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

Lukas Kleine

# Ein Vergleich der Methoden zur Analyse stabiler Wasserisotope im Boden

Masterarbeit unter Leitung von Prof. Dr. M. Weiler Freiburg i. Br., Dezember 2014

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

Lukas Kleine

# Ein Vergleich der Methoden zur Analyse stabiler Wasserisotope im Boden

Referent: Prof. Dr. Markus Weiler Korreferent: Prof. Dr. Christoph Külls

Masterarbeit unter Leitung von Prof. Dr. M. Weiler Freiburg im Br., Dezember 2014

## Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben. Zunächst danke ich meinen Betreuern Professor Dr. Markus Weiler und Professor Dr. Christoph Külls dafür, dass sie mir die Arbeit an diesem interessanten Thema ermöglichten und meine Arbeit begleiteten.

Für die fachliche Unterstützung bei der praktischen Arbeit im Labor schulde ich Dank Barbara Herbstritt und Till Volkmann in der Hydrologie sowie Markus Graf von der Professur für Bodenökologie. Mein besonderer Dank gilt Dr. Paul Königer, Marcel Gaj und der Arbeitsgruppe der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe für ihre Unterstützung und den schönen Aufenthalt.

Für die Hilfe bei der Suche der Standorte möchte ich Dr. Werner Weinzierl danken und natürlich den Helfern Finnian Freeling, Mark Rauch und André Böker bei den Probenahmen im Feld.

Viele anregende fachliche Diskussionen konnte ich mit Benjamin Grahler, Simon Brenner und Matthias Sprenger führen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinem privaten Umfeld und meiner Familie für die herzliche Unterstützung bedanken, die ich erfahren durfte.

# Inhaltsverzeichnis

V	erze	ich	nis der Abbildungen im Text	V
V	erze	ich	nis der Tabellen im Text	VIII
V	erze	ich	nis der Abbildungen im Anhang	VIII
V	erze	ich	nis der Tabellen im Anhang	VIII
Zı	usarr	nme	enfassung	IX
Sı	umm	ary	1	XI
K	eywo	ords	S	XI
1	Ei	inle	eitung	13
	1.1	Ν	Aotivation	13
	1.2	S	tand der Forschung	15
	1.3	Ρ	roblemstellung und Zielsetzung	20
2	T	heo	pretische Grundlagen	21
	2.1	ls	sotope und Isotopologe	21
	2. 2.	.1.1 .1.2	Grundlagen Nomenklatur und Standards	21 21
	2.2	G	Grundlagen der Fraktionierung	23
	2.3	F	raktionierungsprozesse	26
	2. 2. 2. 2. 2. 2.	.3.1 .3.2 .3.3 .3.4 .3.5 .3.6	UnterscheidungGleichgewichtstrennungKinetische EffekteDiffusionVerdunstungRayleigh Fraktionierung	26 26 27 28 29 30
	2.4	G	GMWL, LMWL und d-excess	31
3	м	eth	oden und Vorgehensweise	33
	3.1	S	tandorte	33
	3.	.1.1	Auswahlkriterien	33
	3.	1.2	2 Meteorologie	34
	ა. ვ	. 1.3 .1.4	киедец 4 Kirchzarten	۵۲ ۶۲
	3.	.1.5	Schönberg	
	3.2	robenahme	40	
	3.	.2.1	Probenahme Riegel	42

	3.2 3.2	.2 .3	Probenahme Kirchzarten Probenahme Schönberg	,43 ,44
	3.3	Lab	orarbeit	.45
	3.4	Bod	lenfeuchte und Lagerungsdichte	.45
	3.5	Org	anischer Kohlenstoff und Elementaranalyse	.45
	3.5	.1	Probenvorbereitung	.46
	3.5	.2	Messung	.47
	3.0	.3	Auswertung	,47
	3.6	lsot	ope	.47
	3.6	.1	Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)	.47
	3.6	.∠	Standards	,49
	3.7	In-s	itu-Isotopenmessung	. 50
	3.7	.1	Ansatz	.50
	3.7	.∠ 3	Prinzip Durchführung	. 50
	3.7	.4	Anmerkungen	53
	3.8	Dire	ekte Equilibrierung	.54
	3.8	.1	Prinzip	.54
	3.8	.2	Durchführung	.54
	3.8	.3	Lagerung	.56
	3.0	.4	Anmerkungen	, 30
	3.9	Kry	ogene Vakuumextraktion	. 57
	3.9	.1	Prinzip	.57
	3.9 3.9	.2	Extraktion	. 58 . 58
	3.9	.4	Transport	.60
	3.9	.5	Anmerkungen	. 60
	3.10	Met	hoden im praktischen Umgang	.61
4	Erg	ebn	isse	63
	4.1	Bod	lenparameter	.63
	4.2	lsot	openwerte der unterschiedlichen Methoden	.65
	4.2	.1	Equilibrierungsmethode	.65
	4.2	.2	In-situ	.66
	4.Z	د.	NI YUYEHE EXUAKUUH	.0/
	4.3	Ver	gleiche	.68
	4.3 4.3	.1 .2	Dual Isotope Plot 1:1-Beziehung der Methoden	. 68 . 71

4.4	Abweichung	76		
4.4 4.4	<ul><li>4.1 Abweichung von der kryogenen Extraktion</li><li>4.2 Einflussfaktoren auf die Abweichung der Tütenmethode von der</li></ul>	76		
kry	ogenen Extraktion	78		
4.5	Abweichung durch Lagerung	79		
4.6	Isotopensignatur vor und nach der Lagerung	79		
4.6 4.6 4.6 4.6 4.6	<ul> <li>5.1 Werte vor und nach der Lagerung</li> <li>5.2 Gegenüberstellung der Werte vor und nach der Lagerung</li> <li>5.3 Direkter Vergleich der Lagerungsarten</li> <li>5.4 Standortspezifische Abweichung der δ-Werte durch Lagerung</li> <li>5.5 Tiefenspezifische Abweichung der δ<sup>18</sup>O-Werte durch Lagerung</li> </ul>	79 81 82 84 86		
4.7	Einflussgrößen	87		
5 Dis	skussion	89		
5.1	Methodenvergleich	89		
5.2	Lagerung	91		
5.3	Standards	92		
6 Scl	hlussfolgerung	95		
6.1	Methodenvergleich	95		
6.2	Lagerung	95		
6.3	Laborkommunikation	95		
6.4	Review	96		
6.5	Modellierung	96		
6.6	Natürliche Bodenproben	97		
6.7	Standards	97		
6.8	Weitere Forschungsfragen	98		
Literat	Literaturverzeichnis 99			
Anhang	Anhang 105			

