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

Jan Holtkamp

Modellierung der Isotopenfraktionierung im Niederschlag

Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Ch. Leibundgut Freiburg i. Br., November 2008

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

Jan Holtkamp

Modellierung der Isotopenfraktionierung im Niederschlag

Referent: Prof. Dr. Ch. Leibundgut

Koreferent: Dr. Ch. Külls

Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Ch. Leibundgut Freiburg i. Br., November 2008

Inhaltsverzeichnis

Αl	bildı	ıngsver	zeichnis	III
Ta	abelle	nverze	ichnis	v
Zι	ısamı	menfas	sung	vii
Sι	ımma	iry		ix
1	Einl	eitung		1
	1.1	Proble	emstellung und Zielsetzung	1
	1.2	Stand	der Forschung	2
		1.2.1	Isotope im Wasserkreislauf	2
2	The	orie		7
	2.1	Messu	ing und Standard	7
	2.2	Isotop	penfraktionierung	7
		2.2.1	Physikochemische Fraktionierung im Gleichgewicht	8
		2.2.2	Kinetische Physikochemische Fraktionierung	10
		2.2.3	Diffusive Fraktionierung	10
	2.3	Raylei	ighfraktionierung	14
	2.4	Isotop	eneffekte	15
		2.4.1	Breiteneffekt	15
		2.4.2	Kontinentaleffekt	16
		2.4.3	Höheneffekt	16
3	Erge	ebnisse		17
	3.1	Verdu	nstung	18
		3.1.1	Beschreibung des Verdunstungsmodell	18
		3.1.2	Sensitivitätsanalyse	20
		3.1.3	Szenarienanalyse	20
	3.2	Trans	port	21
		3.2.1	Beschreibung des Transportmodells	22
		3.2.2	Sensitivitätsanalyse	27

ii Inhaltsverzeichnis

۸	Anh	ana		53
Lit	eratu	ırverzei	chnis	49
5	Fazi	t und A	Ausblick	47
	4.4	Übertr	ragung auf Isotopendaten in Deutschland	42
	4.3	Höhen	effekt	41
		4.2.2	Szenarienanalyse	40
		4.2.1	Sensitivitätsanalyse	39
	4.2	Transp	oort	38
		4.1.2	Szenarienanalyse	38
		4.1.1	Sensitivitätsanalyse	37
	4.1	Verdur	nstung	37
4	Disk	ussion		37
		3.3.1	Modellbeschreibung	32
	3.3	Höhen	effekt	31
		3.2.3	Szenarienanalyse	29

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vergleich von experimentell bestimmten Fraktionierungsfaktoren	3
2.1	Verdunstungsmodell nach Craig und Gordon	12
3.1	Teilung des Modells in drei Teilmodelle: (1)Verdunstung, (2)Transport	
	und (3)Ausregnen	17
3.2	Konzept des Verdunstungsmodell	18
3.3	Gleichgewichtsfraktionierung	19
3.4	Änderung der $\delta^{18}O$ -Werte im Verdunstungsmodell	21
3.5	Konzept des Transportmodells	22
3.6	Beispiel des Transportmodells	25
3.7	Vergleich des modellierten Kontinentaleffektes mit einem beobachtetem	
	Kontinentaleffekt	26
3.8	Transportmodell: Ergebnisse der Sensitivitätsanlyse	28
3.9	Veränderungen der $\delta^{18}O\text{-Werte}$ bei Erhöhung der Temperatur	29
3.10	Veränderungen der $\delta^{18}O\text{-Werte}$ bei Erhöhung des Niederschlags	30
3.11	Transportmodell: Ergebnisse des ersten Szenarios	31
3.12	Transportmodell: Ergebnisse des zweiten Szenarios	32
3.13	Vergleich zwischen einer integrierten und einer differentiell gerechneten	
	Rayleighfraktionierung	34
3.14	Modellierter Höheneffekt	35
4.1	Kontinentaleffekt über dem Amazonasbecken	40
4.2	Vergleich zwischen modelliertem Höheneffekt und beobachteten Effekten	
	aus Literaturwerten.	41
4.3	Isotopenstationen und Einflusszonen	43

Tabellenverzeichnis

3.1 Vergleich der Auswirkungen von Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf			
	$\delta^{18}O$ -Werte	21	
4.1	Trends der Isotopenzeitreihen nach Monaten für die Stationen	44	

vi Tabellenverzeichnis

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, Veränderungen in der Isotopenzusammensetzung in Deutschland zu erklären. Dazu wurde ein konzeptionelles Modell erstellt, das die isotopische Zusammensetzung im Niederschlag in Deutschland beschreiben kann. Die modellierten isotopischen Zusammensetzungen im Niederschlag werden in Abhängigkeit von meteorologischen Größen, wie der Temperatur, der Luftfeuchtigkeit, dem Niederschlag und der Verdunstung berechnet.

Das Modell verwendet als physikalische Grundlage verschiedene Fraktionierungsprozesse, die im Verlauf des Wasserkreislaufes die isotopische Zusammensetzung von Wässern beeinflussen. Dies sind: Die Gleichgewichtsfraktionierung, die von der Temperatur abhängt. Die diffusive Fraktionierung beim laminaren Transport durch eine nicht wasserdampfgesättigte Schicht die von der Luftfeuchtigkeit in dieser Schicht abhängig ist. Der Rayleigh-Prozess, der einen Vorgang beschreibt, bei dem ein Reservoir verkleinert wird. Dieser Prozess ist abhängig von der verbleibenden Anteil der Substanz, die fraktioniert wird, des Resvoirs.

Das Modell besteht aus drei Teilmodellen. Das Erste (Verdunstungsmodell) modelliert die Bildung einer feuchten Luftmasse über der Meeresoberfläche. Es beschreibt die Verdunstung mit einer Fraktionierung. Das zweite Modell (Transportmodell) modelliert den Kontinentaleffekt. Diesem Teilmodell liegt der Rayleigh-Prozess zugrunde, der auf eine feuchte Luftmasse angewendet wird, die über eine Landmasse zieht. Der verbleibenden Anteil des Wasserdampfes in der Luftmasse, wird über den Wasserhaushalt der Strecke über die die Luftmasse zieht, berechnet. Das dritte Modell (Höhenmodell) beschreibt den Höheneffekt. Auch in diesem Modell wird der Rayleigh-Prozess verwendet. Der verbleibende Anteil des Wasserdampfes wird über die Temperatur bestimmt.

Bei einer Sensitivitätsanlalyse wurde festgestellt, dass sowohl im Verdunstungsmodell als auch im Transportmodell die Luftfeuchtigkeit, bzw. die atmosphärische Feuchte einen starken Einfluss auf die isotopische Zusammensetzung des Niederschlages haben. Auch die Menge der Verdunstung und die Menge des Niederschlags über der Landmasse haben im Transportmodell einen großen Einfluss auf die isotopische Zusammensetzung des Niederschlages.

Weiter wurde das Modell mit zwei Szenarien untersucht. Im Ersten wurden warme und feuchte klimatische Bedingungen gewählt im Zweiten Warme und Trockene. Im ersten Szenario wird die isotopische Zusammensetzung des Niederschlages schwerer, im Zweiten wird sie leichter. Mit den Ergebnissen der Szenarien lassen sich die Veränderungen in der isotopischen Zusammensetzung des Niederschlages in Deutschland teilweise erklären. Trends zu mehr schweren Isotopen im Niederschlag in den Sommermonaten lassen sich durch eine erhöhtes Feuchteangebot in der Atmosphäre erklären. Trends

zu leichteren isotopischen Zusammensetzungen dagegen hängen mit der Abnahme von trockenen Wetterlagen und damit weniger Feuchte in den Wintermonaten zusammen.

Schlüsselwörter:Diffusive Fraktionierung, Isotope, Isotopenfraktionierung, Isotopenmodellierung, Höheneffekt, Kontinentaleffekt, Rayleigh-Prozess

Summary

The objective of this work is to find an explanation for changes in the isotopic composition of precipitation in Germany. In preceding studies trends, mostly to more enriched waters, were found in the isotopic composition of precipitation. The approach in this study to interpret these trends is the construction of a conceptual model. This model calculates isotopic compositions from meteorologic parameters like temperature, moisture, precipitation and evaporation.

It is to be based on the physio-chemical theory of isotopic fractionation. These are especially the fractionation under equilibrium conditions, the diffusive fractionation and the Rayleigh fractionation. The fractionation under equilibrium conditions is dependent on the temperature. The diffusive fractionation, which occurs during laminar transport through a layer which is not water vapour saturated, depends on the humidity in this layer. The Rayleigh fractionation is a process in which a reservoir is diminished. The isotopic composition of the reservoir depends on the remaining fraction of the reservoir. The remaining fraction itself depends on different parameters depending on the process described.

The model is composed of three part. The first part (evaporation model) describes the evaporation from the sea surface to the free atmosphere. Two processes are involved. First the upwards moving vapour flux is fractionated under equilibrium condition. The temperature controls the process. The second process affecting the isotopic composition is the diffusion during the laminar layer overlaying the sea surface. The second part (transport model) calculates a continental effect. The basis of this model is the Rayleigh fractionation. In this case the remaining fraction of vapour in the moving vapour mass is calculated as fraction of the vapour influx from the ocean and a vapour outflux which is calculated via a precipitation and an evaporation, both depending on the length of the trajectory overflown by the vapour mass. In that manner it is possible to calculate the isotopic composition of a vapour mass and the precipitation condensated from the vapour mass depending on the distance from the coast. The third part (altitude model) describes an altitude effect. The model also uses the Rayleigh fractionation. But in this case the remaining fraction is calculated from the temperature where the fractionation takes place.

A sensitivity analysis of the transport model showed a strong influence of evaporation and precipitation on the isotopic composition. The most sensitive parameter in the evaporation model is the humidity. The atmospheric moisture has also a strong influence on the isotopic composition when using the transport model.

Two different scenarios were tested with the transport and the evaporation model. The first, with warm and moist climatic conditions showed an enrichment of heavier isotopes in precipitation. The second, with warm and dry climatic conditions, showed a depletion

X Summary

of heavier isotopes in precipitation. With the results of these scenarios it is possible to describe the trends of isotopic compositions in the precipitation in Germany. In the summer all measured Stations showed trends to enriched precipitation. These trends can be explained with more atmospheric moisture, a condition that will be found more often in future as shown in previos studies. Trends to depleted precipitation in winter is explained by less humid weather conditions.

Keywords: diffusive fractionation, isotopes, isotope fractionation, isotopic modelling, altitude effect, continental effect, Rayleigh-process

1 Einleitung

Isotope werden das erste Mal im Zuge der Entdeckung der Radioaktivität erwähnt. Becquerel entdeckte den radioaktiven Zerfall von Uran, dessen eines Endprodukt Blei ist. Die Frage warum das Blei, das aus dem Zerfall von Uran kommt, eine andere Molmasse hat führte zu Anfang des 20sten Jahrhunderts zu der Vermutung, dass Elemente mit verschiedene Atommassen an gleichen Stellen des Periodensystems stehen können. Daher rührt der Name isotop (griechisch: iso = gleich, topos = Ort). Zusammen mit Francis Aston wies J.J.Thomsen 1913 mit dem Massenspektrographen nach, dass auch nichtradioaktive Elemente Isotope haben (Clark und Fritz, 1997).

Durch die Entwicklung des Massenspektrographen war es dem Chemiker Harold C. Urev 1931 möglich den schweren Wasserstoff zu finden. Harold C. Urey beschäftigte sich danach weiter mit der Trennung von Isotopen bei thermodynamischen Reaktionen, der Isotopenfraktionierung. Er zeigte 1947 in seinem Aufsatz "The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances" theoretisch, dass sich Isotope bei Phasenübergängen und chemischen Reaktionen, auf Grund ihres unterschiedlichen thermodynamischen Verhaltens, unterschiedlich aufteilen. Dieses Verhalten wird als Isotopenfraktionierung bezeichnet. Mit diesen Entdeckungen ist es möglich geworden, Isotope und deren Fraktionierung in der Hydrologie als Tracer einzusetzen. Besonders die stabilen Isotope Sauerstoff 18 und Deuterium werden als Umwelttracer verwendet. Sie sind Teil des Wassermoleküls und verhalten sich chemisch wie Wasser mit den Isotopen Sauerstoff 16 und Wasserstoff. Daher können Sauerstoff 18 und Deuterium besonders gut im Wasserkreislauf verwendet werden. Das Verhältnis der Isotope Sauerstoff 18 und Sauerstoff 16 ist etwa 1:500. Dieses Verhältnis (Isotopensignatur) ist für verschiedene Wässer spezifisch. Es wird durch Fraktionierung im Wasserkreislauf verändert. Anhand der Unterschiede des Verhältnisses können Wässer einer bestimmten Herkunft und Entstehung zugeordnet werden. Um genaue Aussagen über den Wasserkreislauf zu machen, ist es notwendig die Prozesse der Fraktionierung vollständig zu verstehen.

1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Die Isotopensignaturen im Niederschlag in Deutschland zeigten im Laufe der letzten Jahre einige signifikante Änderungen. Diese Trends lassen sich nicht durch die Erhöhung der durchschnittlichen Temperatur bei einer Klimaerwärmung erklären. Zum Einen ist

2 1 Einleitung

es möglich, dass die Bildung einer speziellen Isotopensignatur nicht nur von der Temperatur abhängig ist. Zum Anderen kann es aber auch sein, dass die Temperatur mehrfach auf den Prozess der Bildung einer Isotopensignatur einwirkt.

Bei der Entstehung der Isotopensignatur sind bisher verschiedene Effekte einzeln beschrieben worden. Die bekanntesten Effekte sind der Kontinentaleffekt, der Breiteneffekt und der Höheneffekt. Wenn diese Effekte, bei der Bildung einer Isotopensignatur gleichzeitig oder hintereinander wirken, kann dies eine Erklärung für das mehrfache Einwirken der Temperatur sein.

Diese Fragen liessen sich mit einem Modell lösen, dass aus meteorologischen Parametern Isotopensignaturen berechnen kann. Daher ist es das Ziel dieser Diplomarbeit, mit einem konzeptionellen Modell, das auf physikalischen Grundlagen basiert, Isotopeneffekte zu berechnen.

1.2 Stand der Forschung

1.2.1 Isotope im Wasserkreislauf

Die physikalisch chemischen Grundlagen für die Isotopenfraktionierung wurden in den 1930er bis 1940er gelegt. Massgeblich daran beteiligt war Harold C. Urey, der 1947 ein Aufsatz über die thermodynamischen Grundlagen der Fraktionierung veröffentlicht hat. In dieser Abhandlung legt er den Grundstein für das Verständnis der Fraktionierung. Er zeigt, dass sich Fraktionierungsreaktionen als Gleichgewichtsreaktionen deuten lassen, zu denen Gleichgewichtskonstanten angegeben werden können. Diese Gleichgewichtskonstanten lassen sich aus den von der Temperatur abhängigen Frequenzen der Molekülschwingungen zu berechnen. Aus den Gleichgewichtskonstanten können dann wiederum Faktoren für die Isotopenfraktionierung abgeleitet werden.

Dieses Wissen machten sich Thorstenson und Parkhurst (2002) zu Nutze. Sie implementierten die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nach Urey in das geochemische Modell PhreeqC.

Urey selber konzentrierte sich nach der Erforschung der Grundlagen für die Isotopenfraktionierung auf eine mögliche Anwendung der Isotopenfraktionierung: Isotopenfraktionierung als Paleothermometer. Anhand der Änderungen des Sauerstoff-18 Gehaltes in Karbonat-Ablagerungen in marinen Sedimenten, konnten die Temperaturen bei Bildung dieser Sedimente aus dem Jura bestimmt werden (Urey u. a., 1951, Epstein u. a., 1951, 1953).

Nach Urey folgten einige empirische Arbeiten, um Fraktionierungsfaktoren zu bestimmen. Baertschi und Thürkauf (1960) haben im Temperaturbereich von 36.6 bis 99 °C durch Destillationsexperimente mit Wasser temperaturabhängige Fraktionierungsfaktoren bestimmt. Ebenso bestimmten Zhavoronkov u.a. (1955) und Merlivat u.a. (1963)

experimentell Fraktionierungsfaktoren. Die von Majoube (1971) veröffentlichten experimentellen Fraktionierungsfaktoren werden heute meistens bei der Berechnung von Isotopenfraktionierungen verwendet. Neuere Bestimmungen von Fraktionierungsfaktoren finden sich bei Horita und Wesolowski (1994) (siehe auch: Abbildung 1.1).

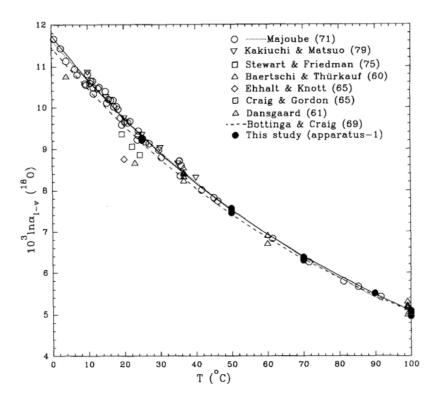


Abbildung 1.1: Vergleich von experimentell bestimmten Fraktionierungsfaktoren (Horita und Wesolowski, 1994).

Der dänische Paleoklimatologe Willi Dansgaard beschäftigt sich mit der isotopischen Zusammensetzung natürlicher Wässer. 1954 präsentierte er Daten über die isotopische Zusammensetzung von Niederschlägen in Warmfronten in verschiedenen Teilen der Welt (Dansgaard, 1954, 1953). In seiner Dissertation und in nachfolgenden Aufsätzen beschreibt er Veränderungen der isotopischen Zusammensetzung in Abhängigkeit der Höhe (Höheneffekt) und der geografischen Breite (Breiteneffekt). Hierzu leitet er auch aus der Temperaturabhängigkeit der Fraktionierung Berechnungsmodelle für den Breiteneffekt ab (Dansgaard, 1961, 1964).

