Aussage über die Zeit, welche allein für die isotopische Anpassung benötigt wurde, leider nicht möglich. Weitere Details zu den Versuchen sowie den Ergebnissen sind ZWILLING (2009) zu entnehmen.

Eine weitere, zunächst in Betracht gezogene Möglichkeit zur Bestimmung der fraglichen Anpassungszeit ist der von uns so genannte "Sandkasten". Hier werden im Unterschied zum durchgeführten Säulenversuch die Wässer und Dämpfe unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung nicht kontinuierlich über die Zeit immer am selben Ort beprobt, sondern vielmehr sollte der beobachtete isotopische Durchgang von einem zeitlichen in ein räumliches Phänomen umgewandelt werden.

Dazu stelle man sich ein Aquarium vor, welches in der Mitte vertikal durch eine Membran aus GoreTex[®] oder einem vergleichbaren Material unterteilt ist. Diese Membran ist für Wasser in der flüssigen Phase im Gegensatz zur gasförmigen Phase undurchlässig. Die so entstandenen Hälften sollen dann mit einem porösen Material (z.B. Sand) gefüllt und anschließend mit identischen Regenraten, jedoch isotopisch unterschiedlichen Wässern so beregnet werden, dass sich ein konstanter ungesättigter Fluss einstellt. Um Aufsättigung zu vermeiden, muss dafür am Boden des Aquariums natürlich ein Abfluss inklusive einer angemessenen Saugspannung geschaffen werden. Abbildung 53 zeigt eine schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

Der Versuchsaufbau könnte dann so aussehen, dass durch den Einbau eines breiten "Fensters" aus Gummi o.ä. an der Vorderseite (hier nicht eingezeichnet) die Möglichkeit geschaffen wird, mittels einer gasdichten Nadel ein horizontales Profil der Dampfphase zu beproben. Dieses Profil sollte sich ausreichend weit und möglichst hoch aufgelöst von der einen Hälfte des Aquariums über die Membran hinweg bis in die andere Hälfte erstrecken. Die Beprobung muss dabei in ausreichendem Abstand von der Oberkante des Bodens durchgeführt werden, um Randeffekte soweit wie möglich zu vermeiden. Außerdem sollte sie sehr vorsichtig durchgeführt werden, weil eine zu schnelle Entnahme der Porenluft einen signifikanten Eingriff in die Fließbedingungen des betrachteten Systems darstellen wird. Darüber hinaus ist zwingend darauf zu achten, dass lediglich die Dampfphase und kein flüssiges Wasser beprobt wird.



Abbildung 53: Schematischer Versuchsaufbau. Erklärungen im Text

Durch die kontinuierliche Beregnung sind nun nicht nur hydraulisch sondern auch isotopisch gesehen stationäre Bedingungen gewährleistet, da der ständige Wassernachschub eine Änderung der Isotopensignatur nach den Gesetzen der Rayleigh-Fraktionierung ausschließt. Während in der flüssigen Phase ein perfektes Rechteckprofil anzunehmen ist, wird jedoch für die Gasphase aufgrund des möglichen (und hier vorausgesetzten) Austauschs durch die Membran hindurch eine Glättung des Signals in diesem Bereich erwartet (Abb. 54).*

Aus dem sich so einstellenden Gradienten kann nun ein Isotopenfluss bestimmt werden. Dafür müssen die entsprechenden Diffusionskoeffizienten für die einzelnen Isotopomere (Knudsen-Diffusion in einem porösen Medium, Diffusion durch die Membran) berücksichtigt werden. Aus den postulierten stationären Bedingungen folgt, dass ein Teil der Phasengrenzflächen in beiden Hälften der Versuchsanordnung am isotopischen Austausch beteiligt sein muss, um diesen Fluss aufrecht zu halten. Eine Nicht-Beteiligung würde ein Abklingen der Flüsse und folglich nicht-stationäre Bedingungen bedeuten. Dieser beteiligte Anteil wiederum ist direkt proportional zur Größe der schraffierten Fläche in Abbildung 54. Darüber hinaus ist das Verhältnis aus austauschrelevanter Grenzfläche und Gesamtgrenzfläche gegeben durch das Verhältnis aus schraffierter und gefärbter Fläche.

^{*} Bedingt durch den Austausch der beiden Flüssigreservoire über die Gasphase gilt die Annahme eines Rechteckprofils natürlich in Abhängigkeit von Sättigung und Fließrate nur für eine begrenzt lange Fließstrecke, aber für das "Aquarium" unserer Vorstellung ist sie hoffentlich legitim.


Abbildung 54: Schematische Darstellung der erwarteten Isotopenprofile. Erläuterungen im Text

Es lassen sich also Beziehungen aufstellen, welche die Flüsse einmal in Form des Phasenüberganges sowie in Form von Diffusionen Gleichsetzen. Der Fluss über die Phasengrenze ist dabei als Funktion der von CRISS (1999) eingeführten Größe k auszudrücken

$$q_{Phasengrenze} = f(k) * \frac{A_{schraffiert}}{A_{gefärbt}} = -D_{Knudsen} * \frac{\partial c}{\partial x}, \qquad (7.11)$$

oder auch, falls die Membran eine signifikante "Stufe" im Isotopenprofil bewirkt,

$$q_{Phasengrenze} = f(k) * \frac{A_{schraffiert}}{A_{gefärbt}} = -D_{Membran} * \Delta c .$$
(7.12)

Im zweiten Fall kann auf die Bestimmung der Diffusion innerhalb des Sandes verzichtet werden, da die verschiedenen Flüsse (Phasenübergang, Diffusion im Sand, Diffusion durch die Membran) auf einander folgen und bedingt durch die stationären Bedingungen alle gleich groß sein müssen. Es genügt also, jeweils zwei der Flüsse gleich zu setzen und die gewählte Gleichung anschließend nach dem gesuchten Phasenübergangsparameter k umzustellen und zu lösen. Es wird erwartet, dass von den hier vorgestellten Gleichungen (7.11 & 7.12) beide zur Anwendung kommen können. So zeigte sich bereits bei der Diplomarbeit von ZWILLING (2009), dass eine GoreTex-Membran dem Wasserdampf einen signifikant höheren Widerstand entgegensetzt als der "normalen" Luft. Dies war daran zu sehen, dass vor einer Membran, durch die gesättigte Luft gesaugt wurde, umgehend Kondensation auftrat. Da zu dem hier diskutierten Versuch allerdings noch keinerlei experimentelle Daten existieren, sind sämtliche hier gemachte Annahmen hypothetisch.