# Verzeichnis der Abbildungen im Text

Abbildung 1: Lage der Standorte (rote Dreiecke) und des Isotopenlabors der Professur für Hydrologie (blauer Kreis) sowie der Klimastation Katzensteig (grünes Quadrat)
Abbildung 2: Die wöchentlichen δ <sup>18</sup> O-Werte im Niederschlag gemessen an der Klimastation Katzensteig mit Niederschlagshöhen (blaue Balken) und Verdeutlichung der Saisonalität ()
Abbildung 3: Die wöchentlichen δ <sup>2</sup> H-Werte im Niederschlag gemessen an der Klimastation Katzensteig mit Niederschlagshöhen (blaue Balken) und Verdeutlichung der Saisonalität ()
Abbildung 4: Luftbild des Standortes Riegel mit den Positionen der Entnahmeorte 1, 2 & 3
Abbildung 5: Luftbild des Standortes Kirchzarten mit den Positionen der Entnahmeorte 1, 2 & 3 in der Ackerfläche
Abbildung 6: Luftbild des Standortes Schönberg mit den Positionen der Entnahmeorte 1, 2 & 3 in der Laubwaldfläche
Abbildung 7: Messung der Bodenfeuchte mit der Thetasonde während der Probenahme am Standort Riegel40
Abbildung 8: Der Entnahmeort 3 vor dem Einschlagen der Stechzylinder der Tiefe "B" am Standort Kirchzarten40
Abbildung 9: Blick in nordöstliche Richtung am Standort Riegel mit Markierungen der Entnahmestandorte 1, 2 & 342
Abbildung 10: Aufnahme mit Blick Richtung Süden am Standort Kirchzarten mit Markierungen der Entnahmestandorte 1, 2 & 343
Abbildung 11: Aufnahme mit Blick Richtung Westen am Standort Schönberg mit Markierungen der Entnahmestandorte 1,2 & 344
Abbildung 12: Probenvorbereitung mit Sieb und Schwingmühle für die spätere Trocknung und Elementaranalyse
Abbildung 13: Einwaage einer Bodenprobe aus dem Muffelofen in die Zinnfolie46
<ul> <li>Abbildung 14: Schematische Darstellung der In-situ-Bodenwasser-Isotopen-Sonde mit Advektion- Verdünnungsmethode (ADS) mit Bezeichnungen für: (1) Mikroporöse Röhre, (2) zentrales Element, (3) Mischungskammer, (4) Leitungsaufnahme, (5) Probenleitung, (6) Verdünnungsleitung und (7) Einschub- und Schutzgehäuse (verändert nach VOLKMANN &amp; WEILER (2014))51</li> </ul>
Abbildung 15: Position der Bodenfeuchtesensoren und der In-situ-Bodenwasser- Isotopen-Sonde in der PVC-Box bei der Befüllung mit trockenem Sand51
Abbildung 16: Versuchsaufbau der ursprünglich für das Feld konzipierten In-situ- Komponenten
Abbildung 17: Die mit Silikonsepten versehene und verschweißte Metalltüte vor der Messung

Abbildung 18: Das verwendete Picarro <sup>®</sup> CRDS mit dem Autosampler für die Messung der Flüssigproben
Abbildung 19: Aufbau zur Evakuation der Probengefäß-Systems unter Druckmessung
Abbildung 20: Wärme und Kälteeinheit der kryogenen Extraktion59
Abbildung 21: Mittelwerte und Standardabweichungen der $\delta^{2}H$ und $\delta^{18}O$ -Werte der Stechzylinder mit der Equilibrierungsmethode und der GMWL ()65
<b>Abbildung 22:</b> Mittelwerte und Standardabweichungen der $\delta^2$ H und $\delta^{18}$ O-Werte der Stechzylinder mit der In-situ-Methode und der GMWL () und die mit Sand kalibrierten Werte für Riegel (•)
Abbildung 23: Mittelwerte und Standardabweichungen der $\delta^2$ H und $\delta^{18}$ O-Werte der Stechzylinder durch die Messwerte nach kryogener Extraktion und mit eingezeichneter GMWL ()67
Abbildung 24: Die Messergebnisse der In-Situ-(•), Equilibrierungsmethode (•) und der kryogenen Extraktion (×) mit der GMWL ()68
<b>Abbildung 25:</b> Boxplots (n=9) der verschiedenen $\delta^{18}$ O-Stechzylinderwerte der In- situ-Methode (In-situ), der Equilibrierungsmethode (Tüten) und der kryogenen Extraktion (Kryo) mit den auf einem Signifikanzniveau von 5 % nicht voneinander abweichenden Verteilungen eines Standortes(*)
<b>Abbildung 26:</b> Boxplots (n=9) der verschiedenen $\delta^2$ H-Stechzylinderwerte der In- situ-Methode (In-situ), der Equilibrierungsmethode (Tüten) und der kryogenen Extraktion (Kryo) mit den auf einem Signifikanzniveau von 5 % nicht abweichenden Verteilungen eines Standortes(*)70
Abbildung 27: Graphische Darstellung der δ- <sup>18</sup> O Werte der In-situ-Methode gegen die Methoden Tüten (links) und kryogene Extraktion (rechts) mit zusätzlich eingezeichneter 1:1-Linie und Angabe der Korrelation
<b>Abbildung 28:</b> Graphische Darstellung der δ- <sup>18</sup> O Werte der Tütenmethode gegen die Methoden In-situ (links) und der kryogenen Extraktion (rechts) mit 1:1-Linie und Angabe der Korrelation72
<ul> <li>Abbildung 29: Graphische Darstellung der δ-<sup>18</sup>O Werte der kryogenen</li> <li>Extraktionsmethode gegen die Methoden "Tüten" (links) und "In-situ"(rechts)</li> <li>mit 1:1-Linie und Angabe der Korrelation</li></ul>
Abbildung 30: Graphische Darstellung der δ-²H Werte der In-situ-Methode gegen die Methoden Tüten (links) und kryogene Extraktion (rechts) mit 1:1-Linie und Angabe der Korrelation
Abbildung 31: Graphische Darstellung der δ-²H Werte der Tütenmethode gegen die Methoden In-situ (links) und der kryogene Extraktion (rechts) mit 1:1-Linie und Angabe der Korrelation
<ul> <li>Abbildung 32: Graphische Darstellung der δ-<sup>2</sup>H Werte der kryogenen</li> <li>Extraktionsmethode gegen die Methoden Tüten (links) und In-situ (rechts) mit</li> <li>1:1-Linie und Angabe der Korrelation</li></ul>
<b>Abbildung 33:</b> Abweichung der δ-Werte des <sup>18</sup> O und <sup>2</sup> H der Tütenmethode (•) und der In-situ-Methode (•) von den kryogen gewonnenen Messwerten