Craig und Gordon (1965) beschreiben die Verteilung der Isotope über den Ozeanen. Nach verschiedenen Expeditionen über die Weltmeere stellen Craig und Gordon (1965) Isotopenwerte für Sauerstoff-18 und Deuterium für den Pazifischen und den Indischen Ozean vor. Am detailliertesten werden von ihnen die Isotopenverteilungen über ein Nord-Südprofil im Pazifik und ein Profil längs der Breitengrade im Atlantik untersucht.

4 1 Einleitung

Hier wurden für die Messpunkte sowohl das Oberflächenwasser, als auch der Wasserdampf kurz über der Wasseroberfläche beprobt. Dabei stellten Craig und Gordon (1965) fest, dass die Isotopensignatur des Wasserdampfes über einer Wasseroberfläche deutlich leichter ist, als eine Gleichgewichtsfraktionierung vorhersagen würde. Daraus folgerten Craig und Gordon (1965), dass bei der Verdunstung von offenen Wasseroberflächen zusätzlich zur Gleichgewichtsfraktionierung kinetische Prozesse ablaufen müssen.

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Modelle entwickelt, die auf einem Rayleigh-Prozess basieren. Ein Rayleigh-Prozess ist ein Prozess, bei dem ein Reservoir teilweise in einen anderen Zustand überführt wird, z.B. kondensiert, und dann sofort abgeführt wird. Dansgaard (1964) beschreibt einen Prozess in dem Wasserdampf vom Ozean bis zur Kondensation ohne Mischungsprozesse transportiert wird. In diesem Modell wird nur die Gleichgewichtsfraktionierung verwendet. Die Menge des ausgeregneten Wasserdampfes wird in diesem Modell über einen Rayleigh-Prozess berechnet, wobei der zurückbleibende Wasserdampf durch Temperatur bestimmt wird.

Modelle, basierend auf Rayleigh-Prozessen, wurden in den folgenden Jahren weiterentwickelt. Merlivat und Jouzel (1979) entwarfen ein Modell, in dem die kinetische Fraktionierung berücksichtigt wurde. Einige Jahre später erweiterten Jouzel und Merlivat (1984) dieses Modell, indem sie verschiedene Effekte bei der Bildung von Niederschlag in Form von Eiskristallen integrierten.

Siegenthaler und Matter (1983) erklärten Isotopensignaturen in Europa mit einer Rayleighfraktionierung, die auf der Temperatur basiert. Im Unterschied zu früheren Veröffentlichungen berechneten sie zusätzlich den Anteil des verbleibenden Wasserdampfes über das Verhältnis der absoluten Feuchten am Bildungsort und am Ort des Ausregnens der Luftmasse. Unter der Annahme, dass die Luftfeuchtigkeit, die in Europa zum Niederschlag kommt, bei den Azoren gebildet wird, stimmen die Monatswerte, gemessen in Wien, mit seinen Berechnungen gut überein.

Salati u. a. (1979) beschreiben durch Messungen gewonnen Daten im Amazonas Becken, die über zwei Jahre gemittelt wurden. Diese Daten zeigen, dass es einen Gradienten der isotopischen Zusammensetzung in den Niederschlägen entlang der Zugbahn von der Küste ins Landesinnere gibt. Die Abreicherung der Niederschläge an schwereren Isotopen über Landmassen wird als Kontinentaleffekt bezeichnet. Des Weiteren beschreiben sie für verschiedene Jahreszeiten unterschiedliche Richtungen und Ausprägungen des Kontinentaleffekts. Sie wenden auf ihre Daten ein Modell von Dall'Olio (1976) an. Für dieses Modell wurde der einströmende Wasserdampf über Wind- und Luftfeuchtemesseungen von Radiosonden bestimmt.

Neuere Versuche Isotopendaten in Modellen zu verwenden, wurden unternommen in dem Routinen für Isotopische Berechnungen in general circulation models (GCM) eingefügt wurden. GCM berechnen numerisch Strömungsgleichungen im 3-dimensiona-

len Raum. Laut Sturm u. a. (2005) haben Joussaume u. a. (1984) als erste eine solche Routine in das *Laboratoire de Météorologie Dynamique GCM* eingebaut. Ein großer Nachteil von GCM für die Berechnung von Problemstellungen mit Isotopenverteilungen ist die zu große Auflösung und die damit verbundene Parametrisierung für regionale Prozesse (Sturm u. a., 2005).

In der Diplomarbeit von Schlotter (2007) wurden Isotopenwerte in Deutschland statistisch analysiert. Mit Hilfe von multiplen linearen Regressionen wurden Karten der Isotopenwerte in Deutschland erstellt. So konnten Isotopendaten von mehreren Stationen in Deutschland regionalisiert und modelliert werden. (Schlotter, 2007)

Die Isotopendaten wurden am Institut für Hydrologie an der Albert-Ludwigs-Universität auf Trends untersucht. Weiter wurde von Stölzle (2008) Wetterlagen in Deutschland auf Trends untersucht, um so einen Zusammenhang zwischen Isotopentrends und Wetterlagentrends zu finden. Mit gefundenen Übereinstimmung von Trends in Isotopenzeitreihen und Trends in Wetterlagenzeitreihen wurden Zusammenhänge gefunden.

Für die Hydrologie gibt momentan globale physikalisch basierte Modelle und statistische Modelle. Allerdings besteht noch Bedarf an einem regionalem physikalisch basiertem oder einem konzeptionellen Modell zur Berechnung des Wasserkreislaufes. Dies soll in dieser Arbeit umgesetzt werden.

6 1 Einleitung

2 Theorie

2.1 Messung und Standard

Natürlich vorkommende seltenere Isotope wie z.B. Sauerstoff-18 sind im Vergleich zu ihrem häufig vertretenen Isotop, z.B. Sauerstoff-16, sehr selten. Im Fall von Sauerstoff-18 kommt auf etwa 500 Sauerstoff-16 Atome ein Sauerstoff-18 Atom. Daher wird bei der Messung von Isotopen nicht die Absolut-Werte sondern das Verhältnis R vom selteneren zum häufigeren Isotop angegeben. Für Sauerstoff-18 wäre das

$$R = \frac{^{18}O}{^{16}O} \tag{2.1}$$

 ^{18}O und ^{16}O sind die Anzahlen der jeweiligen Isotope.

Um eine Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten werden Messungen in Bezug auf einen Standard angegeben. Das kann ein Laborstandard sein oder ein internationaler Standard. Der Standard, der für Messungen von Sauerstoff-18 und Deuterium im Wasser verwendet wird ist VSMOW (*Viena Standard Mean Ocean Water*). Isotopenwerte werden in diesem Fall in der "Deltanotation" angegeben.

$$\delta = \frac{R_{Probe} - R_{Standard}}{R_{Standard}} \tag{2.2}$$

Eine Probe die gegenüber dem Standard an schweren Isotopen abgereichert ist, hat einen negativen $\delta^{18}O$ -Wert. Eine gegenüber dem Standard angereicherte Probe hat einen positive Isotopenwert.

2.2 Isotopenfraktionierung

Harold C. Urey zeigte 1947, dass Isotope bei Phasenübergängen und chemischen Reaktionen fraktionieren. Friedman (1953) ist nach Clark und Fritz (1997) der erste, der erkannte, dass eine Änderung der Konzentration von Sauerstoff-18 mit einer Änderung der Konzentration des Deuteriums einhergeht. Craig stellte 1961 ebenfalls fest, dass die Isotope von Sauerstoff und Wasserstoff im Wasserkreislauf vorhersagbar aufgeteilt werden (Clark und Fritz, 1997).

8 2 Theorie

Um die Fraktionierung, also die unterschiedliche Konzentration von Isotope in angrenzenden Phasen oder verschiedenen Seiten der Reaktion, zu beschreiben wurde ein Fraktionierungsfaktor eingeführt. Der Fraktionierungsfaktor für zwei reagierende Komponenten ist definiert als das Verhältnis der Isotopenverhältnisse von Edukt und Produkt

$$\alpha_{Edukt-Produkt} = \frac{R_{Edukt}}{R_{Produkt}} \tag{2.3}$$

In Berechnungen werden häufig zur Vereinfachung folgende Beziehungen verwendet.

Die Anreicherung ε , z.B. von Wasser gegenüber Wasserdampf wird in der Deltanotation ausgedrückt mit

$$\varepsilon_{v-w} = \delta_v - \delta_w \tag{2.4}$$

dabei ist

$$\varepsilon_{v-w} = (\alpha_{v-w} - 1) \cdot 10^3 \tag{2.5}$$

Es gibt drei verschiedene Arten der Isotopenfraktionierung in Abhängigkeit der Molmasse. Zum Einen gibt es physikochemische Gleichgewichtsprozesse, zum Zweiten kinetische physikochemische Prozesse und drittens diffusive Prozesse beim Transport.

2.2.1 Physikochemische Fraktionierung im Gleichgewicht

Diese Art der Isotopenfraktionierung wurde zuerst 1947 von Harold Urey in seinem Grundlagenartikel "The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances" präsentiert. In diesem Aufsatz legt Urey dar, dass (1) Isotopenfraktionierung wie eine (Gleichgewichts-)Reaktion zwischen verschiedenen Reaktanten gesehen werden kann (z.B. bei ^{18}O und ^{16}O der Austausch zwischen $C^{16}O^{18}O$ und $C^{18}O_2$) und (2) dass Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktionen aus den Molekül-Schwingungen berechnet werden können. Reaktionen in diesem Sinne können Phasenübergänge, wie z. B. Verdunstung, und chemische Reaktionen jeglicher Art sein. Eine typische Gleichgewichtsreaktion zwischen den Molekülen A und B wird folgendermaßen beschrieben:

$$aA + bB^* \leftrightarrow aA^* + bB \tag{2.6}$$

wobei die mit * gekennzeichneten Moleküle das schwerere bzw. weniger häufige Isotop enthalten. Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante ergibt sich dann als:

$$K = \frac{(Q_{A^*}/Q_A)^a}{(Q_{B^*}/Q_B)^b} \tag{2.7}$$

wobei Q die Zustandsfuntionen der Moleküle sind. Die Zustandsfunktionen der Moleküle errechnen sich aus den Schwingungsenergien der Moleküle, die sich aus der Translation,

der Schwingung und der Rotation berechnen. Für jede dieser Freiheitsgrade der Moleküle gilt:

$$Q = \sigma^{-1} m^{3/2} \sum e^{-E/kT} \tag{2.8}$$

wobei m die Masse des Moleküls, σ ein Parameter für die Symmetrie, E die Energie, summiert über alle Energiezustände, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur in Kelvin ist. Da die Rotations- und Translationsenergien der Isotope fast gleich sind hat nur die Schwingungsenergie einen Einfluss auf die Fraktionierung. Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten ist nur das Verhältnis der Zustandsenergien notwendig. Dieses Verhältnis lässt sich nach Urey (1947) aus den Frequenzen der Schwingungsenergien berechnen. Da

$$\alpha = \frac{R_A}{R_B} = \frac{(Q_{A^*}/Q_A)}{(Q_{B^*}/Q_B)} \tag{2.9}$$

wobei R die Isotopenverhältnisse (siehe Gleichung 2.1) sind, ergibt sich, wenn nur je ein Molekül an der Reaktion beteiligt ist und damit in Gleichung 2.7 die Exponenten a und b gleich 1 werden

$$K = \frac{(Q_{A^*}/Q_A)^1}{(Q_{B^*}/Q_B)^1} = \alpha \tag{2.10}$$

Mit Hilfe von dieser Formel konnte Urey aus den Molekülschwingungen für viele verschiedene Gleichgewichtsreaktionen Fraktionierungsfaktoren berechnen. In seinem Artikel "The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances" stellt er aus theoretischen und gemessenen Molekülschwingungen berechnete Werte für Fraktionierungsfaktoren vor.

Thorstenson und Parkhurst (2002) geben die Gleichung 2.10 als $\alpha = (K)^{1/n}$ an, wobei n die Anzahl der ausgetauschten Atome ist. Für den Fall, dass nur ein Atom ausgetauscht wird, wird n = 1 und damit $K = \alpha$, also entspricht auch hier der Fraktionierungsfaktor der Gleichgewichtskonstanten der Gleichgewichtsreaktion.

Da die Zustandsenergien der Moleküle temperaturabhängig sind, bedingt dies eine Temperaturabhängigkeit der Fraktionierungsfaktoren. Diese Temperaturabhängigkeit hat Urey (1947) theoretisch berechnet und exemplarisch für verschiede Verbindungen und Reaktionen veröffentlicht. Später wurde die Temperaturabhängigkeit mehrfach experimentell nachvollzogen. Aus Verdunstungsexperimenten mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen wurden in mehreren Studien temperaturabhängige Fraktionierungsfaktoren bestimmt. Nach Horita und Wesolowski (1994) waren Baertschi und Thürkauf (1960) die Ersten, die im Temperaturbereich von 36.6 bis 99 °C Werte für die Fraktionierung von ¹⁸O bei der Verdunstung von Wasser bestimmt haben. Bei den meisten Berechnungen werden heute jedoch Faktoren verwendet, die durch eine nicht lineare Regression mit Werten von Majoube (1971), die einen Temperaturbereich von 0.75 bis 91.6 °C für Deuterium und 18O abdecken, bestimmt werden. Die Regression ist in der

10 2 Theorie

Form

$$10^3 \cdot ln\alpha = aT^{-2} + bT^{-1} + c \tag{2.11}$$

wobei a, b und c experimentell bestimmte Faktoren sind, die auch durch neuere Messungen und breitere Temperaturbereiche mit unterschiedlichen Messmethoden neu bestimmt werden. Bei Majoube (1971) sind diese Faktoren a=1.137, b=-0.4156 und c=-2.0667 für 18O und einen Temperaturbereich von etwa 0 bis 100 °C.

Mit dem Fraktionierungsfaktor α kann die Gleichgewichtsfraktionierung mit der Gleichung

$$R_w = \alpha_{w-v} R_v \tag{2.12}$$

berechnet werden. R_w ist das Verhältnis der Isotope im Wasser, R_v das Verhältnis der Isotope in Wasserdampf über der Wasseroberfläche. In Deltanotation lässt sich dies mit der Anreicherung ausdrücken.

$$\delta_v = \delta_w + \varepsilon_{v-w} \tag{2.13}$$

2.2.2 Kinetische Physikochemische Fraktionierung

Prozesse die zu schnell ablaufen, als dass sich ein dynamische Gleichgewicht einstellen könnte, können nicht mit den oben genannten Fraktionierungsfaktoren berechnet werden. In diesen Fällen tritt eine kinetische Fraktionierung auf. Kinetische Fraktionierung kann sowohl stärker als auch schwächer sein als eine vergleichbare Gleichgewichtsreaktion. So wurden erhöhte Fraktionierungen beim der Verdunstung von Wasser beobachtet, bei einem vergleichsweise schnelleren Abtransport von H^16O (Dansgaard, 1964). Auch bei Prozessen, die von Bakterien unterstützt werden und damit irreversibel sind, tritt eine kinetische Fraktionierung auf. Ein weiterer Prozess der im Kreislauf des Wasser auftritt und eine kinetische Fraktionierung aufweist, ist das schnelle Gefrieren von Wasser zu Eis. Hierbei wird die Anreicherungsrate, die bei einer Gleichgewichtsreaktion etwa 3% beträgt, auf 0% verringert (Clark und Fritz, 1997).

2.2.3 Diffusive Fraktionierung

Eine dritte Form der Fraktionierung, die direkt durch den Unterschied der Molmassen der Isotope entsteht, ist die Fraktionierung bei Diffusion. Hierbei kann es sich sowohl um die Diffusion von Gasen durch ein Medium, als auch um die Diffusion von einem Gas in ein Vakuum handeln. Die Diffusion ist von der Geschwindigkeit der Moleküle durch die Brownsche Molekülbewegung abhängig. Diese hängt wiederum von der Masse des Moleküls ab und der Temperatur ab.

Bei einer der Diffusion eines Gases in ein Vakuum lässt sich die Fraktionierung über das Verhältnis der Geschwindigkeiten berechnen. Diese berechnen sich nach

$$v = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \tag{2.14}$$

wobei v die Molekülgeschwindigkeit, k die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur und m die Masse des Moleküls ist. Der Fraktionierungsfaktor ergibt sich nun als Verhältnis der Geschwindigkeiten der Isotope und damit als Verhältnis der Molmassen:

$$\alpha = \frac{v^*}{v} = \frac{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}}}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}} = \sqrt{\frac{m}{m^*}}$$
 (2.15)

Für den Wasserkreislauf ist eine Annahme der Diffusion in ein Vakuum nicht realistisch. Hier tritt eher der Fall auf, dass ein Gas durch ein Gasgemisch diffundiert. In diesem Fall muss die Molmasse des Gasgemisches, durch welches das Gas diffundiert mit berücksichtigt werden.

Craig und Gordon (1965) haben für die Fraktionierung bei der Verdunstung, bei der zusätzlich zur Gleichgewichtsfraktionierung eine diffusive Fraktionierung stattfindet, ein Modell vorgeschlagen, das mit Widerständen bei der Verdunstung arbeitet. Vorbild zu diesem Modell war das Langmuir resistance model. Dieses folgt dem Prinzip des Ohm'schen Gesetzes. Es gibt ein treibendes Potential, das durch die Bedingungen an den Grenzen der Schicht gegeben ist, und einen Widerstand. Daraus lässt sich einen Fluss berechnen.

Die treibende Kraft für einen Transport von Wasserdampf durch eine Schicht ist eine die Differenz der Luftfeuchtigkeit, also ein Gradient der Luftfeuchtigkeit über diese Schicht. Der Widerstand ρ ist definiert als

$$\rho = \frac{Z}{DC} \tag{2.16}$$

wobei Z die Dicke der Schicht, D der molekulare Diffusionskoeffizient und C die absolute Konzentration des Wasserdampfes ist.

In Abbildung 2.1 ist das, von Craig und Gordon (1965) vorgeschlagene Modell zur Berechnung der Verdunstung über einer offenen Wasseroberfläche zu sehen. Man sieht einen Aufbau in fünf Schichten. Zuunterst ist die Wasseroberläche mit einer isotopischen Zusammensetzung δ_L . Darüber liegt eine Grenzschicht mit der isotopischen Zusammensetzung $\delta_V = \delta_L + \varepsilon_{V/L}$ und einer Luftfeuchtigkeit von 100%. In darüber liegenden Schichten nimmt die Luftfeuchtigkeit bis auf die Luftfeuchtigkeit h_N der zuoberst liegenden Schicht, der freien Atmosphäre zu. Die freie Atmosphäre hat die isotopische Zusammensetzung δ_A . Dazwischen liegen die diffusive Schicht und die turbulente Schicht.