Der hier diskutierte Versuch lässt sich bei verschiedenen Beregnungsraten – und damit verschiedenen Austauschflächen und Sättigungsgraden – und Temperaturen wiederholen, um eine systematische Abhängigkeit von k angeben zu können. Eventuell ist es sogar notwendig, das ganze Experiment bei sehr niedrigen Temperaturen und sehr hohen Sättigungsgraden ablaufen zu lassen. Bei dieser Kombination ist nämlich durch den niedrigen Dampfdruck, der relativ kleinen potentiellen Austauschfläche und dem sehr beengten Luftraum, der für Knudsen-Diffusion noch zu Verfügung steht, der steilste Gradient im Isotopenprofil bzw. der markanteste Unterschied zwischen der schraffierten und der gefärbten Fläche (Abb. 54) zu erwarten.

Allerdings ist dann nicht mehr garantiert, dass der luftgefüllte Porenraum ausreichend durchgängig ist. Und auch die Probenahme könnte unter diesen Umständen massiv erschwert sein, da ja kein flüssiges Wasser sondern nur Dampf mit der Spritze angesaugt werden darf. Anschließend wäre ein Vergleich des ermittelten Parameters k mit dem von CRISS (1999) veröffentlichten Wert interessant. Die Abschätzung der Anpassungszeit in Bezug auf die zuvor diskutierte Probenahmetechnik würde dann analog zum Abschnitt 7.2 erfolgen.

Die Genauigkeit, mit der sich ein Wert für kangeben lässt, hängt also offensichtlich von verschiedenen Parametern ab. Dabei sollten die Porosität und wohl auch noch die Sättigung relativ einfach und hinreichend genau zu bestimmen sein. Schwieriger erscheint die Abschätzung der Phasengrenzfläche, welche in Abhängigkeit von Substrat und Wassergehalt über mehrere Größenordnungen variieren kann (COSTANZA-ROBINSON & BRUSSEAU 2000). Und auch der bislang unbekannte Diffusionskoeffizient der Membran sollte unbedingt in einem geeigneten Vorversuch ermittelt werden.

8 Fazit & Ausblick

Die hier vorliegende Arbeit hat gezeigt, dass der Ansatz der indirekten Ermittlung von Isotopendaten von Wasser über den "Umweg" der Dampfphase mithilfe der Laserabsorptionsspektroskopie sehr viel versprechend ist. Die Zeitersparnis mit dieser Methode ist bereits immens. Die Erstellung eines Isotopenprofils in der hier erfolgten Größenordnung und räumlichen Auflösung mittels Bodenwasserextraktion und Massenspektrometrie hätte mindestens einige Wochen gedauert hätte (WEST et al. 2006). Hier war es hingegen möglich, die gewünschten Informationen mit dieser indirekten Methode für ein Profil von 91 Proben innerhalb von nur zwei Tagen zu erhalten. Es ist also gelungen, auf dem Weg zu einer schnelleren Methode der Isotopenbestimmung einen gewaltigen Schritt voran zu kommen.

Die Genauigkeit hingegen war bis jetzt noch nicht ganz zufrieden stellend. Sie ließe sich aber wahrscheinlich durch den Einsatz von diffusionsdichteren Probecontainern noch weiter erhöhen. Davon wurde hier jedoch zunächst abgesehen, da die Veröffentlichung von WASSENAAR et al. (2008) Grund zu der Annahme gab, dass die hier eingesetzten Gefrierbeutel unseren Ansprüchen an die Genauigkeit genügen würden. Diese ließe sich eventuell auch noch durch eine geschicktere Wahl des Zeitpunktes des Messung erhöhen, welche nicht zu spät nach der Probenahme erfolgen sollte. Andernfalls könnten Effekte wie Kondensation innerhalb des Beutels oder Diffusion durch die Beutelwand wie im vorliegenden Fall zu Fraktionierung und damit Verfälschung der gemessenen Isotopenwerte führen. Erstgenannter Effekt wäre beispielsweise bei ausgeprägten Temperaturtagesgängen während der Lagerung im Labor vorstellbar. Aus diesen Gründen scheint es also ratsam zu sein, die Messung möglichst schnell durchzuführen.

Allerdings existiert auch eine Mindestzeit, welche nicht unterschritten werden sollte, da sich die Probe nach dem Transport ins Labor erst an die Umgebungstemperatur anpassen muss. Außerdem ist während der Aufsättigung der zuzugebenden trockenen Luft eine signifikante Temperaturabnahme infolge von Verdunstungskälte anzunehmen (CAPPA et al. 2003). Die Tatsache, dass eine solche Abkühlung nicht beobachtet werden konnte, heißt nicht, dass sie nicht stattgefunden hat. Deswegen müsste ein Weg gefunden werden, diese Abnahme zu quantifizieren. Alternativ könnte auch einfach mit der Messung gewartet werden, bis sich die Probe wieder ausreichend an die Labortemperatur angepasst hat.