Abbildung 34: Abweichung der $\delta$ -Werte des <sup>18</sup> O und <sup>2</sup> H der Tütenmethode von den kryogen gewonnenen Messwerten mit linearer Regression und der GMWL77
<ul> <li>Abbildung 35: Modellierung der Abweichungen in den δ-Werten des <sup>18</sup>O (oben) und <sup>2</sup>H (unten) der Tütenmethode von den Ergebnissen der kryogenen Extraktion mit Angabe des jeweiligen R<sup>2</sup></li></ul>
Abbildung 36: Die δ-Werte für <sup>18</sup> O und <sup>2</sup> H der Tüten bei der ersten Messung(●) zusammen mit der GMWL() in einem Dual-Isotope-Plot abgebildet
Abbildung 37: Die δ-Werte für <sup>18</sup> O und <sup>2</sup> H der Tüten bei der Messungnach der Lagerung (•) zusammen mit der GMWL()80
Abbildung 38: Die δ-Werte für <sup>18</sup> O und <sup>2</sup> H der Tüten bei der ersten Messung(•) und der zweiten Messung nach der Lagerung (•) zusammen mit der GMWL() in einem Dual-Isotope-Plot abgebildet
Abbildung 39: Die $\delta^{18}$ O-Werte und $\delta^{2}$ H-Werte der Tüten vor und nach der Lagerung gegeneinander aufgetragen mit Visualisierung der 1:1-Beziehung
Abbildung 40: Vergleich der $\delta^{18}$ O Werte vor und nach der Lagerung der Proben bei Raumtemperatur (links) und im Keller (rechts)
Abbildung 41: Vergleich der $\delta^{18}$ O-Werte vor und nach der Lagerung bei -20°C83
<b>Abbildung 42:</b> Die Boxplots (n=54 bzw. 53) der $\delta^{18}$ O-Werte der Tütenproben nach Standorten sortiert vor (Frisch) und nach der Lagerung (Gelagert) mit keinem signifikanten Unterschied des Mittelwertes durch die Lagerung innerhalb des Standortes (*) bei einem Signifikanzniveau von 1%
<b>Abbildung 43:</b> Die Boxplots (n=54 bzw. 53) der $\delta^2$ H-Werte Proben nach Standorten sortiert vor (Frisch) und nach der Lagerung (Gelagert) ohne signifikanten Unterschied des Mittelwertes durch die Lagerung(*)
<ul> <li>Abbildung 44: Die Boxplots (n=18 bzw. 17) der Δδ <sup>18</sup>O-Werte nach Standorten und Tiefenstufe sortiert nach der Lagerung mit einem signifikanten Unterschied des Mittelwertes von jeweils B und C von A durch die Lagerung (*) bei einem Signifikanzniveau von 5 %</li></ul>
<b>Abbildung 45:</b> Abweichung der $\delta^{18}$ O-Werte der Tüten durch die Lagerung (•) und das GLM (-) mit dem Parameter Bodenart angepasst
<b>Abbildung 46:</b> Abweichung der δ <sup>18</sup> O-Werte der Tüten durch die Lagerung (•) und das GLM () ohne den Parameter Bodenart angepasst
Abbildung 47: Abweichung der δ-Werte des 180 und 2H der Tütenmethode von den kryogen gewonnenen Messwerten mit der Korrelation der Abweichungen auf einer Geraden und der GMWL
Abbildung 48: Der Einfluss der Wasserchemie bzw. Ionen auf die Isotopenwerte in der Dampfphase (aus: OERTER ET AL., 2014)90
<b>Abbildung 49</b> : δ-Werte des <sup>2</sup> H (blaue Boxplots) und des <sup>18</sup> O (schwarze Boxplots) nach der Extraktion mit den Isotopenwerten des für die Wiederbefeuchtung verwendeten Wassers (durchgezogene Linien)

# Verzeichnis der Tabellen im Text

Tabelle 1: δ-Werte von <sup>18</sup> O und <sup>2</sup> H der verwendeten Laborstandards	49
Tabelle 2: Angaben der Elementaranalyse in Massenprozent [% m/m]	63
Tabelle 3: Bodenfeuchten in vol. % und Bodenarten der Bodenproben	64

# Verzeichnis der Abbildungen im Anhang

<b>Abbildung A.1:</b> δ-Werte der Isotope <sup>18</sup> O und <sup>2</sup> H im Bodenwasser der Stechzylind aus Riegel aller drei Methoden	er 107
<b>Abbildung A.2:</b> δ-Werte der Isotope <sup>18</sup> O und <sup>2</sup> H im Bodenwasser der Stechzylind des Standortes Kirchzarten aller drei Methoden	er 108
<b>Abbildung A.3:</b> δ-Werte der Isotope <sup>18</sup> O und <sup>2</sup> H im Bodenwasser der Stechzylind vom Schönberg aller drei Methoden.	er 109

# Verzeichnis der Tabellen im Anhang

# Zusammenfassung

Die Analyse der stabilen Wasserisotope <sup>2</sup>H und <sup>18</sup>O ist eine in der Wissenschaft etablierte Methode, zur Untersuchung hydrologischer Prozesse. Es existieren verschiedene Ansätze um das Wasser in Böden zu beproben. Neue Methoden zur Messung der Isotopen und zur Gewinnung der Isotopensignaturen von Bodenwasser haben den Einsatz von <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H als natürliche Tracer in den letzten Jahren immer weiter verbreitet.

Drei verschiedene Methoden zur Untersuchung der stabilen Wasserisotope in natürlichen Böden wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und verglichen. Hierfür wurde eine für den Vergleich notwendige Probenahme und Probenvorbereitung konzipiert. Die Bodenproben wurden in speziellen 960 ml Stechzylindern an drei unterschiedlichen Standorten in Südbaden entnommen. Für die Analyse der Proben wurden Laborarbeiten in den Professuren für Hydrologie und Bodenökologie der Universität Freiburg und dem Labor der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Hannover durchgeführt.

Die betrachteten Methoden liefern bei richtiger Anwendung durchweg zuverlässige Messwerte, die sich zwischen den Methoden jedoch unterscheiden. Die Ergebnisse weisen vergleichbare Resultate für die Isotopenanalyse mit der Equilibrierungsmethode und der Insitu-Methode auf. Die dritte Methode weicht in ihren Ergebnissen signifikant ab und produziert negativere  $\delta$ -Werte des Bodenwassers. Es ist wahrscheinlich, dass diese Abweichung durch die unterschiedlichen physikalischen Grundlagen der Methoden hervorgerufen wird. Außerdem wurde der Einfluss einer Lagerung auf die Ergebnisse der Equilibrierungsmethode getestet. Hierbei wurden Einflüsse der Bodenart und der Entnahmetiefe auf die  $\delta^{18}$ O-Werte der Proben nach der Lagerung beobachtet. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden bei der praktischen Laborarbeit werden diskutiert.

Weitere systematische Untersuchungen zu den verschiedenen Einflussfaktoren des Bodens auf die einzelnen Extraktionsmethoden werden nahegelegt. Es ist notwendig die Einflussfaktoren und Prozesse des Bodens auf die einzelnen Analysemethoden eingehender zu untersuchen, um die Abweichungen zwischen den Methoden erklären und quantifizieren zu können.

# Summary

The stable isotopes <sup>18</sup>O and <sup>2</sup>H represent powerful tools not only in the field of hydrology. However, the methods of measuring those isotopes in soils are diverse. The development of new techniques for analyzing soil water isotopes has made the investigation of <sup>18</sup>O and <sup>2</sup>H a widely used method in many hydrological laboratories.

Within the framework of this thesis, three different methods of stable isotope analysis of soil water are carried out and compared with each other. Furthermore, the influence of the storage of the soil samples is examined.

To do so, soil samples were taken at three different locations in southern Baden (Germany). Special core cutters with a volume of 960 ml served as sample vessels for the comparison. The samples were analyzed in Freiburg at the chairs of Hydrology and Soil Ecology as well as the laboratory of the "Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe" in Hannover. The results show comparable values for the equilibration method and the in-situ method. The three Methods provide reliable results but depend on the applied method in the laboratory. Cryogenic extraction values significantly differ by producing more negative  $\delta$ -values. It is most likely that the fundamental physical principles of the different methods are responsible for that.

The results with reference to storage properties indicate soil type and depth below surface of the soil sample as the driving parameters for a shift in  $\delta^{18}$ O. Further investigation of the extraction methods is needed to explain and quantify the observed differences.