12 2 Theorie

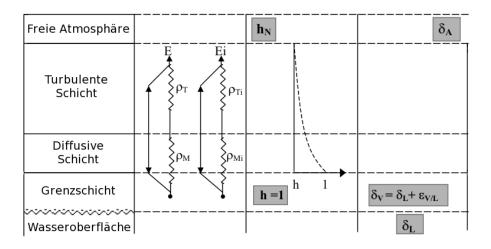


Abbildung 2.1: Verdunstungsmodell von Craig und Gordon (1965) (nach Mook (2000))

Für die Verdunstung in diesem System gilt

$$E = \frac{(1 - h_N)}{\rho} \tag{2.17}$$

wobei E der nach oben gerichtete Fluss des Wasserdampfes und h_N die Luftfeuchtigkeit der freien Atmosphäre ist. Hier wird nun angenommen, dass der gesamte Massenfluss dem Fluss von $H_2^{16}O$ entspricht. Für den Fluss des jeweiligen weniger häufig vertretenen Isotopes (z.B. $H_2^{18}O$ oder $HD^{16}O$) gilt dann

$$E^* = \frac{(\alpha_{V-L} R_L - h_N R_A)}{\rho^*}$$
 (2.18)

Hier ist R das Verhältnis der Isotope, also $H_2^{18}O/H_2^{16}O$ oder $HD^{16}O/H_2^{16}O$, die Indices L und A stehen für den Wasserkörper und die freie Atmosphäre, α_{V-L} ist der Gleichgewichtfraktionierungsfaktor zwischen Wasser und Wasserdampf und ρ^* der Widerstand für das jeweilige weniger häufig vertretene Isotop. Die Widerstände setzten sich aus den Widerständen der Diffunsionsschicht ρ_M und der turbulenten Schicht ρ_T zusammen. In der laminaren Schicht wird durch Diffusion fraktioniert. Daher ist ρ_M kleiner als ρ_M^* . In der turbulenten Schicht wird nicht fraktioniert. Deswegen ist ρ_T gleich ρ_T^* .

$$\rho = \rho_M + \rho_T \tag{2.19}$$

$$\rho^* = \rho_M^* + \rho_T^* \tag{2.20}$$

Die isotopische Zusammensetzung des nach oben gerichteten Flusses ist dann

$$R_E = \frac{E^*}{E} = \frac{\alpha_{V-L} R_L - h_N R_A}{(1 - h_N) \cdot \rho^* / \rho}$$
 (2.21)

umgeschrieben in die üblichere δ -Notation ist Gleichung 2.21

$$\delta_E = \frac{\alpha_{V-L}\delta_L - h_N\delta_A + \varepsilon_{V-L} + \varepsilon_{diff}}{(1 - h_N) - \varepsilon_{diff}}$$
(2.22)

Gleichung 2.22 lässt sich nähern zu

$$\delta_E \approx \frac{\delta_L - h_N \delta_A + \varepsilon_{V-L} + \varepsilon_{diff}}{(1 - h_N)} \tag{2.23}$$

wobei die Anreicherung bei der diffusiven Fraktionierung definiert wird als

$$\varepsilon_{diff} \equiv (1 - h_N) \left(1 - \frac{\rho^*}{\rho} \right)$$
 (2.24)

Mit den Gleichungen $\rho = \rho_M + \rho_T$ und $\rho^* = \rho_M^* + \rho_T^*$ lässt sich die Gleichung 2.24 umformen zu

$$\varepsilon_{diff} = (1 - h_N) \left[\frac{\rho_M}{\rho} \left(1 - \frac{\rho_M^*}{\rho_M} \right) \right]$$
 (2.25)

Da der Widerstand ρ proportional zur Diffusionskonstante D ist (siehe Gleichung 2.16), kann der hintere Teil der Gleichung 2.25

$$\left(1 - \frac{\rho_M^*}{\rho_M}\right) \tag{2.26}$$

umgeschrieben werden zu

$$\left(1 - \frac{D}{D_M^*}\right) = \triangle_{diff} \tag{2.27}$$

wenn nun $\rho_M/\rho \equiv \Theta$ definiert werden lässt sich die Anreicherung bei der diffusiven Fraktionierung ε_{diff} schreiben als

$$\varepsilon_{diff} = \Theta(1 - h_N) \triangle_{diff} \tag{2.28}$$

wobei für windige Bedingungen die Diffusionskoeffizienten durch einen Faktor n beeinflusst werden. Dieser Faktor n schlägt sich in Gleichung 2.28 als Multiplikator nieder.

$$\varepsilon_{diff} = n \cdot \Theta(1 - h_N) \triangle_{diff} \tag{2.29}$$

Für kleine Wasseroberflächen ist Θ gleich 1. Für sehr große Fläche, wie dem Mittelmeer nähert sich Θ 0.5 an. n kann für natürliche Bedingungen bei offenen Wasserflächen auf

14 2 Theorie

0.5 gesetzt werden. Das Verhältnis der Diffusivitäten D/D^* kann zum Einen rechnerisch aus den Molmassenunterschieden der Isotope und der Molmasse des Gases durch das der Wasserdampf diffundiert bestimmt werden.

$$D/D^* = \left(\frac{m^*(m+m_{mix})}{m(m^*+m_{mix})}\right)^{1/2} \tag{2.30}$$

Mit m der Masse des Moleküls, welches das leichtere Isotop enthält, m^* der Masse des Moleküls, welches das schwerere Isotop enthält, und m_{mix} der Molmasse des Gasgemisches durch das diffundiert wird. Zum Anderen wurde das Verhältnis der Diffusivitäten u.a. von Merlivat (1978) experimentell bestimmt. Für Sauerstoff-18 wurde $^{18}\Delta_{diff}$ =-28.5‰ und für Deuterium $^{2}\Delta_{diff}$ =-25.1‰ gemessen worden.

Gonfiantini (1986) stellte aus verschiedenen Messungen eine Beziehung für die Bestimmung des diffusiven Anreicherungsfaktor $\triangle \varepsilon_{diff}$ auf.

$$\Delta^{18} \varepsilon_{diff} = 14.2 \cdot (1 - h) \tag{2.31}$$

$$\Delta^2 \varepsilon_{diff} = 12.5 \cdot (1 - h) \tag{2.32}$$

Die Gleichung 2.32 gilt für die diffusive Fraktionierung von Sauerstoff-18, die Gleichung 2.32 für Deuterium. Mit dem so bestimmten Anreichungsfaktor $\Delta \varepsilon_{diff}$ lässt sich die diffusive Fraktionierung bei laminarem Transport berechnen.

2.3 Rayleighfraktionierung

Ein Prozess, der häufig bei der Isotopenfraktionierung vorkommt ist der Rayleigh-Prozess. Bei einem Rayleigh-Prozess werden aus einem vorhandenem Reservoir Teile in einen anderen Zustand überführt und dann sofort, ohne weitere Wechselwirkung aus dem Reservoir entfernt. Dieser Prozess ist zum Beispiel beim Kondensieren von Wasserdampf in der Atmosphäre zu beobachten. Wasserdampf kondensiert, dabei werden die Isotope fraktioniert, das Kondensat regnet aus und wird dem Einfluss des Reservoirs entzogen.

Dies wird durch die Differentialgleichung

$$f dR_r = (\alpha - 1)R_r df \tag{2.33}$$

beschrieben. Wobei R das Verhältnis zwischen dem weniger häufigen Isotop und dem häufigeren Isotop ist, der Index r steht hier für das Reservoir, f ist der verbleibende Anteil im Reservoirs und α ist der Fraktionierungsfaktor.

Eine Möglichkeit eine Rayleighfraktionierung zu berechnen ist es, diese Gleichung zu integrieren. Wenn die Gleichung 2.33 integriert wird, muss anstelle des variablen und

temperaturabhängigen α ein gemitteltes $\bar{\alpha}$ verwendet werden (Siegenthaler und Matter, 1983). Es ergibt sich

$$R_v = R_{v0} f^{\bar{\alpha} - 1} \tag{2.34}$$

für die isotopische Zusammensetzung des verbleibenden Wasserdampfes und

$$R_c = \alpha R_{v0} f^{\bar{\alpha} - 1} \tag{2.35}$$

für die isotopische Zusammensetzung des kondensierten Niederschlages.

Eine weiter Möglichkeit ist es, die Differentialgleichung numerisch zu integrieren. Mit dieser Methode ist es möglich einen von der Temperatur abhängigen Fraktionierungsfaktor zur Berechnung der Isotopenverteilung zu verwenden. Dies wird zum Beispiel von Appelo (2003) in einer älteren Version von PhreeqC implementiert. Er berechnet hier zunächst für jeden Zeitschritt die verdunstete Menge Wasserdampf. Wobei er annimmt, dass die Menge Wasserdampf mit der verdunsteten Menge $\delta^{16}O$ übereinstimmt. Diese ist abhängig von der Temperatur. Mit der vorgegebenen Temperatur berechnet er anschließend einen Fraktionierungsfaktor. Für jeden Zeitschritt wird dann der Anteil $\delta^{18}O$ im Wasserdampf über eine Gleichgewichtsfraktionierung berechnet.

2.4 Isotopeneffekte

Bei der Beschreibung des Verhaltens von Isotopen im hydrologischen Kreislauf werden momentan hauptsächlich experimentell ermittelte Effekte beschrieben. Diese Effekte beziehen sich dann sowohl auf großräumige als auch auf kleinräumige Veränderungen in der isotopischen Zusammensetzung. Großräumige Effekte sind der Längeneffekt und der Kontinentaleffekt. Kleinräumige Effekte sind der Höheneffekt, der saisonale Effekt und der Höheneffekt. Viele der Effekte lassen sich auf die Temperaturabhängigkeit der Fraktionierung zurück führen.

2.4.1 Breiteneffekt

Dansgaard (1964) beobachtete dass es einen Zusammenhang zwischen der isotopischen Zusammensetzung und der geografischen Breite gibt. Er fand diesen Zusammenhang durch einen Vergleich von gemessen Isotopenwerten von Stationen auf der ganzen Welt. Die Stationen haben mit größerer geografischen Breite eine niedrigere Jahresdurchschnittstemperatur. Damit lässt sich, über die Temperaturabhängigkeit der Fraktionierung auch der Zusammenhang der isotopischen Zusammensetzung und der geografischen Breite erklären. Dieser Effekt wird in den polaren Regionen noch durch einen Kontinentaleffekt verstärkt.

16 2 Theorie

2.4.2 Kontinentaleffekt

Luftmassen, die vom Meer kommend über einen Kontinent ziehen, werden zum Abregnen gezwungen. Dabei verändert sich die isotopische Zusammensetztung des Wasserdampfes in der Luftmasse und damit auch die daraus entstehenden Niederschläge. Durch die Isotopenfraktionierung reichern sich die schweren Isotope im Niederschlag an. Und gleichermaßen wird der Wasserdampf in der Luftmasse im Laufe ihrer Zugbahn isotopisch leichter. Dies bedingt wiederum, dass Niederschläge mit größerem Abstand zur Küste isotopisch leichter sind. Diese Beobachtung wird als Kontinentaleffekt bezeichnet.

2.4.3 Höheneffekt

Wenn eine Luftmasse auf eine Steigung oder ein Gebirge trifft, kommt es zu orographischem Niederschlag. Bei Niederschlägen, die in verschiedenen Höhen gebildet werden, lässt sich eine Veränderung der Isotopensignatur beobachten. Mit zunehmender Höhe werden die Niederschläge isotopisch leichter. Dieser Höheneffekt beträgt zwischen -0.15‰ und -0.5‰ auf 100 m (Clark und Fritz, 1997). Dieser Effekt lässt sich mit sukzessivem Ausregenen beim Aufstieg und einem damit verbundenem Rayleigh-Prozess erklären.

3 Ergebnisse

In dieser Arbeit soll ein, auf physikalischen Prozessen basiertes, konzeptionelles Modell der Veränderung der Isotopenzusammensetzung im Niederschlag entworfen werden. Dazu wird die Bildung des Niederschlages zur Modellierung in drei Teilmodelle aufgeteilt. Abbildung 3.1 zeigt das Konzept dieser Aufteilung. Im ersten Teilmodell wird durch Verdunstung über der Meeresoberfläche eine feuchte Luftmasse gebildet. Die so generierte Luftmasse wird im zweiten Teil des Modells über eine Landmasse transportiert. Hierbei regnet sie teilweise aus und verändert so ihre isotopische Zusammensetzung. Im dritten Teilmodell regnet der Niederschlag am betrachteten Ort aus. Hier wird die isotopische Zusammensetzung von der Höhe der Fraktionierung und dem damit verbundenen Ausregnen bestimmt.

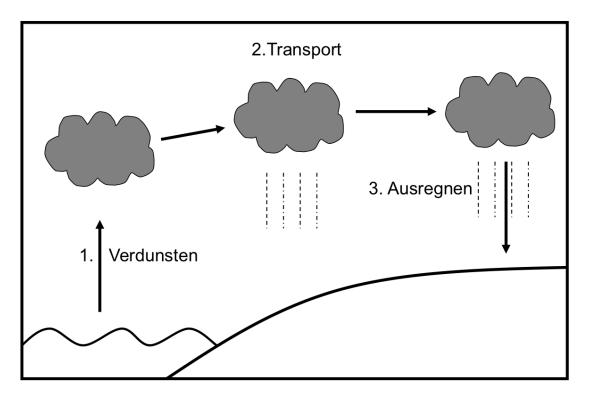


Abbildung 3.1: Teilung des Modells in drei Teilmodelle: (1)Verdunstung, (2)Transport und (3)Ausregnen

18 3 Ergebnisse

3.1 Verdunstung

Das erste Teilmodell beschreibt die Verdunstung über der Meeresoberfläche. Es setzt sich aus zwei modellierten Prozessen zusammen (siehe Abbildung 3.2). Der Erste ist die Gleichgewichtsfraktionierung von der Wasseroberfläche in eine Grenzschicht. Dieser Prozess reicht nicht aus um die Wirklichkeit abzubilden (Craig und Gordon, 1965). Daher gibt es einen zweiten Prozess, die diffusive Fraktionierung beim laminaren Transport durch eine nicht wasserdampfgesättigte Schicht, die über der Grenzschicht liegt, in eine Zone des turbulenten Transportes hinein. Durch die turbulente Schicht wird der Wasserdampf dann ohne Fraktionierung in die freie Atmosphäre transportiert.

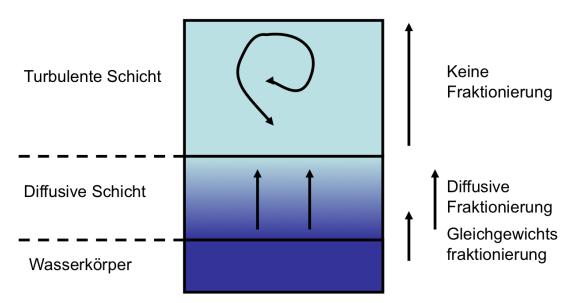


Abbildung 3.2: Konzept des Verdunstungsmodell: Zwischen dem Wasserkörper und der diffusiven Schicht tritt eine Gleichgewichtsfraktionierung, durch die diffusive Schicht hindurch eine diffusive Fraktionierung

3.1.1 Beschreibung des Verdunstungsmodell

Die temperaturabhängige Gleichgewichtsfraktionierung wurde in einem Python-Programm mit dem Skript gleichgewicht.py, welches wiederum auf die übergeordnete Klasse frac.py zugreift, umgesetzt (siehe Anhang). Hier wird nach Gleichung 2.11 auf Seite 10 und Parametern von Majoube (1971) ein temperaturabhängiger Fraktionierungsfaktor berechnet.

$$10^{3} ln\alpha = 1.1137 \cdot T^{-2} - 0.4156 \cdot T^{-1} - 2.0667 \tag{3.1}$$

Wobei die Temperatur hier in Kelvin angegeben wird. Die Gleichung gilt nur für Temperaturen von 0° C bis 100° C. Für Temperaturen unter dem Gefrierpunkt ist der letzte

3.1 Verdunstung

Summand +3.1:

$$10^{3} \ln \alpha = 1.1137 \cdot T^{-2} - 0.4156 \cdot T^{-1} + 3.1 \tag{3.2}$$

Mit diesem Fraktionierungsfaktor wird ausgehend von einer anfänglicher Isotopenzusammesetzung im Meereswasser δ_0 eine Gleichgewichtsfraktionierung vollzogen, die eine Isotopenzusammensetzung erzeugt, die der einer wasserdampfgesättigten Grenzschicht über der Wasseroberfläche entspricht. Dieser Schritt repräsentiert die Fraktionierung vom Wasserkörper in eine Grenzschicht, die eine Luftfeuchtigkeit von 100% hat.

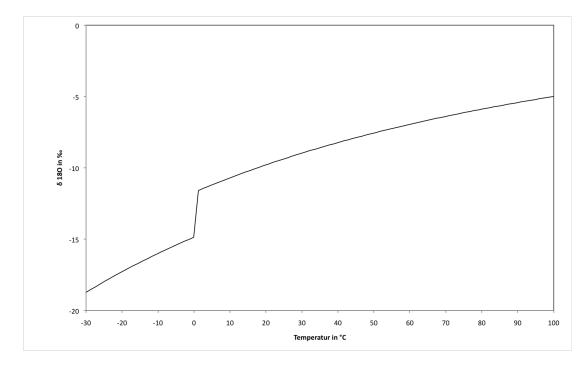


Abbildung 3.3: Gleichgewichtsfraktionierung in einem Temperaturbereich von -30°C bis 100°C

In Abbildung 3.3 ist der temperaturabhängige Verlauf der Gleichgewichtsfraktionierung zu sehen. Die isotopische Zusammensetzung des Wassers wurde hier auf $\delta 18O_0=0\%$ gesetzt. Mit höherer Temperatur ergeben sich schwerere isotopische Werte in der Grenzschicht. Für 5°C ist der Isotopenwert in der Grenzschicht -11.2%, bei 100°C nur -5%. Der Verlauf der Kurve ist nicht linear. Bei 0°C gibt es einen Sprung von -14.9% auf -11.7%.