Des Weiteren wurde bei der Auswertung der gemessenen Werte davon ausgegangen, dass vor der Messung ein vollständiger Austausch zwischen dem beprobten Dampf und dem gesamten in der Probe enthaltenen Wasser stattgefunden hatte. Deswegen

Fazit & Ausblick

wurde auch aufgrund der dann anzunehmenden günstigen Mengenverhältnisse von Bodenwasser zu Dampf eine signifikante Rayleighfraktionierung (Formel 2.22) ausgeschlossen. Diese Annahme könnte jedoch unter Umständen bei solchen Substraten unzulässig sein, in denen die Diffusion von Wasser und Luft stark herabgesetzt ist. Als Beispiel wäre hier der Ton zu nennen. Hier besteht die Gefahr, dass sich bis zu einer schnell durchgeführten Messung die Containerluft – und damit der beprobte Dampf – nur mit dem Bodenwasser der äußersten Schicht austauschen konnte. Daraus wiederum ergäbe sich eine Verschlechterung des erwähnten Verhältnisses, da ja nur ein kleiner Teil des Bodenwassers am Austausch beteiligt war. Die Konsequenz wäre ein eventuell nicht zu vernachlässigender Mengeneffekt. Um also von einer homogenen Isotopensignatur des Wassers innerhalb der Bodenprobe und damit einer realistischen Abbildung durch den darüber befindlichen Dampf ausgehen zu können, ist auch aus diesem Grund von einer sofortigen Messung abzuraten.

Da es sich bei den hier genommenen Proben um poröse Medien handelt, hätte streng genommen auch noch die Kelvingleichung (Formel 7.5) bei der Auswertung der Messdaten angewendet werden müssen. In der Literatur findet sich jedoch kein Hinweis darauf, dass sich die damit beschriebene Dampfdruckverminderung eventuell fraktionierend verhält. Daher muss angenommen werden, das die Partialdrücke der einzelnen Isotopomere jeweils um den gleichen relativen Anteil reduziert werden. Dies hat folglich nur Auswirkungen auf den Gesamtdampfdruck p. Da der absolute Wert von p jedoch nicht für die Auswertung verwendet wurde, wurde von der Anwendung der Kelvingleichung abgesehen. Außerdem wäre der dadurch entstandene Fehler bei der Bestimmung von p nicht signifikant gewesen, denn für die vorstellbare Mischungsrechnung hätten die Saugrate des Messgerätes, der Anteil dieser Saugrate, der durch die Kapillare kommt, sowie der Wassergehalt des Stickstoffs wesentlich genauer bekannt sein müssen.

Wie erwähnt wurde im Rahmen dieser Arbeit auf den Gebrauch von "professionellen" Probenahmegefäßen verzichtet. Dabei war neben der Annahme, dass die Gefrierbeutel qualitativ unseren Ansprüchen genügen würden, ein weiterer Grund ihr Preis. Dieser ist mit weniger als 0,15€/Stück im Vergleich schlichtweg unschlagbar. Und so lange nicht bewiesen war, dass der gewählte Weg zielführend sein würde, machte es sich im wörtlichen Sinne "bezahlt", auf dieses Produkt zurückzugreifen. Falls jedoch mit Probenahme im Gelände und Messung im Labor weiterhin der hier gewählte Weg gewählt werden soll, sollte der Einsatz von geeigneteren Probencontainern angestrebt werden. Diese sollten im Optimalfall mehrfach verwendbar, diffusionsdicht sowie kostengünstig sein.

Damit eröffneten sich dann auch weitere Möglichkeiten bezüglichen der räumlichen und zeitlichen Durchführung von Probenahmekampagnen. Während es im Rahmen der hier durchgeführten Arbeit ratsam erschien, spätestens zwei Tage nach der Probenahme die Messung vorzunehmen, wären mit diffusionsdichten Containern auch Kampagnen denkbar, bei denen (beispielsweise im Ausland) für längere Zeit keine Messmöglichkeit besteht. Außerdem wäre ein Trend hin zu kleineren und robusteren Messgeräten zu begrüßen. Dies wäre dann im Hinblick auf eventuelle Geländeeinsätze von Vorteil, denn neben dem Verzicht auf jegliche Probecontainer und die damit verbundenen Unsicherheiten wären dann auch In-Situ-Messungen leichter durchzuführen.

Wie in Abbildung 15 zu sehen war, ist der Picarro G1102-i außerdem technisch bereits in der Lage, neben den D/H- und ¹⁸O/¹⁶O-Verhältnissen auch die ¹⁷O-Konzentration zu messen. Dies ist ein weiterer Vorteil gegenüber der Massenspektrometrie. Diese bedient sich bei der Bestimmung von δ^{18} O in der Regel der Equilibrierung mit CO₂, wodurch das ebenfalls erzeugte ¹⁷O-Signal von dem wesentlich stärkeren ¹³C-Signal "maskiert" wird (BARKAN & LUZ 2005). Bisher ging man immer davon aus, dass sich ¹⁷O streng proportional zu ¹⁸O verhält (HOEFS 2009) und somit keine zusätzlichen Informationen liefern kann. In den letzten Jahren haben ANGERT et al. (2004) sowie BARKAN & LUZ (2007) jedoch zeigen können, dass es feine Unterschiede in den Verhältnissen dieser beiden Isotope gibt. Diese Unterschiede scheinen nur minimal temperatur- und hauptsächlich diffusionsabhängig zu sein. Daraus ergibt sich eventuell irgendwann die Möglichkeit, ¹⁷O in Kombination mit der Laserabsorptionsspektroskopie als Tracer für die Unterscheidung zwischen kinetischen und "gleichgewichteten" Bedingungen bei Phasenübergängen zu etablieren. Da dies zu einem verbesserten Prozessverständnis betragen würde, wäre auch vor diesem Hintergrund eine weitere Verbreitung und Verbesserung dieser Messtechnik zu begrüßen.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die hier eingesetzte Methode bereits in dieser Form das Potential hat, wichtige Aussagen innerhalb von relativ kurzer Zeit zu ermöglichen. So war es selbst mit den diffusionstechnisch suboptimalen Gefrierbeuteln möglich, relativ schnell die Grundwasserneubildung eines Standortes zu bestimmen – einen Parameter also, der immer noch schwer direkt zu bestimmen ist. Damit der hier eingeschlagene Weg dazu beitragen kann, den weiter steigenden Bedarf an Daten zu decken, ist zu hoffen, dass die dafür nötige Technik in Zukunft noch erschwinglicher wird und folglich breitere Anwendung finden kann. Sollte in Zukunft auch eine In-Situ-Messung möglich sein, so könnte sich die benötigte Zeit für die Erstellung eines Isotopenprofils noch einmal deutlich verringern.