## Keywords

stable isotopes,  $\delta^2 H$ ,  $\delta^{18} O$ , soil water, cryogenic extraction, equilibration method, In-situ

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Um Informationen über die Funktionsweise unserer belebten und unbelebten Umwelt zu gewinnen, sind wir auf Beobachtungen angewiesen. Diese Beobachtungen müssen vergleichbar und reproduzierbar sein, damit aus chaotischen und komplexen Vorgängen abstrakte und allgemeingültige Regelmäßigkeiten durch Induktion abgeleitet werden können. Bei der Erfassung dieser Beobachtungen oder Daten ist es notwendig, deren Randbedingungen zu kennen, um die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Neben der räumlichen und zeitlichen Auflösung von Beobachtungen ist entscheidend, wie exakt die absoluten Größen der gemessenen Werte erfasst werden. Bereits die Probengewinnung und -vorbereitung, welche der Messung vorausgehen, sind wichtige Einflussfaktoren für die Aussagekraft der Beobachtungen. In unserer modernen wissenschaftlichen Gesellschaft, die enorm von Datenvielfalt und -austausch profitiert, ist es wichtig auf Vergleichbarkeit zu achten, um Synergieeffekte nutzen zu können. In besonderem Maße gilt dies auch für die Extraktion von Bodenwasser für die anschließende Untersuchung auf die Verhältnisse der stabilen Wasserisotope. Es ist somit die Aufgabe der wissenschaftlichen Gemeinschaft Methoden fortlaufend zu hinterfragen, zu vergleichen und zu verbessern.

Stabile Wasserisotope werden in der Hydrologie bereits seit einigen Jahrzehnten erfolgreich als natürliche Tracer angewandt, um Wasserbewegung und -herkunft zu bestimmen. Sie kommen neben der Untersuchung von Niederschlags-, Oberflächen- und Grundwasser auch bei der Analyse des Bodenwassers zum Einsatz. Das Bodenwasser gibt so nicht nur Informationen über die Zustände und die Veränderlichkeit des Wassers in der Pedosphäre zu einem einzelnen Zeitpunkt. Das Verständnis der steuernden Prozesse jener Wasserreservoire und ihrer räumlichen und zeitlichen Variabilität ermöglicht ein besseres Management der Ressource Wasser. Dabei sind die Nutzung und das Management sowohl von Ökosystemen als auch von Trinkwasser aus Grundwasservorkommen von besonderem Technische und wissenschaftliche Fortschritte bei Messtechniken Interesse. und Extraktionsmethoden wurden in diesem Kontext vorangetrieben und weiterentwickelt. Eine zentrale Herausforderung der Isotopenhydrologie ist es, bei zunehmender Anwendung die ausreichende Erforschung von Grundlagen nicht zu vernachlässigen. Die Zukunft Bodenwasserextraktionsmethoden verschiedener und Isotopenanalysetechniken ist entscheidend vom akademischen Handeln und dessen Aufarbeitung abhängig. Um die Möglichkeiten dieses Werkzeuges in der Hydrologie und auch in anderen Forschungsfeldern auszuschöpfen, sind technische, wissenschaftliche und strukturelle Grundlagen nötig, die Synergien schaffen und den interdisziplinären Austausch in der wissenschaftlichen Gemeinschaft fördern.

Dabei ist der praktische Nutzen außerhalb der wissenschaftlichen Welt, wenn auch nicht unmittelbar ersichtlich, enorm. Dieser Gedanke sollte bei der oft intensiven und fordernden Auseinandersetzung mit dem wissenschaftlichen Alltag nicht vergessen werden. Denn am Ende des nie endenden Strebens der Forschung nach Wissen steht als Ziel, die Grundlagen für ein verantwortungsbewusstes und sicheres Lebens aller Menschen zu ermöglichen.

## 1.2 Stand der Forschung

Die Entwicklung der Isotopenhydrologie fand im interdisziplinären Kontext verschiedener Wissenschaften und Arbeitsgruppen statt. Eine Darstellung aller relevanten Veröffentlichungen würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, einige Arbeiten möchte ich dennoch darstellen, um einen Überblick zu schaffen.

Zur Lösung der durch die Chemie der Radioelemente aufgeworfenen Unstimmigkeiten in der vorherrschenden Lehrmeinung über die Elemente, wurde Anfang des 20. Jahrhunderts das von Frederick Soddy geprägte Konzept der Isotope vorgeschlagen. SODDY (1911) postulierte bei der Untersuchung radioaktiver Stoffe, dass chemisch identische Elemente mit verschiedenen Massen koexistieren und führte den Begriff der "Isotope" ein. Isotope sind demnach Atome des gleichen chemischen Elements mit unterschiedlicher Masse auf Grund unterschiedlicher Neutronenanzahlen im Atomkern. Das Wort Isotop (ισο τοπος, griechisch, "am selben Platz") verweist hierbei auf die gleiche Position, welche unterschiedliche Isotope eines Elementes im Periodensystem einnehmen. Wichtig für das Verständnis des Isotopenkonzepts ist folglich auch die Kenntnis des ihm zugrundeliegenden Atommodells. Deuterium, das stabile schwere Isotop des Wasserstoffs, wurde 1931 von Harold C. Urey entdeckt (UREY ET AL., 1932). Die Sauerstoffisotope der Atommasse 18 u und 17 u wurden drei Jahre zuvor von GIAUQUE & JOHNSTON (1929 A, 1929 B) beschrieben. GILFILLAN JR, E. S. (1934) konnte schon sehr früh alleine über Dichteunterschiede in Umweltproben nachweisen, dass Meerwasser isotopisch schwerer als Süßwasser ist. Bereits in seinem Nobelvortrag geht UREY (1935) auf sich ergebende physikalische Eigenschaften der unterschiedlichen Wasserstoff-Isotopen sowie deren Austausch- und Trennreaktionen ein. Einige Jahre später beschrieb UREY (1947) ausführlich die thermodynamischen Eigenschaften einiger isotopischer Substanzen, darunter auch die des Wassermoleküls.

Die Rückkehr der Nuklearphysiker und -chemiker in ihr akademisches Umfeld nach dem zweiten Weltkrieg gab den Anstoß für die Untersuchung von Isotopen und Radionukliden im Wasserkreislauf. Die Geburtsstunde dieser "Isotopenhydrologie" ergab sich aus der Zusammenführung der Untersuchung von anthropogenen nuklearen Stoffen, insbesondere Tritium, und der Altersdatierung in der Geologie mittels Radioisotopen sowie den theoretisch gewonnenen Grundlagen über Trennprozesse von Urey und Bigeleisen (AGGARWAL ET AL., 2005). Durch die Kenntnis über Isotope und deren physikalischen Eigenschaften, sowie die Möglichkeit Isotopenverhältnisse nicht über die Dichte, sondern direkt im Massenspektrometer zu messen, erlaubte die folgende Entwicklung stabile Wasserisotope als ubiquitär einsetzbare Tracer in aquatischen und vielen weiteren natürlichen Kreisläufen. Dass in diversen natürlichen Wasserressourcen unterschiedliche Isotopensignaturen als Folge von Trennprozessen im Wasserkreislauf zu beobachten sind, wurde von EPSTEIN & MAYEDA (1953) für  $^{18}$ O (Sauerstoff-18) und FRIEDMANN (1953) für  $^{2}$ H (Deuterium) beschrieben. Da die Fraktionierungsprozesse der Isotope des Sauerstoffs und Wasserstoffs auf den gleichen Prozessen beruhen, ist ein gekoppeltes Verhalten der beiden Isotopensignaturen bei der Verdunstung aus Ozeanwasser und in den entstehenden