Im nachfolgenden Schritt wird der laminare Transport der feuchten Luft durch eine nicht wasserdampfgesättigte Schicht modelliert. Während des laminaren Transportes werden die Isotope durch Diffusion fraktioniert.

Wie vorher gezeigt (2.2.3) gibt es verschiedene Möglichkeiten den laminaren Transport mit diffusiver Fraktionierung zu berechnen. Da es sich nicht um eine Diffusion in ein Vakuum handelt, kann Gleichung 2.15 nicht verwendet werden. Gonfiantini (1986) leitete

20 3 Ergebnisse

aus verschiedenen Messungen für die Diffusion von Wasserdampf mit unterschiedlichen Isotopen Faktoren ab, mit denen für die meisten in der Natur existierenden Bedingungen diffusive Fraktionierung berechnet werden kann (siehe Gleichung 2.32 und 2.32 auf Seite 14).

$$\Delta \varepsilon^{18} O = 14.2 \cdot (1 - h) \Delta \varepsilon^2 H = 12.5 \cdot (1 - h) \tag{3.3}$$

Im Python-Programm *evapo.py* wurde die Verdunstung von der Meeresoberfläche in die freie Atmosphäre mit Gleichgewichtsfraktionierung und diffusiver Fraktionierung modelliert.

3.1.2 Sensitivitätsanalyse

Die Parameter, die dieses Teilmodell beeinflussen sind die Temperatur der Wasseroberfläche und die Luftfeuchtigkeit in der diffusiven Schicht. In Abbildung 3.4 sind die Auswirkungen der Veränderungen dieser Parameter gezeigt. Auf der x-Achse ist die Temperatur aufgetragen, auf der y-Achse die $\delta^{18}O$ -Werte die nach der Fraktionierung in der freien Atmosphäre, also oberhalb der turbulenten Schicht herrschen, wenn eine Anfangskonzentration im Wasser von $\delta^{18}O = 0\%$ angenommen wird. Die verschiedenen Kurven stellen die unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten dar, wobei von oben nach unten die relative Luftfeuchtigkeit von 100% auf 0% sinkt. Man sieht deutlich, dass bei höherer Temperatur die $\delta^{18}O$ -Werte steigen, der Wasserdampf also isotopisch schwerer ist, also noch mehr schwere Isotope enthält, als bei niedrigeren Temperaturen. Der Verlauf der Kurven ist, wie bei der reinen Gleichgewichtsfraktionierung nicht linear. Je niedriger die Luftfeuchtigkeit ist, desto geringer sind die $\delta^{18}O$ -Werte im Wasserdampf, desto weniger schwere Isotope sind noch im Wasserdampf enthalten. So liegen die $\delta^{18}O$ -Werte bei 100% Luftfeuchtigkeit bei etwa -10\%, bei einer Luftfeuchtigkeit von 0% bei -25 %. Beträgt die Luftfeuchtigkeit 100% sind die Werte mit denen einer reinen Gleichgewichtsfraktionierung identisch, z.B. ist bei 25°C und 100% Luftfeuchtigkeit die $\delta^{18}O$ -Konzentration -9.3 \%.

3.1.3 Szenarienanalyse

Es werden hier zwei Szenarien betrachtet. Zum Einen ein warmes und feuchtes und zum Anderen ein warmes und trockenes. Als Vergleichswerte für die unveränderte Situation werden hier 18°C für die Temperatur und eine relative Luftfeuchtigkeit von 50% angenommen. Eine Erhöhung der Temperatur von 4°C ergibt eine Verringerung der $\delta^{18}O$ -Werte von 0.4% (siehe Tabelle 3.1). Eine Veränderung der Luftfeuchtigkeit von 10%, also eine Erhöhung auf 60% oder eine Verringerung auf 40%, resultiert in einer Erhöhung der $\delta^{18}O$ -Werte um 1.4% oder einer Verringerung der $\delta^{18}O$ -Werte um

3.2 Transport 21

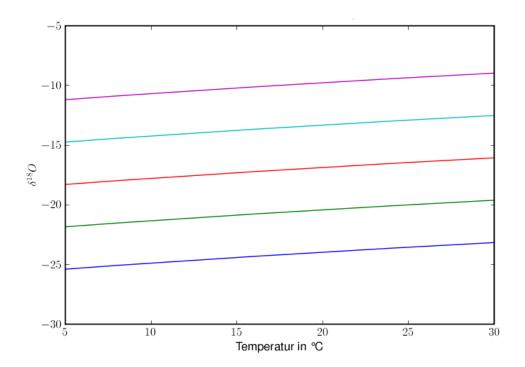


Abbildung 3.4: Änderung der $\delta^{18}O$ -Werte im Verdunstungsmodell, bei Änderung der Parameter Temperatur und Luftfeuchtigkeit: die Luftfeuchtigkeit fällt von 100% bei der obersten Kurve auf 0% bei der untersten Kurve

1.4%bei einer Temperatur von $22^{\circ}\mathrm{C}$, respektive. Folglich sind bei einem warmen und feuchten Szenario (Temperatur $22^{\circ}\mathrm{C}$, Luftfeuchtigkeit 60%) die $\delta^{18}O\text{-Werte}$ um 1.8%erhöht, während sie bei einem warmen und trockenem Szenario (Temperatur $22^{\circ}\mathrm{C}$, Luftfeuchtigkeit 40%) um 1% verringert sind.

Tabelle 3.1: Vergleich der Auswirkungen von Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf die $\delta^{18}O ext{-Werte}$

T in °C	rel. Luftfeuchtigkeit		
	40%	50%	60%
18	-18.5‰	-17.1‰	-15.6‰
22	-18.1‰	-16.7%0	-15.3%

3.2 Transport

Beim Transport einer Luftmasse über einer Landmasse wird eine Veränderung der Isotopenwerte beobachtet. Wie in Kapitel 2.4.2 erwähnt, wird dieser Effekt Kontinentaleffekt genannt. In diesem Teil der Arbeit soll der Kontinentaleffekt mit Hilfe einer Rayleighfraktionierung modelliert werden. Die Verwendung der Rayleighfraktionierung begrün-

22 3 Ergebnisse

det sich darin, dass beim Transport einer Luftmasse der kondersierte Wasserdampf sofort als Niederschlag ausregnet und sich das Reservoir kontinuierlich verkleinert. Wichtig für die Anwendung des Rayleighfraktionierung ist, das der kondensierte, und damit fraktionierte, Teil der Luftmasse nicht in Kontakt mit dem Reservoir bleibt, sondern sofort abgeführt wird. Dies ist hier durch den Prozess des Ausregnens gegeben. Diese Situation entspricht einer klassischen Rayleighfraktionierung. Bei früheren Berechnungen wurde der verbleibende Anteil, d.h. der Wasserdampf in der Luftmasse f, entweder frei festgelegt, oder als Kalibrierungsparameter verwendet, z.B. Craig und Gordon (1965) oder über die Temperatur berechnet. Beispielhaft sei hierfür die Modellierung von Jouzel und Merlivat (1984) über den Transport von Wasserdampf über die Antarktis erwähnt. Diese Vorgehensweise ist jedoch für die meisten Kontinente nicht durchführbar, da kein so deutlicher Temperaturgradient vorliegt. Daher wird in dem hier erstellen Modell der Anteil des verbleibenden Wasserdampfes über den ausgeregneten Niederschlag berechnet. Der verbleibende Anteil des Wasserdampfes soll damit in Abhängigkeit der Länge der Zugbahn berechnet werden.

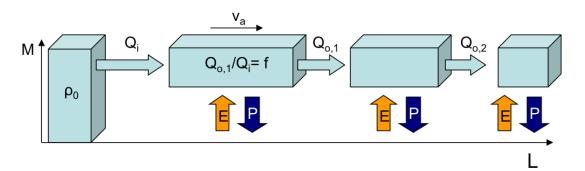


Abbildung 3.5: Konzept des Transportmodells: Mit der Entfernung zur Küste L, der Mächtigkeit der wasserdampfgefüllten Atmosphäre M, der absoluten Feuchte ρ_0 , der Zuggeschwindigkeit des Luftpaketes v_a , dem Zu- und Abstrom von Feuchte Q_i und Q_o , dem Niderschlag P und der Verdunstung E.

3.2.1 Beschreibung des Transportmodells

In Abbildung 3.5 ist das Konzept des Transportmodells zu sehen. Hier sieht man verschiedene Stadien der Bewegung eines Luftpaketes, welches entlang einer Zugbahn über eine Landmasse zieht. Dabei betrachten wir ein Luftpaket, dass über dem Meer gebildet wurde mit einer Breite b in Metern und einer Mächtigkeit M in Metern, der Höhe bis zu der die Atmosphäre effektiv Wasserdampf enthält.

Der Anteil des im Luftpaket verbleibenden Wasserdampfes ist nicht direkt abhängig von der Länge der Zugbahn. Um einen Zusammenhang zu finden betrachten wir zuerst den Feuchtetransport in der Atmosphäre. Das Luftpaket wird als Speicher für Wasser3.2 Transport 23

dampf angesehen. Der Inhalt des Speicher ist veränderlich. Die Änderung des Inhaltes dieses Speichers ist die Änderung des verbleibenden Anteils Wasserdampf f. Dieser Anteil kann angegeben werden aus den Wasserdampfflüssen in und aus dem Luftpaket. Dies sind der intialen Zustrom von Luftfeuchte Q_i und ein Abstrom von Luftfeuchte Q_o .

$$\triangle W_c = Q_i - Q_o \tag{3.4}$$

Wobei $\triangle W_c$ die Änderung des Wasserdampfspeichers im Luftpaket ist. Der verbleibende Anteil des Wasserdampfes f ist dann das Verhältnis zwischen der zu Beginn in das System einströmenden atmosphärischen Feuchte und ausfliessendem Strom am Ort der Berechnung, der Entfernung von der Küste.

$$f = \frac{Q_o}{Q_i} \tag{3.5}$$

Der Zustrom der Luftfeuchtigkeit berechnet sich aus der Geschwindigkeit des Feuchtetransportes v_a in $^{\rm m/a}$, der absoluten Luftfeuchtigkeit ρ_0 in $^{\rm kg/m^3}$ und der Fläche des Querschnittes durch den das Luftpaket zieht, die sich aus der Breite b in m und der Mächtigkeit M in m.

$$Q_i = v_a \cdot \rho_0 \cdot M \cdot b \tag{3.6}$$

Der Zustrom hat damit die Einheit kg a. Nun wird dieser Feuchtetransport in der Atmosphäre mit der hydrologischen Bilanz auf dem Kontinent gleichgesetzt. Um dies tun zu können, müssen die Bilanzgrößen Niederschlag P und Verdunstung E zum Einen von einem Volumenbezug auf einen Massenbezug gebrach, also mit der Dichte von Wasser (etwa $1 \, g/cm^3 = 1 \, kg/l$) multipliziert werden. Zum Anderen müssen der Niederschlag und die Verdunstung auf die Länge der bisherigen Zugbahn bezogen werden. Dazu müssen der Niederschlag und die Verdunstung mit der Breite b und der Länge der Zugbahn L multipliziert werden.

$$P(L) = P \cdot L \cdot b \cdot \rho \tag{3.7}$$

$$E(L) = E \cdot L \cdot b \cdot \rho \tag{3.8}$$

Damit haben P(L) und E(L) die Einheit kg/a Die Zu- und Abströme dagegen müssen auf den betrachteten Zeitraum bezogen werden. Hier in diesem Modell werden Werte für Jahresniederschläge und Jahresverdunstungen verwendet. Also müssen auch die Feuchteströme auf ein Jahr normiert werden. Jetzt lassen sich die Feuchteströme und die Bilanzgrößen gleichsetzen:

$$Q_i - Q_o = P(L) - E(L) \tag{3.9}$$

24 3 Ergebnisse

Daraus lässt sich dann der abfliessende Wasserdampfstrom Q_o berechnen

$$Q_o = Q_i - P(L) + E(L) (3.10)$$

Woraus sich dann mit Gleichung 3.5 der verbleibende Anteil des Wasserdampfes im Luftpaket berechnen lässt. Wenn bekannt ist, wie der Niederschlag und die Verdunstung entlang einer Trajektorie verteilt sind, kann folglich für jeden Abschnitt der Bahn die verbleibende Fraktion des Wasserdampfes bestimmt werden. Daraus lässt sich mit Hilfe der Rayleigh-Fraktionierung die isotopische Zusammensetzung des Reservoir (feuchtes Luftpaket)

$$R_v = R_{v0} f^{(\bar{\alpha} - 1)} \tag{3.11}$$

oder die isotopische Zusammensetzung des Niederschlages

$$R_p = \alpha R_{v0} f^{(\bar{\alpha}-1)} \tag{3.12}$$

berechnen. Wobei hier die integrierte Variante der Rayleigh-Fraktionierung verwendet werden kann, da während des Rayleigh-Prozesses keine großen Temperaturschwankungen erwartet werden. Zusätzlich hängt der Prozess des Aufteilens des Reservoirs nicht von der Temperatur ab. In dem hier vorgestellten Modell wird daher auch für α ein gemitteltes $\bar{\alpha}$ verwendet.

In der δ -Notation ist dann die Isotopenkonzentration im Reservoir

$$\delta_v(f) = \delta_{v0} + \varepsilon_{v-l} \cdot \ln f \tag{3.13}$$

und im Niederschlag

$$\delta_p(f) = \delta_v(f) + \varepsilon_{v-l} \tag{3.14}$$

Mit Hilfe dieser Formeln lassen sich jetzt Isotopenwerte entlang einer Trajektorie berechnen.

Die Realisierung des Transportmodells erfolgte durch die Darstellung in einer Excel-Tabelle. Tabelle 3.6 zeigt einen Ausschnitt dieser Realisierung mit einem Satz Beispielparametern. Im oberen Teil der Tabelle sind die Parameter, die den Transport oder die Fraktionierung beeinflussen zu sehen. Um einen beobachteten Kontinentaleffekt zu modellieren wird hier ein Parametersatz vorgestellt der wirklichkeitsnahe Werte verwendet. Dies sind ein Jahresniederschlag von 800 mm und eine Jahresverdunstung von 500 mm. Bei einer Dichte von Wasser von etwa 1 g/cm³ entspricht dies 800 kg/a m² und eine Verdunstung von 500 kg/a m². Für die Kondensation gilt die Annahme, dass sie in etwa 800 m Höhe stattfindet. Für die Temperatur der Fraktionierung wurde 8 °C angenommen, was der Temperatur in etwa 800 m Höhe entspricht. Daraus resultiert nach

3.2 Transport 25

A physical model of continental effects

Holtkamp & Kuells, 2008 Qa-Qo=(P-E)*L va*B*M*ro=P*L-E*L; L*L*1/T*T*kg/L³=kg/L²*L*L-kg/L²*L*L;

parameter	value	unit	explanation					
epsilon	9,3	%	fractionation factor water-vapour					
а	1,137		Temperature coefficients for empirical expression of epsilon(T)					
b	-0,4156		" ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' '					
С	-2,0667		"					
T	8	°C	Temperature in degree celsius at which condensation takes place					
	281	K	transformed to I	Kelvin				
epsilon(T)	10,9	‰	temperature dependent epsilon					
reference	-0,0018	‰/km	a typical value for continental effects					
va	3	m/s	velocity of moisture transport from sea to continent					
	94608	km/a	transformed to I	km/a				
ro	10	g/m³	density of air or	water content				
	0,01	kg/m³	transformed to	SI units				
Р	800	kg/m²	rainfall per year	on continent				
E	500	kg/m²	evaporation per year on continent (by plants without fractionation)					
M	2500	m	moist atmosphere height = height up to which most of the vapour is contained					
В	1	m	width of the homogeneous cross-section considered					
L	P(L)	E(L)	Qa	Qo	F	Referenz	delta vapoui	delta rain
km	ı/(m²*a)*m	kg/(m²*a)*m*m	kg/a	kg/a	-	% 0	%n	% 00

L	P(L)	E(L)	Qa	Qo	F	Referenz	delta vapou	delta rain
km	را(m²*a)*m	kg/(m²*a)*m*m	kg/a	kg/a	-	‰	‰	%
trajectory	otal rainfal	total ETP	moist flux	balance	fraction	obs. Effect	moisture	rain
0,00	l 800	500	2365200000	2365199700	1,00	-2,15	-13,00	-2,15
100	8E+07	50000000	2365200000	2335200000	0,99	-2,33	-13,14	-2,28
200	1,6E+08	100000000	2365200000	2305200000	0,97	-2,51	-13,28	-2,43
300	2,4E+08	150000000	2365200000	2275200000	0,96	-2,69	-13,42	-2,57
400	3,2E+08	200000000	2365200000	2245200000	0,95	-2,87	-13,57	-2,71
500	4E+08	250000000	2365200000	2215200000	0,94	-3,05	-13,71	-2,86
600	4,8E+08	300000000	2365200000	2185200000	0,92	-3,23	-13,86	-3,01
700	5,6E+08	350000000	2365200000	2155200000	0,91	-3,41	-14,01	-3,16
800	6,4E+08	400000000	2365200000	2125200000	0,90	-3,59	-14,16	-3,31
900	7,2E+08	450000000	2365200000	2095200000	0,89	-3,77	-14,32	-3,46
1000	8E+08	500000000	2365200000	2065200000	0,87	-3,95	-14,47	-3,62
1250	1E+09	625000000	2365200000	1990200000	0,84	-4,40	-14,87	-4,02
1500	1,2E+09	750000000	2365200000	1915200000	0,81	-4,85	-15,29	-4,44
1750	1,4E+09	875000000	2365200000	1840200000	0,78	-5,30	-15,72	-4,87
2000	1,6E+09	1000000000	2365200000	1765200000	0,75	-5,75	-16,18	-5,32
2250	1,8E+09	1125000000	2365200000	1690200000	0,71	-6,20	-16,65	-5,79
2500	2E+09	1250000000	2365200000	1615200000	0,68	-6,65	-17,14	-6,29
3500	2,8E+09	1750000000	2365200000	1315200000	0,56	-8,45	-19,37	-8,52
4000	3,2E+09	2000000000	2365200000	1165200000	0,49	-9,35	-20,68	-9,83

Abbildung 3.6: Beispiel des Transportmodells. Oben: Parameter. Unten: Berechnete Werte, L Länge der Trajektorie; P(L), E(L) Niederschlag bzw. Verdunstung in Abhängigkeit der Länge; Q_i , Q_o Zustrom und Abstrom der Feuchte; F verbleibender Anteil des Wasserdampfes; reference beobachteter Kontinentaleffekt; $delta_m, delta_rain$ Isotopenwerte des Wasserdampfes in der Luftmasse und dem Niederschlag.

$$10^3 ln\alpha = aT^{-2} + bT^{-1} + c (2.11)$$

und Gleichung 2.5

$$\varepsilon = (\alpha - 1) \cdot 10^3 \tag{2.5}$$

ein ε von $10.6\,\%$. Mit der Geschwindigkeit des Feuchtetransportes von $3\,\mathrm{m/s}$ (sind $9.4\cdot10^7\,\mathrm{m/a}$) benötigt ein Feuchtepaket etwa vier Tage um vom Atlantik über Spanien und Frankreich nach Deutschland zu ziehen. Die Feuchte wird auf $10\,\mathrm{g/m^3}$ gesetzt. Dies entspricht der Wassermenge, die bei einer Temperatur von $10\,\mathrm{^\circ C}$ zur Sättigung führt. Da-

26 3 Ergebnisse

mit ist bei 8°C ein Teil der Feuchtigkeit in Tröpfchenform. Etwa 3/4 des Wasserdampfes in der Atmosphäre ist bis in einer Höhe von 3000 m enthalten. Daher wurde die Mächtigkeit der wasserdampfgefüllten Atmosphäre hier mit 2500 m angenommen. Die Breite wurde normiert auf 1 m. Ein mit diesen Parametern modellierter Kontinentaleffekt, zeigt beim grafischen Vergleich eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und einem beobachteten Kontinentaleffekt in Europa (-1.8 % /1000km(Clark und Fritz, 1997)) zu erreichen. Die Daten, aus denen der beobachtete Effekt abgeleitet wurde, repräsentieren einen Bereich, der sich von der Spanischen Atlantikküste über Frankreich und Deutschland bis hin zum Ural erstreckt. Freiburg läge dabei etwa in einer Entfernung von 1250 km von der Küste. Die Berechnung des Models erfolgte über die entsprechende Entfernung.