Das größte Problem bei der Modellierung bestand darin, dass das Modell bei der Simulation von Bodenwasserentnahme durch Pflanzen und Verdunstung Rundungsfehler produzierte, welche größer waren als die tatsächlichen Variationen von Isotopensignaturen. Diese natürlichen Variationen werden ja gerade deswegen in einer speziellen Schreibweise angegeben, weil sie in der Natur so gering sind. Dennoch konnte die Hauptaussage bezüglich der Grundwasserneubildung bestätigt werden.

Danksagung

Bei der Anfertigung dieser Diplomarbeit habe ich auf vielfältige Weise Unterstützung von einer ganzen Reihe von Leuten erfahren. Insbesondere zu Dank verpflichtet bin ich

- meinen Arbeitgebern während der Zeit des Studiums, besonders den Herren Georg Scherer von der Firma Scherer und Philippe Kappler von der Firma MICRONAS, die es mir ermöglichten, meine Arbeitszeit jederzeit so flexibel zu gestalten, dass ich Arbeit und Studium gleichzeitig bewältigen konnte,
- Deborah Zwilling für unzählige fruchtbare Diskussionen und die große Hilfe "in den letzten Zügen",
- den Herren Prof. Dr. Markus Weiler und Dr. Christoph Külls, die mich immer wieder gefordert und gefördert haben,
- Barbara Herbstritt für die Hilfe im Labor und weitere Tipps, Denkanstöße und allgemeine Unterstützung,
- Deborah Zwilling, Dr. Christoph Külls, Pablo Davila, Christian von Sperber und Leonard Stöckl für die Hilfe bei der Geländearbeit,
- Emil Blattmann für den Bau der Lanze und dafür, dass er in technischen Fragen immer eine große Hilfe war,
- Dr. Werner Weinzierl für das Überlassen seines Grundstückes für die Probenahme,
- dem Institut für Bodenkunde, insbesondere Prof. Dr. Ernst Hildebrand und Dr. Helmer Schack-Kirchner, für das Überlassen von Material und Maschinen sowie wertvollen Ratschlägen für den Geländeeinsatz,
- meinen Kommilitonen Deborah Zwilling und Andreas Hartmann für das Korrekturlesen und konstruktive Kritik sowie
- der Forstlichen Versuchsanstalt (FVA) in Freiburg für die Ermittlung wichtiger Bodenparameter.

Literaturangaben

- ALLISON, G.B. und C.J. BARNES (1983): Estimation of evaporation from non-vegetated surfaces using natural deuterium. *Nature* 301 (13), 143-145
- ALLISON, G.B., C. COLIN-KACZALA, A. FILLY und J.Ch. FONTES (1987): Measurement of isotopic equilibrium between water, water vapour and soil CO₂ in arid zone soils. *Journal of Hydrology* 95, 131-141
- ALLISON, G.B., G.W. GEE und S.W. TYLER (1994): Vadose-zone techniques for estimating Groundwater recharge in arid and semiarid regions. *Soil Science Society of America Journal* 58, 6-14
- ANGERT, Alon, Cristopher D. CAPPA und Donald J. DEPAOLO (2004): Kinetic ¹⁷O effects in the hydrologic cycle: Indirect evidence and implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (17), 3487-3495 doi:10.1016/j.gca.2004.02.010
- ASANO, Yuko, Taro UCHIDA und Nobuhito OHTE (2002): Residence times and flow paths of water in steep unchannelled catchments, Tanakami, Japan. *Journal of Hydrology* 261, 173-192
- BAKER, L., I.A. FRANCHI, J. MAYNARD, I.P. WRIGHT und C.T. PILLINGER (2002): A technique for the determination of ¹⁸O/¹⁶O and ¹⁷O/¹⁶O isotopic ratios in water from small liquid and solid samples. *Analytical Chemistry* 74, 1665-1673
- BARKAN, Eugeni und Boaz LUZ (2005): High precision measurements of ¹⁷O/¹⁶O and ¹⁸O/¹⁶O ratios in H₂O. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 19, 3737-3742
- BARKAN, Eugeni und Boaz LUZ (2007): Diffusivity fractionations of H₂¹⁶O/H₂¹⁷O and H₂¹⁶O/H₂¹⁸O in air and their implications for isotope hydrology. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 21, 2999-3005
- BARNES, C.J. und G.B. ALLISON (1982): Interpretation of stable isotope profiles in arid zone dunes. Hydrology and Water Resources Symposium, IEA, Melbourne. 98-101
- BARNES, C.J. und G.B. ALLISON (1988): Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen. *Journal of Hydrology* 100, 143-176
- BIGELEISEN, Jakob und Maria GOEPPERT MAYER (1947): Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *The Journal of Chemical Physics* 15 (5), 261-267
- BIGELEISEN, Jacob, M.L. PERLMAN und H.C. PROSSER (1952): Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis. *Analytical Chemistry* 24 (8), 1356-1357
- BRAND, Willi A., Heike GEILMANN, Eric CROSSON und Chris W. RELLA (2009): Cavity ring-down spectroscopy versus high-temperature conversion isotope ratio mass spectrometry; a case study on δ^2 H and δ^{18} O of pure water samples and

alcohol/water mixtures. Letter to the editor. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 23, 1879-1884 doi: 10.1002/rcm.4083