Wasserreservoirs zu erwarten. Der lineare Zusammenhang der Isotopenwerte, welcher sich aus den Arbeiten von EPSTEIN & MAYEDA (1953) und FRIEDMANN (1953) erkennen ließ, musste durch weitere Daten belegt werden. Dies führte zur Auswertung eines Datensatzes von über 400 Isotopenmessungen aus Flüssen, Seen und Niederschlagsereignissen durch CRAIG (1961A), welche die These bestätigte. Der durch die Daten bestätigte ubiquitäre lineare Zusammenhang zwischen <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H im Niederschlag führte Anfang der 1960-er Jahre zur Formulierung der "Global Meteoric Water Line" (GMWL) durch CRAIG (1961A). Hierbei wurde eine lineare Beziehung zwischen <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H mit der ungefähren Steigung 8 und dem Achsenabschnitt 10 beobachtet, die im Abschnitt 2.4 dieser Arbeit näher behandelt wird. Im direkten Anschluss legte CRAIG (1961 B) die Verwendung eines laborübergreifenden Standards nahe. Auf Grundlage der von EPSTEIN & MAYEDA (1953) verwendeten Daten eignet sich hierfür die Standard Mean Ocean Water (SMOW) als leicht zu gewinnender Vergleichswert (CRAIG, 1961 B). Diese Wasserprobe war zu diesem Zeitpunkt nur theoretisch und wurde im Vergleich zu einer Wasserprobe des Potomac River NBS-1 aus den Beständen des "National Bureau of Standards" definiert. Craig (1961 B) verweist auf notwendige Konventionen, die bei zunehmender Nutzung stabiler Wasserisotope notwendig sind. Anstatt, wie zu diesem Zeitpunkt noch gängig, die  $\delta^2$ H-Werte in Prozent anzugeben, gab Craig die  $\delta$ -Werte auch in Promille und somit für beide Isotope einheitlich an.

DANSGAARD (1964) setzte sich mit der Frage auseinander, wie sich die verschiedenen physikalischen Prozesse in der Atmosphäre auf die Isotopensignaturen des globalen Niederschlags auswirken. Zur Vereinfachung lassen sich hieraus integrative Effekte formulieren, die regionale und zeitliche Variationen im Niederschlagssignal erklären. Die Arbeit von DANSGAARD (1964) verdeutlicht neben dem besseren Verständnis des regionalen Isotopeninputs auch das immense Potential des in enormen Mengen ubiquitär natürlich ausgebrachten Umwelttracers. Dass ein isotopisch gekennzeichnetes Niederschlagssignal nach Bodens lokalisieret der Passage eines werden kann, wurde von ZIMMERMANN ET AL. (1967) nachgewiesen. Dieser Veröffentlichung gingen die Datenerhebung und Feldarbeit der Diplomarbeit Zimmermanns 1966 voraus. Die Verlagerung des Isotopensignals gibt die Sickergeschwindigkeit in natürlichen ungestörten Böden wieder. Dies ermöglicht Einblicke in die Wasserbilanz ohne Störung des natürlichen Systems durch fest installierte Messwertgeber (ZIMMERMANN ET AL., 1967).

empirische MAJOUBE (1971)stellte eine Formel zur Berechnung des Fraktionierungsfaktors von <sup>2</sup>H und <sup>18</sup>O zwischen flüssiger und gasförmiger Phase in Abhängigkeit von der Temperatur auf. Dieser Zusammenhang ermöglicht Aussagen über die flüssige Phase ohne eine direkte Messung. Den Einfluss der Wasserchemie und insbesondere der Molarität von verschiedenen Ionen auf die Isotopensignatur in Salzlösungen haben SOFER & GAT (1972) experimentell nachgewiesen. THOMA ET AL. (1978) stellten schon früh eine Methode zur Untersuchung hochaufgelöster isotopischer Bodenwasser-Tiefenprofile mittels Beprobung Bodenluft vor. Mit zunehmender Verbreitung der der Isotopenmesstechniken wurden immer mehr hydrologische Prozesse mithilfe stabiler Wasserisotopen untersucht. So konnte zum Beispiel die Verdunstung aus einem Boden von BARNES & ALLISON (1983) anhand der Isotopenwerte des Bodenwassers erfolgreich abgeschätzt werden. Wenige Jahre später wurde die Verteilung der Isotopenverhältnisse von <sup>2</sup>H und <sup>18</sup>O im Tiefenprofil eines natürlichen Bodens von BARNES & ALLISON (1988) modelliert und für Aussagen über Wasserbewegungen im Untergrund herangezogen. Obgleich es für den praktischen Teil der Extraktionsmethoden nicht von vorrangiger Wichtigkeit ist, spielen Fortschritte in der Modellierung von Isotopenverteilungen für die Isotopenhydrologie eine tragende Rolle. Hierbei profitieren sowohl die Modellierer von besseren Daten durch standardisierte Laborroutinen, als auch der praktische Anwender von einem besseren Prozessverständnis durch genauere Modelle. Gerade für physikalisch basierte Modelle ist ein genaues Verständnis der Proben- und Datengewinnung essentiell. Von der Modellierung von CRAIG & GORDON (1965) über die analytischen Modelle von ZIMMERMANN ET AL. (1967) und BARNES & ALLISON (1983) werden seit den 1990-er Jahren anhaltend Ansätze zur Erstellung numerischer Modelle forciert, worüber SODERBERG ET AL. (2012) einen ausführlichen Überblick geben. Ein von BRAUD ET AL. (2004) entwickeltes gekoppelten Wärme-, Wasser- und Isotopen-Modell zeugt exemplarisch von dem Bestreben, die Isotopenkenntnisse mit bestehenden Modellen zu verknüpfen. Jüngst wurde von MUELLER ET AL. (2014) anhand numerisch modellierter und gemessener  $\delta^{18}$ O-Tiefenprofile ein Überblick über Fließwege auf der Hangskala gewonnen.

Obwohl die Absorptionsspektroskopie von PATEL ET AL. (1974) bereits eingesetzt wurde um den Wassergehalt in der Atmosphäre zu messen, fand sie ihren Weg in die Isotopenhydrologie erst deutlich später. Das lag an der limitierten Präzision der Methode, die eine Differenzierung zwischen den verschiedenen Isotopen im Wasserdampf nicht zu erfassen vermochte. Durch die Messung der Absorptionsraten eines gepulsten Lasers konnten O'KEEFE & DEACON (1988) die Genauigkeit entscheidend erhöhen. Neu war, dass die Abnahme der Laserintensität in der mit Spiegeln versehenen Kammer gemessen wurde. Zum einen nimmt die Intensität ab, da der Reflexionsgrad der Spiegel kleiner als 100 % ist. Des Weiteren kommt es zu Intensitätsverlusten durch elektromagnetische Streuungsphänomene (Rayleigh-Streuung, Mie-Streuung) und durch molekulare Absorption, was für das Messprinzip grundlegend ist. Die erhöhte Sensitivität der Spektroskopie durch technische Entwicklung der Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) haben diese zu einer weit verbreiteten und häufig angewandten Methode gemacht (WHEELER ET AL., 1998). Einen Überblick über die bisherigen Entwicklungsschritte geben KERSTEL ET AL. (2002) in ihrer Arbeit. Obgleich der vorherige Einblick für das Verständnis der Rolle der Spektroskopie in der Isotopenhydrologie ausreicht, bedeutet dies aber sicher noch nicht das Ende dieser weiterhin voranschreitenden Technologie (WANG ET AL., 2014). Auch die Einbindung weiterer stabiler Wasserisotope in die hoch präzise CRDS-Messung ist ein vielversprechendes Ziel (STEIG ET AL., 2014).