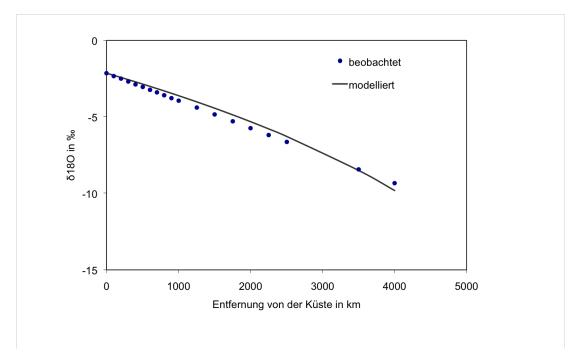


Abbildung 3.7: Vergleich des modellierten Kontinentaleffektes mit einem beobachtetem Kontinentaleffekt (-1.8 % / 1000 km)

In Abbildung 3.7 ist sowohl der beobachtete Kontinentaleffekt (Punkte) als auch der modellierte Kontinentaleffekt (Linie) zu sehen. Dargestellt ist der Kontinentaleffekt für Sauerstoff-18. Auf der x-Achse ist die Entfernung von Ursprungsort der Luftmasse und auf der y-Achse die Isotopenkonzentration. Für die ursprüngliche Zusammensetzung des Wasserdampfes δ_{v0} wurde hier -13 % angenommen, ein Wert der etwa einer Isotopenzusammensetzung von Wasserdampf entspricht, der von einer Meeresoberfläche in den mittleren Breiten verdunstet ist. Deutlich zu sehen ist, dass, obwohl der zugrundelie-

3.2 Transport 27

gende Prozess eine Rayleigh-Fraktionierung ist, die Kurve nicht dem typischen Verlauf einer Rayleigh-Fraktionierung entspricht.

3.2.2 Sensitivitätsanalyse

In dem oben beschriebenen Transportmodell gibt es viele Parameter. Diese haben eine physikalische bzw. meteorologische Bedeutung. Um zu untersuchen welche Parameter sensitiv reagieren und welche Veränderungen der Parameter in welcher Weise auf die Isotopenzusammensetzung im Niederschlag und im Wasserdampf der sich bewegenden Luftmasse auswirken, wird hier durch Variation der Parameter die Sensitivität getestet.

Die zu verändernden Parameter sind Niederschlag, Verdunstung, Feuchte, Geschwindigkeit des Feuchtetransports, Mächtigkeit der mit Wasserdampf gefüllten Atmosphäre und die Temperatur der Fraktionierung. Alle Änderungen der Parameter wurden in realistisch zu erwartendem Umfang erhöht bzw. verringert. Die Parameter Feuchte, Geschwindigkeit und Mächtigkeit beeinflussen direkt den zur Verfügung stehenden Wasserdampf. Die Parameter Niederschlag, Verdunstung und Temperatur dagegen wirken im Bereich der Zugbahn.

In Abbildung 3.8 sieht man die Ergebnisse bei veränderten Parametern. In Abbildung 3.8a sind noch einmal die Standardparameter zum Vergleich zu sehen. In Abbildung 3.8b ist die Temperatur der Fraktionierung um 4°C erhöht. Die modellierten Werte (Linie) des Niederschlages verschieben sich leicht nach unten, die Niederschläge werden also isotopisch leichter. Besonders in Küstennähe verändert sich die isotopische Zusammensetzung in Richtung negativerer $\delta^{18}O$ -Werte. Die isotopische Zusammensetzung des Wasserdampfes in der Luftmasse dagegen wird bei erhöhter Temperatur schwerer (siehe Abbildung 3.9). Hierbei ändern sich die Werte in Küstennähe nicht, jedoch gibt es einen leichten Anstieg in großer Entfernung zu Küste. Wenn der Niederschlag sich um $100\,\mathrm{mm/a}$ erhöht, verringert sich der $\delta^{18}O\text{-Wert}$ bei einer Entfernung von 1250 km (etwa Freiburg) von der Küste um 0.7‰. D.h. der Niederschlags wird isotopisch leichter, also sind weniger schwere Isotope im Niederschlag (Abbildung 3.8c). Die Kurve wird insgesamt steiler. In größerer Entfernung zur Küste gibt es zusätzlich einen massiven Abfall der Isotopenzusammensetzung. Bei einer Entfernung von 4000 km von der Küste fällt der $\delta^{18}O$ -Gehalt von -10% auf -15 %. Im Anfangsbereich, also in Küstennähe ändern sich die $\delta^{18}O$ -Werte dagegen nicht. Im Reservoir, im verbleibenden Anteil des Wasserdampfes, zeigt sich das gleiche Verhalten (siehe Abbildung 3.10). Dies ist auch bei den Veränderungen der folgenden Parametern der Fall. Bei einer um $100\,\mathrm{mm/a}$ erhöhten Verdunstung zeigt sich ein anderes Bild 3.8d. Der $\delta^{18}O$ -Wert erhöht sich bei einer Entfernung von 1250 km von etwa -4,0% um 0.6% auf -3,4%. In diesem Fall sind mehr schwere Isotope im Niederschlag enthalten. Die wird Kurve deutlich flacher. Auch hier ändern sich die $\delta^{18}O$ -Werte in Küstennähe nicht. Jedoch steigen die $\delta^{18}O$ -Gehalte 28 3 Ergebnisse

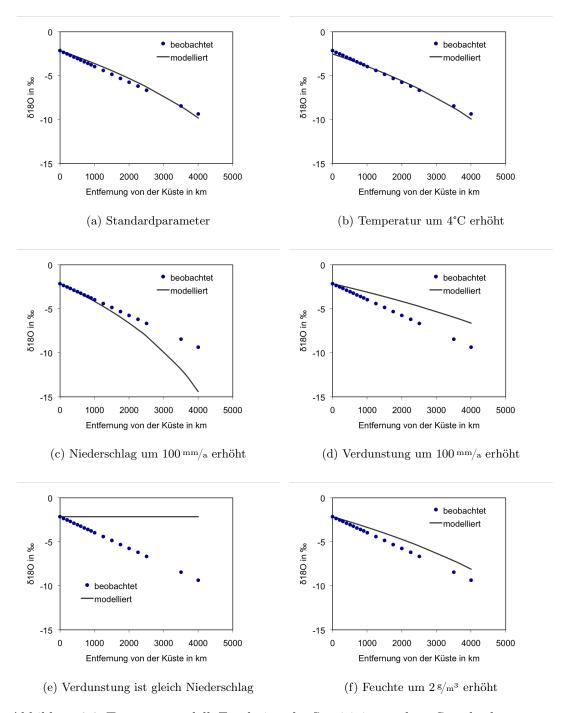


Abbildung 3.8: Transportmodell: Ergebnisse der Sensitivitätsanlyse, Standardparameter sind: Niederschlag $800\,\mathrm{mm/a}$, Verdunstung $800\,\mathrm{mm/a}$, Temperatur 8 °C , Feuchte $10\,\mathrm{g/m^3}$, Geschwindigkeit des Feuchtetransportes 3 m/s und Mächtigkeit der wasserdampfgefüllten Atmosphäre $2500\,\mathrm{m}$

bei einer Entfernung von $4000~\mathrm{km}$ von -10% auf -6.5~%. Besonders deutlich zeigt sich

3.2 Transport 29

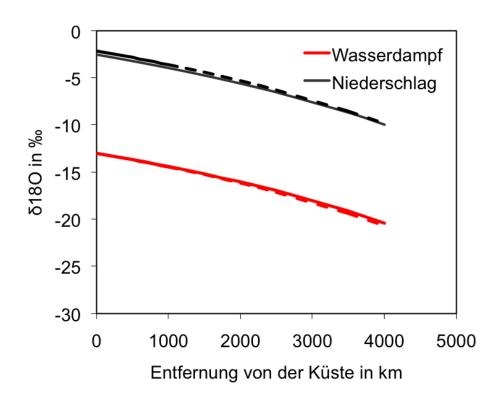


Abbildung 3.9: Veränderungen der $\delta^{18}O$ -Werte bei Erhöhung der Temperatur um 4°C (durchgezogen) gegenüber den Standardwerten(gestrichelt): (1) im Reservoir (Wasserdampf) und (2) im entfernten Anteil (Niederschlag).

dies, wenn die Verdunstung gleich dem Niederschlag ist 3.8e. In diesem Fall ergibt sich für die modellierten $\delta^{18}O$ -Werte ein Waagerechte. Der $\delta^{18}O$ -Gehalt bleibt konstant auf 2.15 ‰.

Eine Erhöhung der Parameter Feuchte, Geschwindigkeit und Mächtigkeit resultiert in einer Erhöhung des $\delta^{18}O$ -Wertes des Niederschlages wobei die Änderungen für diese drei Parameter identisch sind. Die Form der Kurve wird dabei leicht flacher. In Abbildung 3.8f ist dies am Beispiel der Feuchte gezeigt. Der Parameter Feuchte wird hier auf $12\,\mathrm{g/m^3}$ erhöht. In Küstennähe ändern sich die $\delta^{18}O$ -Werte kaum. In großer Entfernung steigen sie von etwa -10% auf -8‰.

3.2.3 Szenarienanalyse

Es wurden zwei Szenarien für die Szenarienanalyse ausgewählt: (1) warm und feucht und (2) warm und trocken. In der Diplomarbeit von Stölzle (2008) wurde festgestellt, dass diese beiden Szenarien sich in der Häufigkeit ihres Auftretens verändern werden.

30 3 Ergebnisse

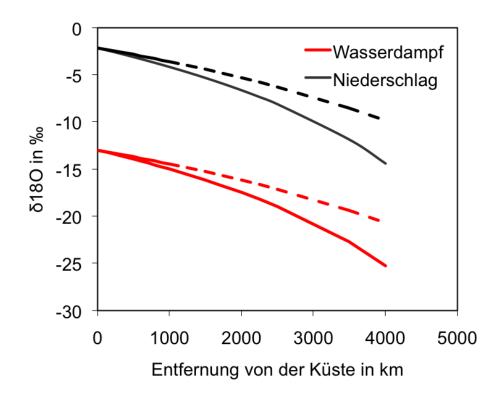


Abbildung 3.10: Veränderungen der $\delta^{18}O$ -Werte bei Erhöhung des Niederschlags um $100 \, \mathrm{mm/a}$ (durchgezogen) gegenüber den Standardwerten(gestrichelt): (1) im Reservoir (Wasserdampf) und (2) im entfernten Anteil (Niederschlag).

Daher kann es möglich sein, dass diese beiden Szenarien Auswirkungen auf die Isotopenzusammensetzung in Deutschland haben.

Im ersten Szenario wurde die Temperatur gegenüber den Standardwerten um 2°C und die verfügbare Feuchte um 2 g/m³, auf 12 g/m³, erhöht. Da mehr Feuchte vorhanden ist, ist davon auszugehen, dass auch der Niederschlag erhöht sein wird und da mehr Niederschlag vorhanden ist und die Temperatur steigt, ist auch die Verdunstung höher. In diesem Szenario wurde der Niederschlag und die Verdunstung um 10%, also auf 880 mm/a und 550 mm/a, respektive, erhöht. Durch mehr Feuchte und höhere Temperatur ist generell mehr Energie in der Atmosphäre vorhanden. Daher wird auch die Windgeschwindigkeit und damit die auch die Geschwindigkeit des Feuchttransportes steigen. Hier wurde diese Geschwindigkeit auf 3.5 m/s gesetzt.

In diesem Szenario steigen die $\delta^{18}O$ -Werte in einer Entfernung von 1250km von der Küste um 0.26%. Die Kurve in Abbildung 3.11 bekommt insgesamt einen flacheren Verlauf. Bei 4000 km Entfernung zur Küste ist die $\delta^{18}O$ -Konzentration von etwa -10% auf etwa -7.5% erhöht. In Küstennähe ändern sich die Isotopenwerte nur sehr gering, die isotopische Zusammensetzung wird geringfügig leichter (-0.2%).

3.3 Höheneffekt

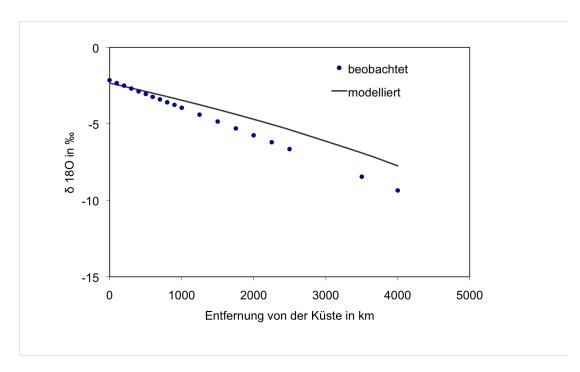


Abbildung 3.11: Transportmodell: Ergebnisse des ersten Szenarios (warm und feucht), Temperatur 10°C, Feuchte $12\,\mathrm{g/m^3}$, Niederschlag $880\,\mathrm{mm/a}$, Verdunstung $550\,\mathrm{mm/a}$, Geschwindigkeit des Feuchttransportes $3.5\,\mathrm{m/s}$.

Im zweiten Szenario wurde die Temperatur ebenfalls um 2 °C auf 10°C erhöht. Da es sich aber um ein warmes und trockenes Klima handel soll, wurde die Anfangsfeuchte auf 9 g/m³ verringert. Ebenso wurde die Verdunstung um 10%, auf 450 mm/a gesenkt. Der Niederschlag, die Mächtigkeit der feuchten Atmosphäre und die Transportgeschwindigkeit entsprechen den Standardwerten.

In diesem Szenario wird die Kurve (siehe Abbildung 3.12) deutlich steiler. In Küstennähe gibt es eine sehr schwache Verschiebung der Isotopenwerte nach unten (-0.2 %). Bei 1250 km Entfernung zur Küste ergibt sich ein Unterschied von -0.7%0 und bei 4000 km sogar eine Differenz von fast -4%0 auf etwa -14 %0.

3.3 Höheneffekt

Durch Verdunstung über der Meeresoberfläche wurde eine feuchte Luftmasse mit einer bestimmten Isotopenzusammensetzung erzeugt. Diese wurde im Transportmodelle über eine Landmasse transportiert und dabei isotopisch angepasst. In dem im folgenden behandelten Teilmodell, wird die Isotopenzusammensetzung des Wasserdampfes in dieser gesättigten Luftmasse verwendet um sie am betrachteten Ort auszuregnen. Hierbei wird die Höhe des Ausregnens betrachtet. Es wird ein beobachteter und empirisch

32 32 Ergebnisse

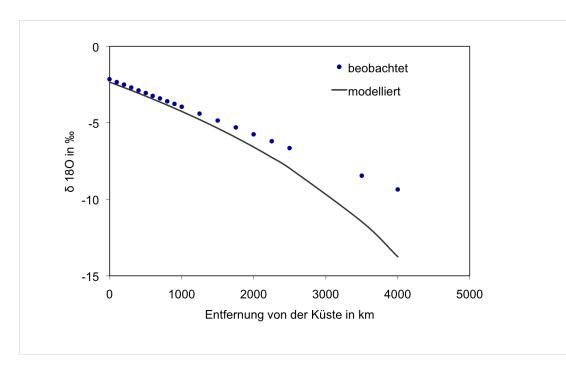


Abbildung 3.12: Transportmodell: Ergebnisse des zweiten Szenarios (warm und trocken), Temperatur 10°C, Feuchte $9\,\mathrm{g/m^3}$, Verdunstung $450\,\mathrm{mm/a}$, Niederschlag $800\,\mathrm{mm/a}$, Geschwindigkeit des Feuchttransportes $3\,\mathrm{m/s}$.

in der Literatur beschriebener Höheneffekt mit Hilfe physikalischer Grundlagen in ein konzeptionelles Modell umgesetzt.