- CAPPA, Christopher D., Melissa B. HENDRICKS, Donald J. DEPAOLO und Ronald C. COHEN (2003): Isotopic fractionation of water during evaporation. *Journal of Geophysical Research* 108 (D16), 4525
- CASSIDY, D.T. und J. REID (1982): Atmospheric pressure monitoring of trace gases using tunable diode laser. *Applied Optics* 21 (7), 1185-1190
- CLARK, I.D. und P. FRITZ (1997): Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers, New York. 328S.
- COHN, Mildred und Harold C. UREY (1938): Oxygen exchange reactions of organic compounds and water. *Journal of the American Chemical Society* 60, 679-687
- COSTANZA, Molly S. und Mark L. BRUSSEAU (2000): Contaminant vapour adsorption at the gas-water interface in soils. *Environmental Science and Technology* 34 (1), 1-11
- CRAIG, H. (1961): Variations in Meteoric Waters. Science 133 No. 3465, 1702-1703
- CRAIG, H. und L.I. GORDON (1965): Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: Tongiorgi, E. (Hrsg.): Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures. Consiglio Nazionalio Delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa 9-130
- CRISS, Robert E. (1999): Principles of Stable Isotope Distribution. Oxford University Press, New York. 254S.
- CROSSON, E.R. (2008): A cavitiy ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide and water vapour. *Applied Physics B* 92, 403-408 doi: 10.1007/s00340-008-3135-y
- DANSGAARD, W. (1964): Stable isotopes in precipitation. Tellus 16, 436-468
- DARLING, W.G. und A.H. BATH (1988): A stable isotope study of recharge processes in the english chalk. *Journal of Hydrology* 101, 31-46
- DINCER, T., A. AL-MUGRIN und U. ZIMMERMANN (1974): Study of the infiltration and recharge through the sand dunes in arid zones with special reference to the stable isotopes and thermonuclear tritium. *Journal of Hydrology* 23, 79-109
- DINGMAN, S. Lawrence (2002): Physical Hydrology, 2. Auflage. Waveland Press, Long Grove, Illinois 646S.
- DRAGONI, W. und B.S. SUKHIJA (2008): Climate change and groundwater: a short review. Geological Society, London, Special Publications 288, 1-12 doi:10.1144/SP288.1
- EDMUNDS, W.M., P.E.R. LOVELOCK und D.A. GRAY (1973): Interstitial water chemistry and aquifer properties in the upper and middle chalk of Berkshire, England. Journal of Hydrology 19, 21-31
- EDMUNDS, W.M. und N.R.G. WALTON (1980): A geochemical and isotopical approach to recharge evaluation in semi-arid zones. In: *Arid-zone Hydrology: Investigations with Isotope Techniques*. IAEA, Wien. 47-68

- EDMUNDS, W.M. und S.W. TYLER (2002): Unsaturated zones as archives of past climates: toward a new proxy for continental regions. *Hydrogeology Journal* 10, 216-228
- EPSTEIN, S. und T. MAYEDA (1953): Variation of O¹⁸ content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4, 213-224
- FARKAS, L. (1934): Das schwere Wasserstoffisotop. *Die Naturwissenschaften* 22 (39), 658-662 doi: 10.1007/BF01498704
- FETTER, C.W. (1999): Contaminant Hydrogeology. 2. Auflage. Waveland Press, Long Grove, Illinois. 500S.
- FIGUEROA-JOHNSON, Maria A., James A. TINDALL und Michael FRIEDEL (2007): A Comparison of ¹⁸Oδ composition of water extracted from suction lysimeters, centrifugation, and azeotropic distillation. *Water, Air and Soil Pollution* 184, 63-75 doi: 10.1007/s11270-007-9399-8
- FOKEN, T. (2006) Angewandte Meteorologie. Mikrometeorologische Methoden. 2. Auflage. Springer Verlag Berlin Heidelberg. 325S.
- FRIEDMAN, Irving (1953): Deuterium content of natural waters and other substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4, 89-103
- GAZIS, Carey und Xiahong FENG (2004): A stable isotope study of soil water: evidence for mixing and preferential flow paths. *GEODERMA* 119, 97-111
- GEHRE, M., R. HOEFLING, P. KOWSKI und G. STRAUCH (1996): Sample preparation device for quantitative hydrogen isotope analysis using chromium metal. *Analytical Chemistry* 68 (24), 4414-4417 doi: 10.1021/ac9606766
- GEHRELS, J.C., J.E.M. PEETERS, J.J. DE VRIES und M. DEKKERS (1998): The mechanism of soil water movement as inferred from ¹⁸O stable isotope studies. *Hydrological Sciences – Journal – des Sciences Hydrologiques* 43 (4), 579-594
- GONFIANTINI, R. (1986): Environmental isotopes in lake studies. In: Fritz, P. und J.Ch. Fontes (Hrsg.): *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 2, The Terrestrial Environment B. Elsevier, Amsterdam. 113-168
- GUPTA, Priya, David NOONE, Joseph GALEWSKY, Colm SWEENEY und Bruce H. VAUGHN (2009): Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapour isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 23, 1-9
- HERD, Sara L., William H. VAUGHN und Michael I. GORAN (2000): Comparison of zinc reduction with platinum reduction for analysis of deuterium-enriched water samples for the double labelled water technique. *Obesity Research* 8 (4), 302-308
- HOEFS, Jochen (2009): Stable Isotope Geochemistry. 6. Auflage. Springer Verlag Berlin Heidelberg. 285S.
- INGRAHAM, Neil L. und Craig SHADEL (1992): A comparison of the toluene distillation and vacuum/heat methods for extracting soil water for stable isotope analysis. *Journal of Hydrology* 140, 371-387