Da die Wasserproben in flüssiger Form für die Laborroutine der Analyse benötigt wurden, ergab sich die Notwendigkeit das Wasser aus dem Bodenmaterial zu extrahieren. Mit zunehmender Anzahl an Anwendungen rückten auch der Vergleich und die Weiterentwicklung verschiedener Extraktionsmethoden in den Fokus der wissenschaftlichen Fragestellungen. Es haben sich verschiedene Herangehensweisen an das Problem der Extraktion herausgebildet. Neben den in dieser Arbeit untersuchten Verfahren stellen auch mechanischer Druck (MANHEIM, 1966), Zentrifugation (STOLL ET AL., 2014) oder azeotrope Destillation (REVESZ & WOODS, 1990) Alternativen der Wasserextraktion dar. Die ersten Varianten, das Auspressen oder Zentrifugieren von Bodenwasser, ermöglichen zwar die sukzessive Extraktion, zerstören jedoch durch die enormen mechanischen Kräfte die Bodenstruktur. Es besteht außerdem bei einer nicht etablierten Methode ein hohes Risiko von unvollständigem Wiedererhalt des Bodenwassers. Bei der azeotropen Destillation geht eine Zugabe einer meist gesundheitsschädlichen Chemikalie, z.B. Toluol, der Destillation voraus. Toluol bildet ein azeotropes Gemisch mit Wasser; also ein Gemisch, in dessen Dampfphase die Konzentrationen der beiden Stoffe mit der in der flüssigen Phase identisch sind, mit einem konstanten Siedepunkt, der unter denen von Wasser (100°C) und Toluol (111°C) liegt. Das Gemisch wird erst bei 84,1°C, dann bei 110°C (REVESZ & WOODS, 1990) aus dem Boden destilliert und trennt sich anschließend bei Raumtemperatur wieder in seine Bestandteile. Neben dem Einsatz von gesundheitsschädlichen Stoffen ist auch der zeitliche Aufwand dieser Methode bei hohen Probenzahlen zu berücksichtigen. In dieser Arbeit werden darum ausschließlich die kryogene Vakuumextraktion, die Equilibrierungsmethode und die "In-Situ"-Methode verglichen.

Ein Vergleich zwischen kryogener Vakuumextraktion und azeotroper Destillation von INGRAHAM & SHADEL (1992) spiegelt den Wunsch nach vergleichbaren Werten, aber auch technische Probleme bei der vergleichenden Gegenüberstellung von Extraktionsmethoden für wider. Neben unterschiedlichen Bodenarten Isotopenstudien und verschiedenen Extraktionsmethoden griffen WALKER ET AL. (1994) erstmals auf verschiedene Labore zurück, welche die Extraktion und Isotopenmessungen durchführten. WALKER ET AL. (1994) verdeutlichten die unbefriedigenden Ergebnisabweichungen zwischen verschiedenen Extraktionsmethoden, die sich deutlicher manifestierten als Unterschiede innerhalb einer Extraktionsmethode oder Unterschiede durch die verwendeten Messapparaturen. ARAGUÁS-ARAGUÁS ET AL. (1995) konzentrierten sich auf die unterschiedlichen Ergebnisse bei der Probengewinnung an einer kryogenen Extraktionsanlage. Interessant ist auch die reflektierte und gezielte Auseinandersetzung der Forschung mit dem Problem der Vergleichbarkeit und den Standardsubstanzen, die in der Arbeit von GONFIANTINI ET AL. (1995) deutlich wird. Bei der Extraktion von Bodenwasser aus einem Sand- und Kies-Aquifer mit verschiedenen Extraktionsmethoden führten LANDON ET AL. (1999) die unterschiedlichen Isotopenverhältnisse darauf zurück, dass die Probenaufbereitung unterschiedliche Teile des Bodenwassers repräsentieren, was einen systematischen Unterschied zwischen den Methoden hervorruft.

Durch die Entwicklung der Laserspektroskopie, die Isotopenanalysen erschwinglicher machte und somit steigende Probenumsätze ermöglichte und die große Mobilität und Robustheit der Messtechnik, ergaben sich viele neue Impulse in der Isotopenhydrologie. Auch durch das Aufkommen kostengünstiger Ansätze zur Extraktion (KOENIGER ET AL., 2011; IGNATEV ET AL., 2013), zur Messung über Equilibrierung in einem geschlossenen System (WASSENAAR ET AL., 2008) und direkter In-situ-Messung von Isotopen über die Gasphase (MUNKSGAARD ET AL., 2011; HERBSTRITT ET AL., 2012; ROTHFUSS ET AL., 2013; VOLKMANN & WEILER, 2014) wird ein noch weiter gesteigerter Probendurchsatz ermöglicht. Hierdurch rückt das Bedürfnis nach einem Vergleich der Methoden erneut in den Blick der wissenschaftlichen Gemeinschaft (MCDONNELL, 2014).

Dieser Fokus wurde insbesondere durch die kontrovers diskutierten Ergebnisse einer Studie auf die fehlenden Grundlagenverständnisse gelenkt. BROOKS ET AL. (2009) erfassten in einem kleinen Einzugsgebiet mit mediterranem Klima in den "Cascade Mountains" (Oregon, USA) ein unterschiedliches Isotopensignal in Vegetations- und Abflussmessungen. Die Erklärung ihrer Beobachtungen legt, statt einer Durchmischung im Boden, eine zweigeteilte Wasserwelt im Boden ("Two Water Worlds") zugrunde. Zur Klärung der hierdurch aufgeworfenen Fragen über die Verteilung von Wasser und Isotopen in Böden fordert MCDONNELL (2014) neben weiteren Studien mit Nachdruck die Grundlagenforschung an praktischen Aspekten der Probengewinnung von Pflanzen- und Bodenwasser. Auch STOLL ET AL. (2014) fordern ein besseres Verständnis der Bodenwasserextraktion, um Aussagen über biologische, physikalische und chemische Prozesse auf die Isotopenwerte der Bodenlösung treffen zu können. OERTER ET AL. (2014) weisen darauf hin, dass die durch viele Studien nahegelegte Existenz isotopisch verschiedener Bodenwasserreservoirs dazu führen sollte, die bisher weitgehend nicht untersuchten Mechanismen der Bildung, Aufrechterhaltung und Verortung dieser Reservoire zu analysieren.

Obwohl die Geschichte der Isotopenhydrologie nicht mehr in den Kinderschuhen steckt, sind die Potentiale dieser Disziplin noch lange nicht ausgeschöpft. Die Isotopenhydrologie bietet daher noch genügend Raum für weitere Forschung.