3.3.1 Modellbeschreibung

Der Niederschlag, der in diesem Modell generiert werden soll, entsteht durch den Aufstieg einer Luftmasse und der damit verbundenen Abkühlung. Es handelt sich um ein kontinuierliches Verkleinern eines Reservoirs. Auch hier wird der ausgeregnete Niederschlag sofort aus dem System der Luftmasse entfernt. Grundlage für die Fraktionierung ist auch hier eine Rayleighfraktionierung. Alledings wird hier der verbleibende Anteil des Wasserdampfes nicht, wie im Transportmodell über die Länge der Zugbahn berechnet, sondern soll in Abhängigkeit der Höhe des Niederschlages angeben werden. Die Isotopenzusammensetzung δ ist abhängig vom verbleibenden Anteil f des Wasserdampfes in der Luftmasse. Dieser ist gleich dem Verhältnis der Feuchten ρ in der Höhe h und am Boden, die wiederum von der Temperatur T in der Höhe h und am Boden ab. Die Temperatur T_h basiert auf der Temperaturabnahme mit der Höhe, ist also eine Funktion von der Temperatur am Boden T_0 und dem verwendeten adiabatischen Gradienten. Werden diese Funktionen verknüpf bekommt man eine Abhängigkeit der Isotopenkonzentration

3.3 Höheneffekt

 δ von der Höhe h

$$\delta(f) \circ f(e) \circ e(T) \circ T(h) \tag{3.15}$$

Die Temperatur in der Höhe h berechnet sich über einen feuchtadiabatischen Gradienten. In dem hier beschriebenen, in ein Python-Programm umgesetztes Modell, wurde eine feuchtadiabatischer Gradient von $6.5\,^{\circ}$ C pro Kilometer Höhenunterschied verwendet (hoehe.py, siehe Anhang). Er entspricht einem mittleren Gradienten in Europa.

$$T_h = T_0 - 0.65 \cdot h/100 \tag{3.16}$$

Wobei hier die Temperaturen T_h und T_0 in Celsius und die Höhe h in Metern angegeben werden. Die absolute Feuchte in g/m^3 , die für beide Temperaturen berechnet wird, hängt nur von der Temperatur ab. Diese kann über eine nicht lineare Regression (Clark und Fritz, 1997) berechnet werden.

$$\rho = 0.0002 \cdot T^3 + 0.0111 \cdot T^2 + 0.321 \cdot T + 4.8 \tag{3.17}$$

Eine alternative Möglichkeit ist die Berechnung des Sättigungsdampfdruck über die Magnusformel. Der Sättigungsdampfdruck beschreibt einen Phasenübergang. Phasenübergänge lassen sich mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung berechnen. Für Wasser lässt sich der Sättigungsdampfdruck auch mit der Magnusformel berechnen, die eine spezielle Lösung der Clausius-Clapeyron-Gleichung ist

$$e = e_0 \cdot e^{\frac{17.5043 \cdot T}{T + 241.2}} \tag{3.18}$$

mit der Temperarur T in Celsius und einem Vorfaktor $E_0 = 6.11213 \,\text{hPa}$, der für die Berechnung des Sättigungsdampfdruckes über ebenen Wasseroberflächen gilt. Daraus wird die absolute Feuchte in g/m³ berechnet.

$$\rho = \frac{e}{R_w \cdot T} \cdot 10^5 \tag{3.19}$$

Wobei hier die Temperatur in Kelvin angegeben wird. $R_w = 462 \,\mathrm{J/kg\cdot K}$ ist die individuelle Gaskonstante für Wasserdampf. Die absolute Feuchte ρ in $\mathrm{g/m^3}$ angegeben. Der verbleibende Anteil des Wasserdampfes ergibt sich aus dem Verhältnis der Feuchten in der Höhe h und am Boden.

$$f = \frac{\rho_h}{\rho_0} \tag{3.20}$$

Mit diesem verbleibenden Anteil lässt sich nun über einen Rayleighfraktionierung die Isotopenzusammensetzung in Abhängigkeit der Höhe berechnen. Da die Temperatur der entscheidende Faktor für die Berechnung des verbleibenden Anteils des Wasserdampfes

34 3 Ergebnisse

ist, und die Temperatur sich über den Verlauf der Rayleighfraktionierung stark ändert, ist es notwendig, festzustellen ob die integrierte Variante oder die numerisch integrierte Variante der Rayleighfraktionierung besser geeignet ist (vgl. 2.3 auf Seite 14). In der ursprünglichen Differentialgleichung der Rayleighfraktionierung (vgl. Gleichung 2.33 auf Seite 14)

$$fdR_r = (\alpha - 1)R_r df (2.33)$$

ist ein temperaturabhängiger Fraktionierungsfaktor $\alpha(T)$ enthalten. Bei der Integration der Gleichung, muss ein gemitteltes $\bar{\alpha}$ verwendet werden. Bei einer numerischen Integration ist dies nicht notwendig. In Abbildung 3.13 ist ein Vergleich zwischen einer numerischen und einer integrierten Rayleighfraktionierung zu sehen. Man sieht (Abbildung 3.13), das sich ein Unterschied erst bei einem sehr geringen verbleibenden Anteil entwickelt. Bei einem verbleibenden Anteil von f=0.5 ist die Abweichung kleiner als 1%. Dieser Fall tritt bei einer Bodentemperatur von 25°C und einem Höhenunterschied von 2000 m auf. Wenn die Bodentemperatur um 15°C auf 10°C gesenkt wird, ergibt sich ein verbleibender Anteil von 0.42 und damit eine Abweichung zwischen den beiden Berechnungsmethoden von 1.5%. Ein Fehler von über 10% ist erst mit einem verbleibenden Anteil von weniger als f=0.2 festzustellen. Diese wird bei einer Rayleighfraktionierung bei der Modellierung eines Höheneffektes ungefähr bei einem Höhenunterschied von 4000 m erreicht.

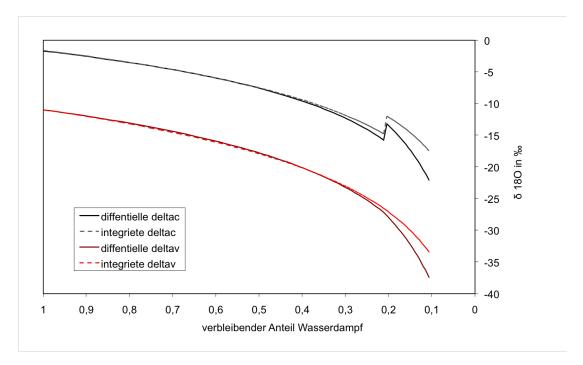


Abbildung 3.13: Vergleich zwischen einer integrierten und einer differentiell gerechneten Rayleighfraktionierung.

3.3 Höheneffekt 35

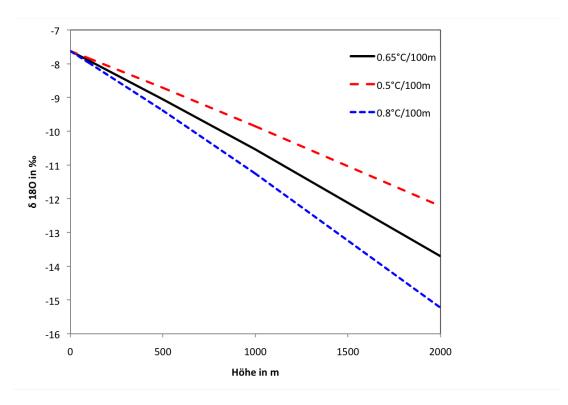


Abbildung 3.14: Modellierter Höheneffekt mit verschieden starken feuchtadiabatischen Gradienten.

In Abbildung 3.14 ist die durchgezogene Linie der modellierte Höheneffekt mit einer Steigung von -0.30 % /100m. Der einzige Parameter, der die Steigung beeinflusst, ist die Stärke des feuchtadiabatischen Gradienten, der wiederum beeinflusst, wie stark die Temperatur mit der Höhe abnimmt. Bei einem stärkeren feuchtadiabatischen Gradienten von $0.8\,^{\circ}\text{C}$ /100m ergibt sich eine erhöhte Steigung des Höheneffektes von -0.38 % /100m, bei einem feuchtadiabatischen Gradienten von $0.5\,^{\circ}\text{C}$ /100m eine abgeschächte Steigung des Höheneffektes von -0.23 % /100m.

36 3 Ergebnisse

4 Diskussion

Im vorhergehenden Kapitel wurde ein auf physikalischen Grundlagen basierendes konzeptionelle Modell erstellt und die Ergebnisse der Modellierung vorgestellt.

4.1 Verdunstung

In diesem Teilmodell wird die Verdunstung von der Oberfläche des Meeres bis in die freie Atmosphäre modelliert. Dieser Übergang beinhaltete zwei Fraktionierungen, die Gleichgewichtsfraktionierung von der Wasseroberfläche in die Grenzschicht und die diffusive Fraktionierung durch laminaren Transport von der Grenzschicht in die freie Atmosphäre.

4.1.1 Sensitivitätsanalyse

In Abbildung 3.3 zeigt die temperaturabhängige Gleichgewichtsfraktionierung. Der Verlauf der Kurve ist nicht linear. Nur der Fraktionierungsfaktor für Gleichgewichtsfraktionierung geht in die Gleichgewichtsfraktionierung ein. Daher liegt die Nichtlinearität in der nicht linearen Temperaturabhängkeit des Fraktionierungsfaktors α . Bei niedrigen Temperaturen ist, bei der Berechnung der Zustandsfunktionen (siehe Gleichung 2.8)

$$Q = \sigma^{-1} m^{3/2} \sum e^{-E/kT} \tag{2.8}$$

der Energieterm ($\Sigma e^{-E/kT}$) klein, daher kommen die Massenunterschiede deutlicher zum Tragen. Bei hohen Temperaturen dagegen ist der Energieterm groß, so dass die Massenunterschiede unwichtig werden. Der Sprung der δ -Werte bei 0°C entsteht durch eine unterschiedliche Fraktionierung über Eisflächen. Hier tritt eine stärkere Fraktionierung auf, daher sind weniger schwere Isotope im Wasserdampf über der Eisfläche, als über einer Wasserfläche wären, also ist der der δ -Wert geringer. Vermutlich sind die Energieunterschiede der Sublimationswärme der unterschiedlichen Isotope größer, als die der Verdampfungswärme.

Beim laminaren Transport durch die diffusive Schicht kommt es zu einer Fraktionierung durch unterschiedliche Diffusivitäten der Isotope. Eine höhere Feuchte, also mehr Wasserdampf in der diffusiven Schicht, führt zu höheren $\delta^{18}O$ -Werten. Es diffundieren

38 4 Diskussion

folglich mehr schwere Isotope durch die diffusive Schicht. Das bedeudet, dass bei einer höheren Luftfeuchtigkeit über der Wasseroberfläche die Fraktionierung schwächer ist. Umgekehrt bedeutet das, dass bei weniger Wasserdampf in der diffusiven Schicht weniger schwere Isotope durch diese Schicht diffundieren. Bei einer niedrigeren Luftfeuchtigkeit ist die Fraktionierung demnach stärker. Bei Diffusion durch eine wasserdampfgesättigte Schicht, z.B. der Grenzschicht, tritt keine Fraktionierung auf.

Eine mögliche Erklärung hierfür ist: In diesem Modell ist die Diffusion, die auf Grund er unterschiedlichen Diffusivitäten der Isotope stattfindet, der treibende Prozess für die Fraktionierung. Vermutlich findet Diffusion nur beim Transport statt. In der turbulenten Schicht ist die Diffusion, gegenüber dem turbulenten Transport, zu klein, daher wird in der turbulenten Schicht nicht fraktioniert. In der diffusiven Schicht ist der Gradient der Luftfeuchtigkeit die treibende Kraft für den laminaren Transport von Wasserdampf. Je größer der Gradient, desto stärker ist der Transport. Bei hoher Luftfeuchtigkeit ergibt sich ein kleiner Gradient, damit wenig Transport und damit wenig Fraktionierung. Bei niedriger Luftfeuchtigkeit stellt sich ein kleiner Gradient ein, dadurch gibt es mehr Transport und es wird stark fraktioniert.

4.1.2 Szenarienanalyse

Mit Hilfe des Modells wurden zwei verschiedene Szenarien untersucht. In einem warmen und feuchten Szenario werden die $\delta^{18}O$ -Werte größer, folglich ist die Fraktionierung abgeschwächt. Da hier sowohl die erhöhte Temperatur als auch die erhöhte Luftfeuchtigkeit die Fraktionierung abschwächen sind in diesem Szenario die $\delta^{18}O$ -Werte deutlich erhöht. Der erzeugte Wasserdampf enthält mehr schwere Isotope, daher hat die gebildete Luftmasse, die dann im weiteren Verlauf transportiert wird mehr schwere Isotope.

Betrachtet man ein Szenario in es warm und trocken ist, wird die Fraktionierung verstärkt. In einem solchen Szenario durch Verdunstung entstandener Wasserdampf befände sich in Abbildung 3.4 auf Seite 21 im unteren rechten Bereich. Zwar schwächt eine erhöhte Temperatur die Fraktionierung ab, jedoch wirkt sich eine verringerte Feuchte stärker aus (siehe Tabelle 3.1) und somit wird in einem warmen und trockenem Szenario die Fraktionierung verstärkt.

4.2 Transport

Dieses Teilmodell bildet in einer Excell-Tabelle den Kontinentaleffekt nach. Bei der Modellierung wurde festgestellt, dass Veränderung der Parameter keine in eine Richtung gerichtete Änderung der isotopischen Zusammensetzung des Niederschlags bewirkt. Allgemein kann man sagen, dass, wenn der Niederschlag, durch Veränderung der Parameter, leichter wird, also weniger schwere Isotope enthält, die Fraktionierung verstärkt

4.2 Transport 39

wird. Mit ist es gut möglich ein Anpassung an einen beobachteten Kontinentaleffekt zu erreichen (Abbildung 3.7 auf Seite 26).

4.2.1 Sensitivitätsanalyse

Wie in den Ergebnissen beschrieben sinken die $\delta^{18}O$ -Werte, wenn der Niederschlag sich erhöht. Hier kommt es also zu einer verstärkten Fraktionierung. Diese lässt sich damit erklären, dass durch den erhöhten Niederschlag die schweren Isotope schneller und stärker abgeführt werden.

Bei einer erhöhten Verdunstung tritt der umgekehrte Effekt auf. Durch die Verdunstung wird ein Teil des Ausgeregneten Wassers wieder zurück in die sich bewegende Luftmasse befördert. Dadurch wird der Effekt der Fraktionierung deutlich abgeschwächt.

Es gibt folglich einen deutlichen Zusammenhang zwischen dem gefallenen Niederschlag entlang der Zugbahn und der isotopischen Zusammensetzung des Niederschlags. Ebenso gibt es einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Verdunstung, die entlang der Zugbahn auftritt, und der isotopsichen Zusammensetzung. Dies wird besonders deutlich wenn die Verdunstung gleich dem Niederschlag ist, also aller Niederschlag wiederverdunstet wird, wie es z.B. in der Kalahari der Fall ist. Dann ergibt sich keine Fraktionierung (siehe Abbildung 3.8e auf Seite 28). Auch lassen sich so verschieden starke Kontinentaleffekte mit gestiegener Verdunstung erklären. Der beobachteter Kontinentaleffekt über dem Amazonasbecken ist laut Salati u.a. (1979) -0.75 % /1000km. Dieser lässt sich mit den Standardparametern aber einer Verdunstung von 650 mm/a modellieren (siehe Abbildung 4.1).

Eine erhöhte Temperatur schwächt die Franktionierung ab, da sie die $\delta^{18}O$ -Werte senkt. Dies ist in Küstennähe stärker. Ausserdem ist es der einzige Effekt, der einen Einfluss auf die isotopische Zusammensetzung in Küstennähe hat. Dies kommt daher, dass die Temperatur direkt auf die Fraktionierung einwirkt. Im Gegensatz dazu wirken die restlichen Parameter nur auf den verbleibenden Anteil des Wasserdampfes in der Atmosphäre und damit erst im Laufe der Zugbahn und auch stärker im Laufe der Zugbahn auf die isotopische Zusammensetzung des Niederschlags und des Reservoirs.

Parameter wie Feuchte, Geschwindigkeit und Mächtigkeit sind Anpassungsparameter, die zwar physikalische und messbaren Größen sind, aber dennoch hier relativ frei, wenn auch mit realistischen Werten, gewählt wurden. Diese Parameter haben direkten Einfluss auf den initial verfügbaren Wasserdampf. Damit regulieren sie den Anteil, der nach Niederschlag und Verdunstung noch im Reservoir verfügbar ist. Ist wenig Wasserdampf zu Anfang verfügbar, ist auch wenig des schweren Isotops vorhanden, also kommt es auch schnell (nach kurzer Zugstrecke) zu sehr leichten Niederschlägen. Auch der Wasserdampf in der Luftmasse ist dann schnell abgereichert an schweren Isotopen. Strömt dagegen viel Wasserdampf in das System, ist auch lange das schwere Isotop vorhanden. Es kommt

4 Diskussion

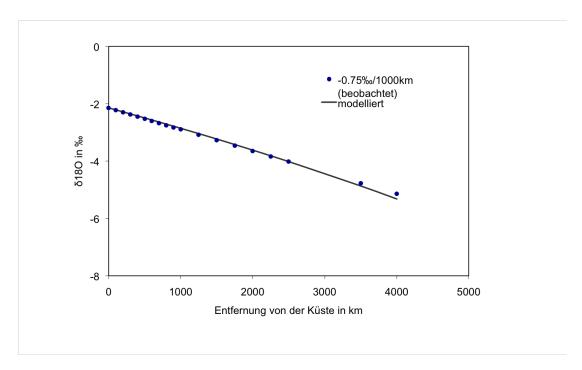


Abbildung 4.1: Kontinentaleffekt über dem Amazonasbecken, -0.75 % /1000km, modelliert mit einer Verdunstung von 650 mm/a.

erst spät zu einer Abreicherung an schweren Isotopen. Daher sinken die $\delta^{18}O$ -Werte der Niederschläge und des Reservoirs erst spät.