Literaturangaben

- INGRAHAM, Neil L. und Robert E. CRISS (1993): Effects of surface area and volume on the rate of isotopic exchange between water and water vapor. *Journal of Geophysical Research* 98 (D11), 20547-20553
- KAMEN, M.D. (1948): Radioactive Tracers in Biology. Academic Press, New York. 131S.
- KERSTEL, E.R.Th., R. VAN TRIGT, N. DAM, J. REUSS und H.A.J. MEIJER (1999): Simultaneous determination of the ²H/¹H, ¹⁷O/¹⁶O, and ¹⁸O/¹⁶O isotope abundance ratios in water by means of laser spectrometry. *Analytical Chemistry* 71, 5297-5303
- KINNIBURGH, David G. und Douglas L. MILES (1983): Extraction and chemical analysis of interstitial water from soils and rocks. *Environmental Science and Technology* 17, 362-368
- KNOWLTON, Robert G., Jr., Fred M. PHILLIPS und Andrew R. CAMPBELL (1989): A stable-isotope investigation of vapour transport during ground-water recharge in New Mexico. *Technical Completion Report*, New Mexico Water Resources Research Institute in cooperation with Geoscience Department, New Mexico Institute of Mining and Technology, 96S.
- MAJOUBE M. (1971): Fractionment en oxygene-18 et en deuterium entr´e l'eau at sa vapeur. *Journal de Chimie Physique* 10, 1423–1436
- MANHEIM, F.T. (1966): A hydraulic squeezer for obtaining interstitial water from consolidated and unconsolidated sediments. U.S. Geological Survey *Professional Paper* 550-C, 256-261
- MCDONNELL, J.J., M.K. STEWART und I.F. OWENS (1991): Effect of Catchment-Scale Subsurface Mixing on Stream Isotopic Response. *Water Resources Research* 27 (12), 3065-3073
- MERLIVAT, Liliane (1978): Molecular diffusivities of H₂¹⁶O, HD¹⁶O, and H₂¹⁸O in gases. *Journal of Chemical Physics* 69 (6), 2864-2871 doi: 10.1063/1.436884
- MUÑOZ-CARPENA, Rafael, Axel RITTER und David BOSCH (2005): Field methods for monitoring soil water status. In: ÁLVAREZ-BENEDÍ, Javier und Rafael MUÑOZ-CARPENA (Hrsg.): Soil-Water-Solute Process Characterization. An Integrated Approach. CRC Press, Boca Raton. 167-196
- NIER, Alfred O. (1940): A mass spectrometer for routine isotope abundance measurements. *The Review of Scientific Instruments* 11, 212-216
- O'KEEFE, Anthony und David A.G. DEACON (1988): Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Review of Scientific Instruments* 59, 2544-2554
- O'NEIL, James R. und Samuel EPSTEIN (1966): A method for oxygen isotope analysis of milligram quantities of water and some of its applications. *Journal of Geophysical Research* 71, 4955-4961
- PATEL, C.K.N., E.G. BURKHARDT und C.A. LAMBERT (1974): Spectroscopic measurements of stratospheric nitric oxide and water vapour. *Science* 184 (4142), 1173-1176

- Lord RAYLEIGH (1902): On the distillation of binary mixtures. *Philosophical Magazine 4* (series 6) 521-537.
- REVESZ, Kinga und Peter H. WOODS (1990): A method to extract soil water for stable isotope analysis. *Journal of Hydrology* 115, 397-406
- SAXENA, R.K. (1987): Oxygen-18 fractionation in nature and estimation of groundwater recharge. Doctoral Thesis, Uppsala University, Dep. Phys. Geogr., Div. Hydrol., Rep. Ser. A. No. 40, 152S.
- SCANLON, Bridget R. (1992): Evaluation of liquid and vapour water flow in desert soils based on chlorine and tritium tracers and nonisothermal flow simulations. *Water Resources Research* 28 (1), 285-297
- SCANLON, Bridget R., Richard P. LANGFORD und Richard S. GOLDSMITH (1999): Relationship between geomorphic settings and unsaturated flow in an arid setting. *Water Resources Research* 35 (4), 983-999
- SCRIMGEOUR, Charles M., Martin M. ROLLO, Stanley M.K.T. MUDAMBO, Linda L. HANDLEY und Simon J. PROSSER (1993): Isotope ratio measurements on water samples of biologic origin. *Biological Mass Spectrometry* 22, 383-387
- SCRIMGEOUR, Charles M. (1995): Measurements of plant and soil water isotope composition by direct equilibration methods. *Journal of Hydrology* 172, 261-274
- ŠIMŮNEK, J., und M. Th. VAN GENUCHTEN (1999): Using the HYDRUS-1D and HYDRUS-2D codes for estimating unsaturated soil hydraulic and solute transport parameters. In: Van Genuchten, M. Th., Leij, F.J. and Wu, L. (eds.): *Characterization and Measurement of the Hydraulic Properties of Unsaturated Porous Media*, University of California, Riverside, CA, 1523-1536
- SIMMERS, Ian (2003): Hydrological processes and water resources management. In: SIMMERS, Ian (Hrsg.) *Understanding Water in a Dry Environment*. A.A. Balkema Publishers 1-14
- SOULSBY, C., C. NEAL, H. LAUDON, D.A. BURNS, P. MEROT, M. BONELL, S.M. DUNN und D. TETZLAFF (2008): Catchment data for process conceptualization: simply not enough? *Invited Commentary Hydrological Processes* 22, 2057-2061
- STEWART, Michael K. und Irving FRIEDMAN (1975): Deuterium fractionation between aqueous salt solutions and water vapour. *Journal of Geophysical Research* 80 (27), 3812-3818
- TINDALL, J.A. und J.R. KUNKEL (1999): Unsaturated Zone Hydrology for Scientists and Engineers. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey. 624S.
- TYLER, S.W., J.B. CHAPMAN, S.H. CONRAD, D.P. HAMMERMEISTER, D.O. BLOUT, J.J. MILLER, M.J. SULLY und J.M. GINANNI (1996): Soil-water flux in the southern Great Basin, United States: Temporal and spatial variations over the last 120,000 years. *Water Resources Research* 32 (6), 1481-1499
- UREY, Harold C. (1935): Einige thermodynamische Eigenschaften von Wasserstoff und Deuterium. Nobelvortrag. *Angewandte Wissenschaften* 48 (22), 315-320
- UREY, Harold C. (1947): The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society* (1947) 562-581