## 1.3 Problemstellung und Zielsetzung

Die aus dem Stand der Forschung hervorgehende Wissenslücke über Isotopenverteilungen und -umverteilungen in Böden ist nur durch qualitativ hochwertige Daten sowie die interdisziplinäre und laborübergreifende Zusammenarbeit von Wissenschaftlern zu lösen. Es gilt die bestehenden Unklarheiten innerhalb einzelner Methoden und zwischen den Methoden zu beseitigen (MCDONNELL, 2014), um die Grenzen der Isotopenhydrologie neu definieren zu können. Zur Lösung dieser Probleme bedarf es vieler eingehender Überlegungen zu praktischen und theoretischen Aspekten. Bei der Betrachtung ist eine sukzessive Entwicklung in Komplexität und Umfang anzustreben, um das gewonnene Wissen auf ein sicheres Fundament zu stellen. Um erste Rückschlüsse für weitere Untersuchungen ziehen zu können, ist es notwendig relevante Einflussfaktoren zu identifizieren. Dabei ist neben der Untersuchung einzelner Methoden auch der Vergleich zwischen den Methoden unverzichtbar, was ebenfalls zu einem größeren Verständnis der einzelnen Methoden beiträgt. Hierbei weisen beispielsweise SCHLOTTER ET AL. (2009) auf den starken Einfluss der Extraktionsmethode auf die gewonnene Bodenlösung hin. Es muss folglich begonnen werden, praktische Konzepte für den Vergleich der Methoden zu erarbeiten und durchzuführen.

Das hauptsächliche Ziel dieser Arbeit ist die Erhebung von Daten der stabilen Wasserisotope verschiedener natürlicher Bodenproben und ein Vergleich der verwendeten Extraktionsmethoden. Hierzu müssen geeignete Bodenstandorte ausgewählt und mit einer an der Fragestellung orientierten Methodik Bodenproben entnommen werden. Auch bei der Planung aller logistischen Aktivitäten ist der Einfluss auf die Ergebnisse zu berücksichtigen bzw. zu minimieren. Neben der Entnahme von Bodenproben und der Gewinnung von Isotopenwerten ist auch die Gewinnung anderer Bodenparameter vorgesehen, um diese als mögliche Einflussfaktoren zu untersuchen. Zudem soll im Rahmen dieser Arbeit auch der Einfluss einiger Faktoren auf die sich ändernden Isotopenverhältnisse innerhalb der versiegelten Tütenproben untersucht werden. Aus der praktischen Anwendung der Tütenmethode (GRALHER & STUMPP, 2014) ergibt sich die Notwendigkeit verschiedene Einflussfaktoren auf die Methode genauer zu untersuchen. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten sollen hinsichtlich ihrer Aussagekraft und Implikationen für künftige Messkampagnen diskutiert werden. Es soll somit versucht werden eine Wissensgrundlage und Ausgangspunkte für weitere Untersuchungen der Bodenwasserisotope und Vergleiche von Extraktionsmethoden zu schaffen. Zuletzt soll diese Arbeit auch einen Beitrag zum Verständnis der Isotopenanalysen mit verschiedenen Labortechniken leisten, um so den Blick auf die grundlegenden Prinzipien und Herausforderungen bei Isotopenanalysen des Bodenwassers zu schärfen.

# 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Isotope und Isotopologe

#### 2.1.1 Grundlagen

Das chemische Element beziehungsweise die Ordnungszahl eines Elementes definiert sich über die Anzahl der im Atomkern befindlichen Protonen. Isotope besitzen die gleiche Anzahl an Protonen, unterscheiden sich aber in der Anzahl der ladungsfreien Neutronen im Kern. Der Atomkern mit gleicher Protonenanzahl und einer größerer Neutronenanzahl hat auch eine größere Masse. Moleküle aus gleichen chemischen Elementen, aber mit unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung, werden Isotopologe genannt. Wassermoleküle mit ihren zwei Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom bestehen aus zwei Elementen, welche wiederum mehrere, natürlich vorkommende, stabile Isotopen besitzen. Der Wasserstoff kann jeweils als Protium (<sup>1</sup>H) oder Deuterium (<sup>2</sup>H) im Wassermolekül vorliegen und der Sauerstoff als <sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O oder <sup>18</sup>O. Es kommen folglich neun Isotopologe des Wassers in der Natur vor. Da die hier thematisierten Isotope des Wasserstoffs und Sauerstoffs stabile Atomkerne besitzen, wird nicht auf den radioaktiven Zerfall eingegangen. Zudem werden nur die Sauerstoffisotope <sup>16</sup>O und <sup>18</sup>O betrachtet, obgleich die Einbindung von <sup>17</sup>O nur entfällt, da dieses Isotop mit dem verwendeten Messgerät in den Laboren der Professur für Hydrologie noch nicht erfasst werden konnte.

#### 2.1.2 Nomenklatur und Standards

Bei der Beschreibung von Isotopenkonzentrationen in unterschiedlichen Substanzen haben sich einige Nomenklaturen und Standards in der wissenschaftlichen Gemeinschaft etabliert. Bei Untersuchungen von Deuterium- und <sup>18</sup>O-Konzentrationen wird das Isotopenverhältnis *R* der Teilchenzahlen des schweren Isotops  $(x_h)$  und des leichten Isotops  $(x_l)$  eines Stoffes X als deren Quotient berechnet:

$$R_{X_h} = \frac{X_h}{X_l} \left[-\right] \tag{1}$$

Da die schweren Isotope in der Natur deutlich seltener vorkommen, ergeben sich hieraus Isotopenverhältnisse mit kleinen Zahlenwerten. Um den Umgang mit diesen Zahlen zu vermeiden, werden sie mit einem Standard verglichen. Aus der relativen Abweichung zu diesem Standard ergibt sich der dimensionslose  $\delta$ -Wert aus:

$$\delta_{x} = \frac{R_{x} - R_{std}}{R_{std}} \cdot 1000 = \left[\frac{R_{x}}{R_{std}} - 1\right] \cdot 1000 \,[\%_{0}] \tag{2}$$

21

Nach dieser Definition bezeichnen negative  $\delta$ -Werte dem Standard gegenüber kleinere bzw. "leichtere" Isotopenverhältnisse. Positive  $\delta$ -Werte repräsentieren folglich eine Anreicherung bzw. ein "schwereres" Isotopenverhältnis der Probe im Vergleich zum Standard. Dieser Standard wird für Deuterium und <sup>18</sup>O durch die International Atomic Energy Agency (IAEA) verwaltet und wird in Anlehnung an den Sitz der Organisation in Wien als Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) bezeichnet. Das Isotopenverhältnis des Standards für Deuterium ( $R_{std} {}^{2}_{H}$ ) ist definiert als

$$R_{std.^{2}H} = (155.76 \pm 0.05) \cdot 10^{-6} [-]$$
(3)

und das Isotopenverhältnis für <sup>18</sup>O ( $R_{std.^{18}O}$ ) ist festgelegt (CLARK & FRITZ, 1997) als

$$R_{std,^{18}0} = (2005.5 \pm 0.45) \cdot 10^{-6} [-].$$
<sup>(4)</sup>

Die in der Literatur angegebenen  $\delta$ -Wert des Deuterium und <sup>18</sup>O werden folglich über die Isotopenverhältnisse der Probe und des Standards mit den Formeln (5) bzw. (6) berechnet:

$$\delta^2 H = \left[\frac{R_{x,D}}{R_{std,D}} - 1\right] [\%_0] \tag{5}$$

$$\delta^{18}O = \left[\frac{R_{x,^{18}O}}{R_{std,^{18}O}} - 1\right] [\%_0] \tag{6}$$