4.2.2 Szenarienanalyse

Auch im Transportmodell wurden zwei Szenarien untersucht. Hier wurden ebenfalls die Szenarien (1) warm und feucht und (2) warm und trocken gewählt. Im ersten Szenario wurden die Temperatur, die Feuchte, der Niederschlag, die Verdunstung und die Transportgeschwindigkeit erhöht. Dadurch fallen die Isotopenwerte in Küstennähe leicht, steigen aber im restlichen Verlauf an. Der Verlauf der Kurve ähnelt dann der Kurve für eine Erhöhung der Feuchte (siehe Abbildung 3.8f auf Seite 28). Wahrscheinlich hebt sich der Effekt, der durch einen erhöhten Niederschlag verursacht wird durch den Effekt, der erhöhten Verdunstung, auf. Dann wäre hauptsächlich der Effekt der aus der erhöhten Feuchte und der erhöhten Transportgeschwindigkeit resultiert, ausschlaggebend, für eine Änderung der isotopischen Zusammensetzung.

Im zweiten Szenario wurde die Temperatur erhöht und die Feuchte und die Verdunstung gesenkt. Dadurch senkten sich die $\delta^{18}O$ -Werte steil ab. Dieser Effekt resultiert sowohl aus der verminderten Feuchte als auch aus der verringerten Verdunstung.

4.3 Höheneffekt

4.3 Höheneffekt

Der Höheneffekt wurde modelliert mit einer Rayleighfraktionierung, die von einer Temperaturabnahme mit der Höhe abhängt. Dabei stellte sich heraus, dass die Stärke des Höheneffektes von der Steigung des feuchtadiabatischen Temperaturgradienten abhängt. Je steiler dieser ist, desto stärker ist auch die Fraktionierung bei einem Aufstieg einer feuchten Luftmasse.

Wenn man die so modellierten Höheneffekte mit Literaturwerten von beobachteten Höheneffekten vergleicht (siehe Abbildung 4.2), stellt sich heraus, dass ein, mit einem für Europa gemittelten adiabatischen Gradienten von $0.65\,^{\circ}\mathrm{C}$ /100m einen ähnlichen Gradienten von $-0.30\,\%$ /100m erzeugt, wie er von Bortolami (in Clark und Fritz (1997)) beobachtet wurde. Dem von Dubois und Flück (in Clark und Fritz (1997)) beobachteten Höheneffekt für den Schwarzwald, von $-0.19\,\%$ /100m entspricht dann ein etwas schwächerer adiabatischer Gradient von $0.50\,^{\circ}\mathrm{C}$ /100m, mit dem ein Höheneffekt von $-0.23\,\%$ /100m erzeugt wird.

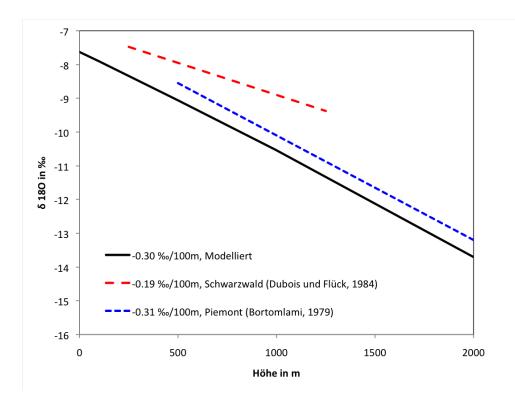


Abbildung 4.2: Vergleich zwischen modelliertem Höheneffekt und beobachteten Effekten aus Literaturwerten.

42 42 4 Diskussion

4.4 Übertragung auf Isotopendaten in Deutschland

Im Rahmen der Diplomarbeit von Schlotter (2007) wurde ein Isotopendatensatz von Willibald Stichler, Institut für Gewässerökologie in Neuenburg, bearbeitet. Dieser Datensatz besteht aus Monatsmittelwerten von $\delta^2 H$ und $\delta^{18} O$ im Niederschlag für acht Stationen des GNIP-Netzwerkes (Global Network of Isotopes in Precipitation) in Deutschland. Weiter wurde dieser Datensatz auf Trends untersucht. Dabei wurden vermehrt Trends hin zu schwereren aber auch zu leichteren isotopischen Zusammensetzungen im Niederschlag in Deutschland festgestellt. Diese Trends sind sowohl örtlich als auch zeitlich nicht gleichmäßig. Man kann daher nicht von einem einheitlichen Trend in Deutschland sprechen.

Stölzle (2008) hat in seiner Diplomarbeit die acht Stationen in Einflusszonen zusammengefasst. Dies geschah aufgrund der folgenden Prämissen: (1) die Stationen in einer Einflusszone liegen geografisch in einem zusammenhängenden Gebiet, das gleichartig gegliedert ist, (2) Veränderungsmuster der Isotopenzeitreihenmuster der Stationen innerhalb einer Zone lassen sich verknüpfen und (3) für die Stationen in einer Zone ist die Wirksamkeit von Wetterlagen ähnlich. Die so gefundenen Zonen sind in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Zone Küste besteht aus den Stationen Emmerich, Cuxhaven, Bad Salzuflen und Braunschweig (Nr. 1-4). In der Zone Ost ist nur Berlin (Nr. 5). Die Alpen wird ebenfalls nur von einer Station, Garmisch-Partenkirchen (Nr. 6), repräsentiert. In der Zone Südwest liegen Stuttgart und Würzburg (Nr. 7 und 8).

In Tabelle 4.1 werden die Trends für die Einflusszonen und die Stationen aufgeführt. Hierbei bedeutet ein p-Value unter 0.1, dass ein Trend signifikant ist. In Tabelle 4.1 sind demnach nur signifikante Trends aufgeführt. Eine positive Sen-Slope, also ein positiver Trend, zeigt einen Trend zu schwereren isotopischen Zusammensetzungen an, eine negative Sen-Slope einen Trend zu Leichteren. Es fällt auf, dass die meisten Trend positiv sind.

Ein Trend der in allen Zonen und auch in allen Stationen auftritt, ist ein Trend zu mehr schwereren Isotopen im Juni. In der Küstenzone gibt es zusätzlich in den Monaten Januar und Februar einen Trend bei den weiter von der Küste entfernten Stationen Bad Salzuflen und Braunschweig hin zu einer schwereren Isotopischen Zusammensetzung. Die Station Emmerich zeigt des Weiteren im November und Dezember einen Trend hin zu einer leichtereren isotopischen Zusammensetzung. Diesen Trend zeigen auch die Stationen der Zone Südwest. Dies könnte ein Hinweis auf eine Überlappung der beiden Zonen in diesem Zeitraum sein (Stölzle, 2008). Die Stationen Berlin und Garmisch, also die Stationen der Stationen der Zonen Ost und Alpen zeigen im Zeitraum von März bis Juni einen Trend hin zu mehr schweren Isotopen.

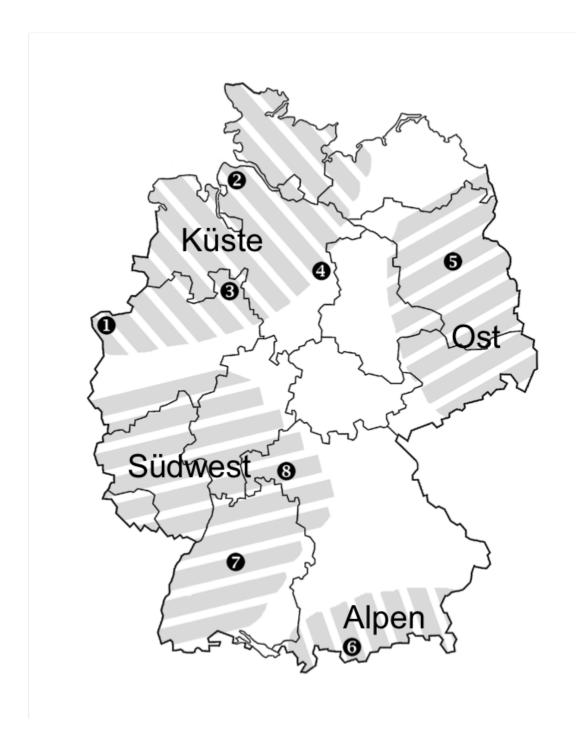


Abbildung 4.3: Isotopenstationen und Einflusszonen (Stölzle, 2008)

44 Diskussion

Tabelle 4.1: Trends der Isotopenzeitreihen nach Monaten für die Stationen, gegliedert in ihre zugehörigen Zonen (nach (Stölzle, 2008))

Nr.	Station	Monat	$\delta^{18}O$		Einflusszone
			p-value	Sen-Slope	
1	Emmerich	Jun	0,00050	0,12950	
		Nov	0,07640	-0,06884	
		Dez	0,08358	-0,07795	
2	Cuxhaven	Jun	0,07174	0,04261	
		Jul	0,09137	0,02954	
3	Bad Salzuflen	Jan	0,06913	$0,\!10892$	
		Feb	0,09688	0,09169	
		Jun	0,02306	0,06036	КЁЅТЕ
4	Braunschweig	Jan	0,04316	$0,\!10462$	
		Feb	$0,\!05782$	$0,\!13445$	
		Mrz	0,00085	$0,\!16147$	
		Mai	0,02910	0,89395	
		Jun	0,01096	$0,\!10393$	
		Nov	0,05253	-0,80997	
5	Berlin	Mrz	0,03248	0,08165	
		Apr	0,02002	$0,\!08662$	OST
		Jun	0,00037	$0,\!13376$	
		Jul	0,06602	0,05402	
6	Garmisch	Mrz	0,09137	0,09661	
		Apr	0,00163	$0,\!17904$	ALPEN
		Mai	$0,\!00152$	$0,\!12738$	
		Jun	$0,\!01195$	0,09504	
7	Stuttgart	Jun	0,02206	0,08014	
		Sep	0,00691	-0,11507	
		Nov	0,02558	-0,12754	
8	Würzburg	Jun	0,00304	$0,\!10882$	SÜDWEST
		Sep	0,04677	-0,07467	
		Nov	0,00490	-0,09856	
				,	

Die beobachteten Trends lassen sich nun mit den hier vorgestellten Modelle erklären. Mehr Schwerere Isotope lassen sich durch mehrere Effekte erklären. In Küstennähe lassen sich schwerere Isotope zum Einen durch veränderte Bedingungen bei der Verdunstung erklären. Wie man beim Verdunstungsmodell sehen kann, führen entweder tiefere Temperaturen oder eine erhöhte Luftfeuchtigkeit in der diffusiven Schicht zu einer verringerten Fraktionierung und damit zu schwereren Isotopen im Niederschlag. In den letzten Jahren waren eher steigende Temperaturen zu erwarten. Dagegen haben führen höhere Temperaturen wahrscheinlich eher zu höherer Luftfeuchtigkeit. Daher ist die erhöhte Luftfeuchtigkeit wahrscheinlicher eine Erklärung für schwerere Isotopische

Zusammensetzungen im Niederschlag. Weiter konnte man im Transportmodell sehen, dass auch eine erhöhte Temperatur bei der Fraktionierung im Transportmodell in Küstennähe auch zu mehr schwereren Isotopen im Niederschlag führen. Jedoch ist dieser Effekt vergleichsweise klein.

Aus den Ergebnissen von Stölzle (2008) geht hervor, dass generell im Sommer mit mehr Feuchte in der Atmosphäre zu rechnen ist. Daraus, zusammen mit einer erhöhten Temperatur, folgt auch, das mehr Energie in der Atmosphäre zu finden sein wird. Dies kann einen Einfluss auf die Transportgeschwindigkeit der Feuchte haben. Besonders aber ein Zunahme der atmospärischen Feuchte führt zu mehr schweren Isotopen im Niederschlag im Sommer. Dies kann auch in den vorgestellten Trends beobachtet werden: Alle Stationen zeigen im Juni einen Trend hin zu mehr schweren Isotopen.

Leichtere isotopische Zusammensetzungen können während des Transportes hauptsächlich durch mehr Niederschlag, weniger Verdunstung oder weniger Feuchte in der Atmophäre erzeugt werden. Auch während der Verdunstung über der Meeresoberfläche kann durch eine geringere Luftfeuchtigkeit eine leichtere Zusammensetzung im Wasserdampf entstehen, die sich dann im Niederschlag fortsetzt. Stölzle (2008) die relative Häufigkeit für trockene Wetterlagen im Dezember für die Jahre 2001 bis 2007 über dem Mittelwert lagen. Zusätzlich nehmen im September die Süd-West Wetterlagen, die in die Einflusszone Südwest Feuchte bringen, ab. Dies könnten Gründe sein, dass in den Monaten September bis Januar weniger Feuchte in der Atmosphäre vorhanden ist. Das könnte wiederum mit den oben genannte Gründen ein Grund für leichtere isotopische Zusammensetzungen sein.

Trends in den Isotopenzeitreihen der Station Berlin könnten zusätzlich zur gestiegenen Feuchte eine Änderung der Zugbahnen sein. Wenn die Station Berlin in den Monaten März bis Juli vermehrt Niederschlag aus feuchten Luftmassen, die über der Ostsee gebildet wurden, statt über dem Atlantik, wäre die Zugbahn stark verkürzt. Dann wären, selbst bei gleicher isotopischer Zusammensetzung über dem Meer, noch sehr viel mehr schwere Isotope im Niederschlag enthalten.

4 Diskussion

5 Fazit und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, ein konzeptionelles Modelle der Veränderung der isotopischen Zusammensetzung zu erstellen. Das sollte ursprünglich mit dem geochemischen Modell PHREEQC geschehen. Dieses stellte sich jedoch als zu komplex und undurchsichtig heraus. Daher wurde ausgewichen auf die Programmiersprache Python und teilweise auch auf Microsoft Excel. Trotz, oder gerade durch die Einfachheit dieser beiden Methoden, war es möglich ein konzeptionelles Modell zu erstellen. Mit Hilfe dieses, aus drei Teilmodellen bestehendem Modell, ist es möglich geworden auf der Grundlage von physikalischen Prozessen mehrere meteorologische Parameter mit den Isotopenwerten im Niederschlag in Zusammenhang zu bringen. So hat die Luftfeuchtigkeit sowohl bei der Entstehung von Wasserdampf bei der Verdunstung über der Meeresoberfläche, wie auch beim Transport einer feuchten Luftmasse über einen Kontinent, einen unerwartet hohen Einfluss auf die Isotopenwerte. Ebenso liessen sich die Auswirkungen von Wiederverdunstung auf die isotopische Zusammensetzung von Wasserdampf im inneren eines Kontinents erklären. Besonders hervorzuheben ist, dass sich mit den Erkenntnissen die aus dem hier vorgestellten Modell und den Ergebnissen der Arbeit von Stölzle (2008), das ein Trend zu mehr Feuchte in der Atmosphäre vorhanden ist, Trends in den Isotopenzeitreihen für Deutschland erklären liessen.

Um die Ergebnisse dieses Modells noch zu verbessen könnte, besonders das zweite Teilmodell, das Transportmodell, mit den häufigsten Zugbahnen von Wetterlagen in Einklang gebracht werden. Mit neueren Messungen der Isotopenwerten, z.B. der Beprobung einer feuchten Luftmasse während ihrer Bewegung entlang einer Zugbahn, liesse sich dann hier das Modell überprüfen.

Weitere Aufgaben, die mit diesem Modell gelöst werden könnten, wären z.B. eine Regionalisierung von Isotopendaten. Wenn zusätzlich noch ein konzeptionelles oder physikalisch basiertes Modell für die Modellierung eines Breiteneffektes umgesetzt werden könnte, liessen sich so Isotopenwerte in Abhängigkeit von geografischer Länge und Breite berechnen. Damit wäre eine Regionalisierung und Vorhersage von Isotopenwerten auf Grund von physikalisch basierten Prozessen möglich.