- VAN GENUCHTEN, M.Th. (1980): A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal* 44, 892-898
- VITVAR, T., P.K. AGGARWAL und J.J. MCDONNELL (2005): A review of isotope applications in catchment hydrology. In: AGGARWAL, Pradeep K., Joel R. GAT und Klaus F.O. FROEHLICH (Hrsg.): *Isotopes in the Water Cycle. Past, Present and Future of a Developing Science*. Springer Dordrecht, The Netherlands. 151-170
- WAGNER, G.H. (1962): Use of porous ceramic cups to sample soil water within the profile. *Soil Science* 94, 379-386
- WASSENAAR, L.I., M.J. HENDRY. V.L. CHOSTNER und G.P. LIS (2008): High resolution pore water δ^2 H and δ^{18} O measurements by H₂O(liquid)-H₂O(vapor) equilibration laser spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 42 (24), 9262-9267
- WEN, Xue-Fa, Xiao-Min SUN, Shi-Chun ZHANG, Gui-Rui YU, Steve D. SARGENT und Xuhui LEE (2008): Continuous measurement of water vapor D/H and ¹⁸O/¹⁶O isotope ratios in the atmosphere. *Journal of Hydrology* 349, 489-500
- WEST, Adam G., Shela J. PATRICKSON und James R. EHLERINGER (2006): Water extraction times for plant and soil materials used in stable isotope analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20, 1317-1321
- ZIMMERMANN, U., K.O. MÜNNICH und W. ROETHER (1967): Downward movement of soil moisture traced by means of hydrogen isotopes. In: STOUT, Glenn E. (Hrsg.): *Isotope Techniques in the Hydrologic Cycle*. Geophysical Monograph Series 11. American Geophysical Union, Washington D.C. 28-36
- ZWILLING, Deborah (2009): Isotopengehalt an Sauerstoff-18 und Deuterium in Bodenluft und Bodenwasser: Eine vergleichende Studie mit Hilfe von Säulenversuchen. *Diplomarbeit am Institut für Hydrologie, Universität Freiburg*, 137S.

Internetquellen:

URL1: http://www.picarro.com/assets/images/content/cavity_figure_large.jpg Heruntergeladen am 15.07.2009

URL2: http://www.picarro.com/assets/images/content/ring_down_large.jpg Heruntergeladen am 15.07.2009

URL3: http://www.picarro.com/assets/images/content/iso_water_spectrum_large.jpg Heruntergeladen am 15.07.2009

Anhang



A 1. Isotopenprofile von Standort Riegel / Kaiserstuhl

 δ Sauerstoff-18 [‰]





Abbildung A2: Deuterium-Profile der Bohrstockproben vom Standort / Kaiserstuhl

	Minimum				Maximum				Mittelwert	
Nr.	δ ¹⁸ Ο [%,]	Tiefe [cm]	δD	Tiefe	δ ¹⁸ Ο [%.]	Tiefe [cm]	δD	Tiefe	δ ¹⁸ Ο [%_]	δD [%_]
	[/00]	[ciii]	[/00]	[ciii]	[/00]	[ciii]	[/00]	[ciii]	[/00]	[/00]
1	-22,04	27,5	-170,5	27,5	-14,88	78,3	-115,7	78,3	-19,51	-150,6
2	-20,94	27,5	-162,2	32,5	-15,16	77,5	-116,8	77,5	-19,78	-153,4
3	-21,12	27,5	-162,6	27,5	-15,15	72,5	-117,8	72,5	-19,30	-149,6
4	-21,68	20,5	-165,7	20,5	-14,87	80,5	-116,2	80,5	-18,60	-144,0
5	-20,80	15,5	-160,6	20,5	-14,53	81,0	-113,8	81,0	-17,94	-140,6
6	-21,05	35,5	-164,4	30,5	-14,64	95,5	-116,4	95,5	-19,56	-154,1

Tabelle A1: Übersicht über die Lage und Ausprägung der Minima und Maxima sowie die Mittelwerte der Isotopenwerte von sechs Bohrstockprofilen vom Standort Riegel / Kaiserstuhl.

A 2. Zeitreihen der künstlichen Sandproben

Im Folgenden sind sämtliche Zeitreihen der Messwerte von Dampfgehalt und den Isotopensignaturen von Deuterium und Sauerstoff-18 für die Sandproben aufgelistet. Die Gruppierung der Zeitreihen erfolgte nach den Volumina der Proben.



Abbildung A3: Zeitreihen der Sandproben mit einem Volumen von 100ml. Blau: Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18



Abbildung A4: Zeitreihen der Sandproben mit einem Volumen von 63,6ml. Blau: Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18



Abbildung A5: Zeitreihen der Sandproben mit einem Volumen von 31,8ml. Blau: Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18



Abbildung A6: Zeitreihen der Sandproben mit einem Volumen von 16,9ml. Blau: Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18



Abbildung A7: Zeitreihen der Sandproben mit einem Volumen von 10ml. Blau: Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18

Sand		t (ppm)	t (δ ¹⁸ Ο)	t (δD)	δ ¹⁸ Ο	δD	$\Delta \epsilon^{18} \mathbf{O}$	Δε D	
Stechzylinder		20	-	3:00	9:35	-17,69	-132,5	-0,04	3,0
		15	7:05	5:30	3:10	-17,00	-131,6	0,65	3,9
	E	10	-	10:15	10:15	-17,57	-135,3	0,07	0,2
	100	7,5	6:45	7:00	4:55	-17,68	-134,4	-0,04	1,0
		5	-	6:00	5:50	-17,40	-134,4	0,25	1,1
		2,5	5:20	6:30	3:20	-17,14	-131,5	0,50	4,0
		20	7:05	5:35	1:40	-17,64	-133,6	0,00	1,8
Cobra 4 cm	_	15	6:05	7:00	3:50	-16,59	-130,4	1,05	5,1
	EE	10	-	6:45	15:25	-17,38	-134,0	0,26	1,5
	4 0 9 0	7,5	5:50	8:05	3:35	-17,56	-133,5	0,09	1,9
	9	5	5:15	7:30	3:45	-16,90	-131,1	0,74	4,4
		2,5	6:15	7:20	4:55	-16,92	-130,5	0,72	5,0
		20	-	6:15	9:00	-17,60	-134,6	0,04	0,9
	2 cm 31,9 ml	15	6:45	7:50	3:30	-16,60	-130,1	1,04	5,4
ora		10	-	11:45	11:45	-17,27	-133,8	0,37	1,7
oc Cot		7,5	6:15	11:00	3:20	-17,31	-133,5	0,33	1,9
0		5	-	14:20	9:00	-16,65	-131,4	0,99	4,1
		2,5	6:55	10:05	7:00	-16,59	-129,1	1,05	6,4
Cobra 1 cm		20	-	6:35	9:35	-17,49	-134,0	0,16	1,4
	1 cm 15,9 ml	15	9:45	12:35	3:00	-16,61	-129,4	1,03	6,1
		10	5:35	8:25	8:55	-17,05	-132,5	0,59	3,0
		7,5	8:15	11:15	6:00	-16,99	-132,0	0,65	3,4
		5	-	15:35	12:50	-16,25	-129,8	1,39	5,6
		2,5	8:15	11:45	3:35	-15,91	-124,9	1,73	10,6
	E E	20	-	9:30	11:25	-17,32	-132,8	0,32	2,7
送		15	14:00	13:15	4:35	-16,30	-128,0	1,34	7,5
sto		10	-	13:40	12:35	-15,61	-125,8	2,03	9,6
hr.	5 2 2	7,5	8:15	10:25	6:05	-16,51	-129,5	1,14	6,0
Bo		5	11:10	11:50	4:35	-15,58	-126,2	2,06	9,3
		2,5	14:20	22:30	3:10	-14,17	-116,7	3,47	18,8

Tabelle A2: Übersicht über die Anpassungszeiten von Wassergehalt und Isotopenwerten sowie mittlere isotopische Plateauwerte und Abweichungen vom Erwartungswert über feuchten Sandproben.

A 3. Zeitreihen der künstlichen Schluffproben

Im Folgenden sind sämtliche Zeitreihen der Messwerte von Dampfgehalt und den Isotopensignaturen von Deuterium und Sauerstoff-18 für die Schluffproben aufgelistet. Die Gruppierung der Zeitreihen erfolgte nach den Volumina der Proben.



Abbildung A8: Zeitreihen der Schluffproben mit einem Volumen von 100ml. Blau: Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18



Abbildung A9: Zeitreihen der Schluffproben mit einem Volumen von 63,6ml. Blau: Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18



Abbildung A10: Zeitreihen der Schluffproben mit einem Volumen von 31,8m. Blau: Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18



Abbildung A11: Zeitreihen der Schluffproben mit einem Volumen von 16,9ml. Blau: Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18



Abbildung A12: Zeitreihen der Schluffproben mit einem Volumen von 10ml. Blau: Dampfgehalt, Grün: δ Deuterium, Orange: δ Sauerstoff-18

Schluff		t (ppm)	t (δ ¹⁸ Ο)	t (δD)	δ ¹⁸ Ο	δD	Δε ¹⁸ Ο	Δε D	
Stechzylinder		20	4:30	5:00	4:20	-17,48	-135,5	0,17	-0,1
		15	3:05	6:15	5:05	-17,72	-135,1	-0,08	0,4
	Ē	10	4:05	6:00	3:35	-17,02	-132,6	0,62	2,9
	100	7,5	5:10	6:30	3:30	-17,56	-134,2	0,09	1,3
		5	-	7:55	11:20	-17,79	-136,1	-0,14	-0,6
		2,5	8:45	10:00	3:00	-18,30	-135,7	-0,66	-0,2
Cobra		20	5:15	6:05	6:05	-17,28	-134,5	0,36	0,9
	_	15	6:15	8:05	3:20	-17,61	-134,4	0,04	1,0
	E E	10	5:35	7:30	3:15	-17,04	-133,3	0,60	2,2
	4 c 63,6	7,5	7:05	8:45	3:00	-17,56	-134,5	0,09	1,0
		5	-	7:55	11:00	-17,39	-134,5	0,25	1,0
		2,5	6:30	27:00	4:05	-17,84	-135,4	-0,20	0,1
		20	6:55	9:15	3:15	-16,81	-133,1	0,83	2,4
	2 cm 31,9 ml	15	7:30	9:30	2:45	-17,46	-133,9	0,18	1,6
bra		10	5:50	9:20	8:30	-16,29	-128,6	1,36	6,9
Cot		7,5	8:25	13:10	3:50	-17,24	-132,4	0,40	3,0
		5	-	10:55	9:45	-17,21	-133,08	0,44	2,4
		2,5	10:50	16:20	3:05	-17,32	-133,13	0,33	2,3
Cobra	1 cm 15,9 ml	20	5:45	10:05	5:35	-16,85	-132,9	0,79	2,5
		15	15:20	17:00	4:35	-17,18	-132,1	0,46	3,3
		10	8:05	16:30	8:05	-15,95	-128,4	1,69	7,1
		7,5	7:15	11:30	5:35	-17,65	-134,0	-0,01	1,4
-		5	-	14:30	13:20	-16,58	-130,70	1,06	4,8
		2,5	18:20	36:05	3:20	-18,08	-133,38	-0,43	2,1
	5 cm 10 ml	20	7:45	16:10	4:50	-16,37	-130,8	1,27	4,6
쏭		15	8:20	17:50	3:35	-17,67	-134,6	-0,03	0,9
ŝto(10	12:00	20:15	3:45	-15,19	-125,2	2,45	10,2
hr		7,5	10:25	15:50	3:35	-16,86	-130,4	0,79	5,1
В		5	12:25	20:00	6:35	-16,58	-126,9	1,06	8,6
		2,5	14:20	22:55	5:20	-18,08	-129,8	-0,43	5,7

Tabelle A3: Übersicht über die Anpassungszeiten für Wassergehalt und Isotopenwerte sowie mittlere isotopische Plateauwerte und Abweichungen vom Erwartungswert über feuchten Schluffproben.

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit selbständig von mir und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel erstellt wurde.

Freiburg im Breisgau, den 23. Juli 2009

Martin Lukas Benjamin Gralher