- [Appelo 2003] APPELO, C.A.J.: Calculating the fractionation of isotopes in hydrochemical (transport) processes with PHREEQC-2. In: Schulz, H.D. (Hrsg.); Hadeler, A. (Hrsg.): Geochemical processes in soil and groundwater: GeoProc 2002. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, Kap. 27, S. 383–398
- [Baertschi und Thürkauf 1960] BAERTSCHI, P.; THÜRKAUF, M.: Isotopie-Effekt für die Trennung der Sauerstoff-Isotopen ¹⁶O und ¹⁸O bei der Rektifikation von leichtem und schwerem Wasser. In: *Helvetica Chimica Acta* 43 (1960), Nr. 1, S. 80–89
- [Clark und Fritz 1997] CLARK, I. D.; FRITZ, P.: Environmental isotopes in hydrogeology. CRC Press LLC, 1997
- [Craig 1961] Craig, H.: Isotopic variations in meteoric waters. In: Science 133 (1961), S. 1702–1703
- [Craig und Gordon 1965] CRAIG, H.; GORDON, L. I.: Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: Tongiorgi, E. (Hrsg.): Proceedings of the Third Spoleto Conference on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures. Pisa: Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, 1965, S. 9–130
- [Dall'Olio 1976] Dall'Olio, A.: A composicão isotopica das precipitatiões do Brasil: Modelos isotermicos e a influencia da evapotranspiracão na Brasil Amazonica, Univeristy of São Paulo, Diplomarbeit, 1976
- [Dansgaard 1953] DANSGAARD, W.: The abundance of O¹⁸ in atmospheric water and water vapour. In: *Tellus* 5 (1953), S. 461–469
- [Dansgaard 1954] DANSGAARD, W.: Oxygen-18 abundance in fresh water. In: *Nature* 174 (1954), Nr. 4422, S. 234–235
- [Dansgaard 1961] DANSGAARD, W.: The isotopic composition of natural waters: with special reference to the Greenland Ice Cap. Kopenhagen: Lunos, 1961
- [Dansgaard 1964] DANSGAARD, W.: Stable isotopes in precipitation. In: *Tellus* 16 (1964), Nr. 4, S. 436–486

[Epstein u. a. 1953] EPSTEIN, S.; BUCHSBAUM, R.; LOWENSTAM, H. A.; UREY, H. C.: Revised carbonate-water isotopic temperature scale. In: Bulletin of the Geological Society of America 64 (1953), November, S. 1315–1326

- [Epstein u. a. 1951] EPSTEIN, S.; BUCHSBAUM, R.; LOWENSTAM, H. A.; UREY, H.C.: Carbonate-water isotopic temperature scale. In: Bulletin of the Geological Society of America 62 (1951), April, S. 417–426
- [Friedman 1953] Friedman, I.: Deuterium content of natural waters and other substances. In: Geochimica et Cosmochimica Acta 4 (1953), S. 89–103
- [Gonfiantini 1986] GONFIANTINI, R.: Environmental isotopes in lake studies. In: FRITZ, P. (Hrsg.); FONTES, J.-Ch. (Hrsg.): Handbook of environmental isotope geochemistry Bd. 2. Amsterdam, Niederlande: Elsevier, 1986, S. 113–168
- [Horita und Wesolowski 1994] HORITA, J.; WESOLOWSKI, D. J.: Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (1994), Nr. 16, S. 3425–3437
- [Joussaume u. a. 1984] Joussaume, J.; Sadourny, R.; Jouzel, J.: A general circulation model of water isotope cycle in the atmosphere. In: *Nature* 311 (1984), S. 24–29
- [Jouzel und Merlivat 1984] JOUZEL, J.; MERLIVAT, L.: Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Modeling of the isotopic effects during snow formation. In: *Journal of Geophysical Research* 89 (1984), Dezember, Nr. D7, S. 11749–11757
- [Majoube 1971] MAJOUBE, M.: Fractionnenment en Oxygène 18 et en Deutérium entre l'au et sa vapuer. In: Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique 68 (1971), Nr. 10, S. 1423–1436
- [Merlivat 1978] MERLIVAT, L.: Molecular diffusivities of $H_2^{16}O$, $HD^{16}O$ and $H_2^{18}O$ in gases. In: Journal of Chemical Physics 69 (1978), September, Nr. 6, S. 2864–2871
- [Merlivat u. a. 1963] MERLIVAT, L.; BOTTER, R.; NIEF, G.: Fractionnement isotopique au cours de la distillation de l'au. In: Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique 60 (1963), Nr. 1-2, S. 56–59
- [Merlivat und Jouzel 1979] MERLIVAT, L.; JOUZEL, J.: Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. In: Journal of Geophysical Research 84 (1979), August, Nr. C8, S. 5029–5033
- [Mook 2000] Mook, W. G. (Hrsg.): Environmental isotopes in the hydrological cycles. UNESCO Publishing, 2000

[Salati u. a. 1979] SALATI, E.; DALL'OLIO, A.; MATSUI, E.; GAT, J. R.: Recycling of water in the amazon basin: An isotopic study. In: *Water Resources Research* 15 (1979), Oktober, Nr. 5, S. 1250–1258

- [Schlotter 2007] SCHLOTTER, D.: The spatio-temporal distribution of $\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$ of precipitation in Germany an evaluation of regionalization methods. Freiburg i.Brsg, Institut für Hydrologie der Albert-Ludwigs-Universität, Diplomarbeit, Oktober 2007
- [Siegenthaler und Matter 1983] SIEGENTHALER, U.; MATTER, H.: Dependence of $d^{18}O$ and dD in precipitation on climate. In: Paleoclimate and paleowaters: A collection of environmental studies. Wien: International Atomic Energy Agency, 1983, S. 37–51
- [Stölzle 2008] Stölzle, M.: Veränderungen von Wetterlagenhäufigkeiten und der Isotopenzusammensetzung des Niederschlags in Deutschland. Freiburg i.Brsg, Institut für Hydrologie der Albert-Ludwigs-Universität, Diplomarbeit, August 2008
- [Sturm u. a. 2005] Sturm, K.; Hoffmann, G.; Langmann, B.; Stichler, W.: Simulation of $\delta^{18}O$ in precipitation by regional circulation model REMOiso. In: *Hydrological Processes* 19 (2005), S. 3425–3444
- [Thorstenson und Parkhurst 2002] Thorstenson, D. C.; Parkhurst, D. L.: Calculation of individual istotope equilibrium constants for implementation in geochemical models / U.S. Geological Survey. Denver, Colorado: U.S. Department of the interior, 2002 (02-4172). Water-Resources Investigations Report
- [Urey 1947] UREY, H.C.: The thermodynamic properies of isotopic substances. In: Journal of the Chemical Society (1947), May, S. 562–581
- [Urey u.a. 1951] UREY, H.C.; LOWENSTAM, H. A.; EPSTEIN, S.; MCKINNEY, C. R.: Measurement of paleotemperatures and temperatures of the upper cretaceos of England, Denmark, and the souteastern United States. In: Bulletin of the Geological Society of America 61 (1951), April, S. 399–416
- [Zhavoronkov u. a. 1955] Zhavoronkov; Uvarof; Sevryugova: Primenenie Mechenykh. In: *Atomov Anal. Khim. Akad. Nauk.* (1955), S. 223–233

A Anhang

basis.py

Eine Klasse, die die grundlegenden Basisfunktionen enthält.

```
#!/usr/bin/env python
import math
E_0 = 6.11213 \text{ #hPa}
R_w = 461.52 \, \#J/(kg \, K)
def ck(x): #converses T from Celsius to Kelvin
return x + 273.15
def kc(x): #converses T from Kelvin to Celsius
return x - 273.15
#lineare Temperatur abnahme mit der Hoehe:
#moist = 0 trockenadiabatisch, 0,981 grad K pro 100m
#moist = 1 feuchtadiabatisch, 0,65 grad K pro 100m
#hdiff in Metern
def temp_h(temp_ground,h_diff=0,moist=0):
    if moist == 0:
        return temp_ground-(h_diff/(100/0.981))
    if moist == 1:
        return temp_ground-(h_diff/(100/0.65))
#Saettigungsdampfdruck
def saett_dampf(t):
    E = E_0 * math.exp((17.5043*t)/(t+241.2))
    #Saettigungsdampfdruck(Magnusformel) in hPa
    return E
#Taupunkttemperatur
def taupunkt(T,hum):
```

54 Anhang

```
E = saett_dampf(T)
    e = hum*E
    t_p = (237.3*math.log(e/E_0))/(17.3-math.log(e/E_0))
    return t_p
#berechnet die Saettigungsfeuchte fuer ein Hoehe h aus der
Bodentemperatur, der Hoehe h
#optionale Parameter: h_0, p_0; Hoehe und Druck am Boden
#berechnet erst den Saettigungsdampfdruck
def saett_feuchte(T_0,h,h_0=0,p_0=1013.25):
    p_h = p_0 * (1-(0.0065 * h)/288.15) ** 5.255 #internationale
    Hoehenformel in hPa
    T_h = temp_h(T_0,h-h_0)
    E = 6.11213 * math.exp((17.5043*T_h)/(T_h+241.2)) #Saettigungsdampfdruck
    (Magnusformel) in hPa
    S = (0.622 * E)/(p_h - 0.378 * E) #Saettigungsfeuchte
    print p_h, T_h, E, S
    return S
#Kondensationsniveau in Meter, alle Temperaturen in Celsius
def cond_h(t,t_p):
    h = 100/0.981 * (t-t_p)
def absolut_feuchte(e,t):
    T = ck(t)
    return e/(R_w*T)*10**5 #in g/m^3
def delta(R_s):
    R_r = 2.0052e-3 \#VSMOW 180
    return (R_s/R_r-1)*1000
def ratio(delta):
    R_r = 2.0052e-3 \text{ #VSMOW } 180
    return ((delta/1000.)+1)* R_r
```

frac.py

Eine Klasse, die grundlegenden Funktionen enthält, zur Berechnung von Fraktionierungen.

```
import math
import basis
def ck(x): #converses T from Celsius to Kelvin
return x + 273.15
#alpha berechnen
def alpha(t,iso='0'):
    T = ck(t)
    #fuer 180
    if iso == '0':
        if t > 0: #regen
                abc = [1.137, -0.4156, -2.0667] #Majoube(1971)in
                ClarkFritz
        else: #schnee
           abc = [1.137, -0.4156, 1.033] #Majoube(1971),
           O'Neil(1968)inClarkFritz
        \#\ln_{alpha} = abc[0]*(10**6/T**2)+abc[1]*(10**3/T)+abc[2]
        #eigentlich 10^3 mal ln alpha
        #return math.exp(ln_alpha/1000)
    #fuer 2H
    elif iso == 'H':
        if t > 0: #regen
            abc = [24.844, -76.248, 52.612]
            #Majoube(1971)inClarkFritz
        else: #schnee
            abc = [24.844, -76.248, 71.912]#combined i-w,w-v in ClarkFritz
    ln_alpha = abc[0]*(10**6/T**2)+abc[1]*(10**3/T)+abc[2]
    #eigentlich 10^3 mal ln alpha
    return math.exp(ln_alpha/1000)
#Uebergang Wasser - Boundary Layer
def w_bl(delta,temp,iso='0'):
```

56 A Anhang

```
epsilon = (alpha(temp,iso) - 1) *10**3
    return delta - epsilon
#Uebergang Boundery Layer - Turbulent Layer (uber diffuse Layer)
#nach Gonfiantini(1986)
def bl_tl_gf(delta,hum,iso='0'):
    if iso == '0':
        epsilon = 14.2 * (1-hum)
        return delta - epsilon
    elif iso == 'H':
        epsilon = 12.5 * (1-hum)
        return delta - epsilon
#Uebergang Boundery Layer - Turbulent Layer (uber diffuse Layer)
#ueber diffusive Fraktionierung (Clark and Fritz Seite 42)
#nur fuer 0% Luftfeuchtigkeit
def bl_tl_cf(delta,hum,temp,iso='0'):
        if hum == 0:
                m_{air} = 28.8
        elif hum > 0:
                p_0 = 1000 \text{ #hPa}
                E = 6.11213 * math.exp((17.5043*temp)/(temp+241.2))
                #Saettigungsdampfdruck in hPa
                e = hum * E
                f = e/p_0
                #print f
                m_air = f * 18 + (1-f) * 28.8
        if iso == '0':
                alpha = math.sqrt(20./18*(18+m_air)/(20+m_air))
        elif iso == 'H':
                alpha = math.sqrt(19./18*(18+m_air)/(19+m_air))
        epsilon = (alpha - 1) *10**3
        return delta - epsilon
```

```
#Uebergang Boundery Layer - Turbulent Layer (uber diffuse Layer)
#craig Gordon aus mook2000
#n: open water bodies = 0.5; leaves, soils = 1
#ratio diffusivities (D_i/D)_m = 0.9723 for 0;
therefore delta_diff=-28.5
#theta small water bodies =1, great lakes = 0.88; mediterranean sea =0.5
def bl_tl_cg(delta,hum):
   n=0.5
   theta = 0.5
   delta_diff= -28.5
   epsilon = n * theta *(1-hum)*delta_diff
   return delta - epsilon
#Kondensation in der Wolkenschicht
#frac: remaining fraction of vapour
#temp_range
#cond: "v" for delta_v (residual vapour); "r" for delta_r
def condense(delta,temp_start,temp_stop,iso='0'):
   def vap(temp):
       return 0.0002*temp**3+0.0111*temp**2+0.321*temp+4.8 #vapour
        (g/m<sup>3</sup>) clarkfritz page39fig2-4
   frac = vap(temp_stop)/vap(temp_start)
   epsilon = (alpha(temp_stop,iso) - 1) *10**3
   epsilon_start = (alpha(temp_start,iso) - 1) *10**3
   delta_v = delta + epsilon_start * math.log(frac)
   #delta_v = delta + epsilon * math.log(frac)
   delta_r = delta_v + epsilon
```

return frac, temp_stop, delta_v, delta_r

58 A Anhang

```
#Kondensation in der Wolkenschicht
def condense_mook(delta,temp):
    alpha = 0.9845*math.exp(7.430/ck(temp))
    return alpha
```

gleichgewicht.py

```
#!/usr/bin/env python
import frac
import math
from numpy import *
from pylab import *
import pylab
path='d:/holtkamp/python/'
temp = arange(-20,25)
delta_0 = 0
delta = []
for x in temp:
    delta.append(frac.w_bl(delta_0,x))
#print delta
matplotlib.rc('text', usetex=True)
plot(temp, delta)
pylab.xlabel('T in Grad C')
pylab.ylabel(r"$\delta ^{18}0$")
savefig((path+'gleichgewicht.png'))
#show()
```

60 A Anhang

evapo.py

Berechnet die Verdunstung. Mit Gleichgewichtsfraktionierung und diffusiver Fraktionierung.

```
#!/usr/bin/env python
import frac
import math
from numpy import *
from pylab import *
import pylab
import basis
path='d:/holtkamp/python/'
#berechnet die isotopische Zusammensetzung der Luftmasse
def evapo(delta, hum, temp):
    delta_m = frac.w_bl(delta,temp)
    delta_a = frac.bl_tl_gf(delta_m,hum)
    return delta_a
##feste humidity
\#delta_w = 0
\#hum = .75
#temp = range(0,26,5)
#delta_a = array([1.,1.])#(['temp','delta_a'])
#for t in temp:
     delta_a = row_stack((delta_a,[t,evapo(delta_w,hum,t)]))
#delta_a = delta_a[1:,]
##print delta_a[:,1]
#matplotlib.rc('text', usetex=True)
#pylab.xlabel(r"Temperatur in \textdegree C")
#pylab.ylabel(r"$\delta ^{18}0$")
```

```
\#pylab.text(4,-13,r"hum = 75\%")
#axis([0,25,-20,0])
#plot(delta_a[:,0],delta_a[:,1])#temp vs. delta_a
##show()
#name='evapo_fixhum.png'
#savefig(path+name)
#close()
##feste Temperatur
\#delta_w = 0
\#hum = [0., .25, .5, .75, 1.]
\#temp = 25
#delta_a = array([1.,1.])#(['temp','delta_a'])
#for h in hum:
     delta_a = row_stack((delta_a,[h,evapo(delta_w,h,temp)]))
#delta_a = delta_a[1:,]
##print delta_a[:,1]
#matplotlib.rc('text', usetex=True)
#pylab.xlabel(r"Luftfeuchtigkeit")
\#pylab.ylabel(r"\$\delta ^{18}0$")
\#pylab.text(4,-13,r"Temp = 25^\circcirc")
\#axis([0,25,-20,0])
#plot(delta_a[:,0],delta_a[:,1])#hum vs. delta_a
##show()
#name='evapo_fixtemp.png'
#savefig(path+name)
#close()
#beides variabel
delta_w = 0
hum = [0.,.25,.5,.75,1.]
temp = range(1,31,1)
for h in hum:
    delta_a = array([1.,1.])#(['temp','delta_a'])
    for t in temp:
```

62 A Anhang

```
delta_a = row_stack((delta_a,[t,evapo(delta_w,h,t)]))
  delta_a = delta_a[1:,]
  #print delta_a[:,1]
  matplotlib.rc('text', usetex=True)
  pylab.title(r"\begin{center} Verdunstung\\ mit diffuser
  Fraktionierung\end{center}")
  pylab.xlabel(r"Temperatur in \textdegree C")
  pylab.ylabel(r"$\delta ^{18}0$")
  #pylab.text(4,-13,r"hum = 75\%")
  plot(delta_a[:,0],delta_a[:,1])#temp vs. delta_a
  axis([5,30,-30,-5])

#show()
name='evapo_temphum.png'
savefig(path+name)
close()
```

hoehe.py

Berechnet einen Höheneffekt mit Rayleighfraktionierung

```
#!/usr/bin/env python
import frac
import math
import basis
from numpy import *
from pylab import *
import pylab
path='d:/holtkamp/python/'
#hdiff in Metern
def temp_h(temp_ground,h_diff):
    return temp_ground-(hdiff/100)
delta_0 = -17 #fuer Freiburg eher 16 (aus Transport-Modell)
temp_ground = 25
e_ground = 0.0002*temp_ground**3+0.0111
temp_ground**2+0.321*temp_ground+4.8 #e in g/m^3 #g/m^3
hoehe = [0,100,500,1000,2000]#range(2000,10)
delta = array([1.,1.])#(['temp','delta_r'])
for h in hoehe:
    t_h = temp\_ground - 0.65*h/100
    e_h = 0.0002*t_h**3+0.0111*t_h**2+0.321*t_h+4.8 #e in g/m^3
    f = e_h/e_ground
    epsilon = (frac.alpha(t_h) - 1) *10**3
    epsilon_start = (frac.alpha(temp_ground) - 1) *10**3
    delta_v = delta_0 + epsilon_start * math.log(f)
    #delta_v = delta + epsilon * math.log(frac)
    delta_r = delta_v + epsilon
```

64 Anhang

```
#print h,t_h, e_h, f, epsilon, delta_r
    delta = row_stack((delta,[h,delta_r]))
delta = delta[1:,]
print delta
matplotlib.rc('text', usetex=True)
pylab.title(r"\begin{center} H\"{o}heneffekt\end{center}")
pylab.xlabel(r"H\"{o}he in m")
pylab.ylabel(r"$\delta ^{18}0$")
\#pylab.text(4,-13,r"hum = 75\%")
plot(delta[:,0],delta[:,1])#temp vs. delta_a
hoehe1=[500,2000]
ob_delta_r = range(len(hoehe1))
hoehe2=[250,1250]
ob2_delta_r = range(len(hoehe2))
for i in range(len(hoehe1)):
    ob_delta_r[i] = -0.31*float(hoehe1[i])/100-7
for i in range(len(hoehe2)):
    ob2_delta_r[i] = -0.19*float(hoehe2[i])/100-7
plot(hoehe1,ob_delta_r,'--')
plot(hoehe2,ob2_delta_r,'--')
axis([0,2000,-16,-7])
#show()
name='hoehe.png'
savefig(path+name)
close()
```

Ehrenwörtliche l	Erklärung
Hiermit erkläre ich, dass die Arbeit selbständig benen Hilfsmittel angefertigt wurde.	und nur unter Verwendung der angege-
Ort, Datum	Unterschrift