In dieser Arbeit wird der Unterschied zwischen den  $\delta$ -Werten eines Stoffes bei zwei Messungen, die zum Bespiel vor (t1) und nach der Lagerung (t2) durchgeführt wurden, mit einem großen Delta ( $\Delta$ ) angegeben:

$$\Delta \delta_x = \delta_{x,t2} - \delta_{x,t1} \left[ \%_0 \right] \tag{7}$$

Die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Isotopologe führen zu diversen Trenneffekten. Ein solcher Trenneffekt wird Fraktionierung genannt, da eine Substanz mit einer Isotopensignatur in zwei oder mehr Teile mit unterschiedlichen Isotopensignaturen getrennt wird (CRISS, 1999). Der isotopische Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  beschreibt den Quotienten der jeweiligen Isotopenverhältnisse zweier Stoffe x und y durch:

$$\alpha_{x-y} = \frac{R_x}{R_y} \left[-\right] \tag{8}$$

Da dieser Fraktionierungsfaktor meist nahe an 1 liegt, wird üblicherweise der Anreicherungsfaktor  $\varepsilon$  zwischen zwei Stoffen x und y angegeben, welcher sich wie in Formel (9) berechnet:

$$\varepsilon_{x-y} = \left(\frac{R_x}{R_y} - 1\right) \cdot 10^3 = (\alpha_{x-y} - 1) \cdot 10^3 [\%_0]$$
(9)

Die angeführten Konventionen im Umgang mit Isotopendaten vereinfachen Vergleiche zwischen verschiedenen Untersuchungen und sind eine wichtige Grundlage für den wissenschaftlichen Diskurs.

### 2.2 Grundlagen der Fraktionierung

Die physikalischen Gesetzmäßigkeiten, welche die Verteilungen von Isotopen in der Natur steuern, sind nicht zwingend für das Verständnis der Isotopenhydrologie notwendig. Es ist aber im Sinne einer grundlegenden Betrachtung, die Ursachen für die Unterschiede zwischen Isotopologen, und damit alle anderen sich daraus ergebenden Unterschiede, kurz zu betrachten. Da es sich bei diesen Ursachen auch um quantenmechanische Effekte handelt, sind die physikalischen Formeln nur unterstützend zum Text und teilweise unvollständig angeführt, weil dies sonst der Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

Grundlegend für die weiteren Überlegungen ist die Beschreibung der chemischen Bindungen als Hookesche Feder zwischen zwei Massen. Diese ideale Feder weist ein linearelastisches Verhalten auf, welches bei einer Auslenkung weg vom Gleichgewichtszustand eine entgegen gerichtete Kraft induziert. Diese Federkraft (F) ist abhängig von der Federkonstanten (k) und verhält sich proportional zur Auslenkung (x), wie durch die Formel (10) beschrieben:

$$F = -k \cdot x \left[ \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \right]$$
(10)

Da die Federkonstante hier eine chemische Bindung darstellt, ist sie von den chemischen Eigenschaften abhängig und wird nicht durch eine Massenänderung beeinflusst. Das System aus Feder und zwei Massen ist in der Lage zu schwingen und kann somit als einfacher harmonischer Oszillator betrachtet werden. Die Frequenz (v) des schwingenden Systems hängt von der Federkonstante (k) bzw. der Stärke der Bindung und der reduzierten Masse ( $\mu$ ) der beteiligten Atome wie in Formel (11) ab:

$$v = \frac{1}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \, [Hz] \tag{11}$$

Die reduzierte Masse ( $\mu$ ) in Formel (11) ergibt sich aus den beiden Massen ( $m_1, m_2$ ) an den Enden der Bindung durch (12):

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \, [Kg] \tag{12}$$

23

Diese unterschiedlichen Frequenzen ermöglichen die spektroskopische Detektion der verschiedenen Isotopologe im CRDS (siehe 3.6.1 CRDS). Die stärkste Absorption des Lasers liegt, auf Grund der verschiedenen Rotations- und Schwingungszustände der Isotopologen, bei unterschiedlichen Wellenlängen, weshalb Isotopologe sich in ihren wellenlängenspezifischen Extinktionskoeffizienten ( $\varepsilon_{\lambda}$ ) unterscheiden. Somit lässt sich das Lambert-Beersche Gesetz (13) nutzen, um aus dem Abklingen Stoffmengenkonzentrationen der einzelnen Isotopologe und somit die Isotopenverhältnisse abzuleiten:

$$E_{\lambda} = \log\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \left[-\right]$$
(13)

Bei diesem Gesetz wird für Licht der Wellenlänge  $\lambda$  die Absorbanz eines Stoffes ( $E_{\lambda}$ ) als Logarithmus des Quotienten der Intensitäten des eingestrahlten ( $I_0$ ) und transmittierten ( $I_1$ ) Lichtes berechnet. Dies entspricht dem CRDS-Messprinzip, wobei der gewonnene Wert sich auch aus dem stoffspezifischen dekadischen Extinktionskoeffizient ( $\varepsilon_{\lambda}$ ), der Weglänge im Medium (d) und der Stoffmengenkonzentration (c) ergibt. Warum es nun zu Trennungen auf Grund unterschiedlicher Massen kommt, lässt sich über die verschiedenen Energien der Systeme verstehen. Die Vibrationsenergie eines einfachen harmonischen Oszillators ( $\varepsilon_{H0}$ ) wird berechnet aus der Frequenz (v) mit:

$$\varepsilon_{HO} = \left(\frac{1}{2} + n\right) \cdot h \cdot v \left[J\right] \tag{14}$$

Wobei *n* ein ganzzahliges Energieniveau (0, 1, 2, 3, ...) und *h* das Plancksche Wirkungsquantum darstellt. Die Übergänge der Schwingungs- und auch Rotationszustände finden also bei den unterschiedlichen Isotopologen des Wassers differenziert statt. Dies erklärt wiederum die Unterschiede in den wellenlängenspezifischen Extinktionskoeffizienten  $(\varepsilon_{\lambda})$ , welche fundamental für die CRDS sind.

Aus Formel (14) ergibt sich für das Energieniveau Null die durch Formel (15) beschriebene "Nullpunktenergie" (*NPE*):

$$NPE = \frac{h \cdot v}{2} [J]. \tag{15}$$

Da das quadratische Potential eines harmonischen Oszillators durch eine Parabel beschrieben wird, ist das Morse-Potential, mit seiner zu einer Seite offenen Form, bei intensiven Betrachtungen der Energien in einem Molekül besser geeignet. Auch bei diesem Potential unterscheiden sich die Nullpunktenergien der Isotopologe, so dass schwerere Isotope in den Isotopologen zu niedrigeren Nullpunktenergien führen. Bei der Substitution einer Masse durch eine schwerere Masse (Isotop) kommt es folglich zu einer Herabsetzung des Energiezustandes. Da natürliche Systeme einen niedrigen Energiezustand anstreben, kann die Fraktionierung als ein Wettbewerb um schwere Isotope interpretiert werden.

CRISS (1999) schlägt eine Faustregel vor, nach welcher die höchste Konzentration von schweren Isotopen in den Stoffen vorherrscht, die das Element am stärksten binden. Es ist zu überlegen, auf welcher physikalischen Basis Moleküle mit unterschiedlichen Isotopen sich in Bindungsstärke und thermodynamischen Verhalten unterscheiden. Diese Faustregel kann mit Fokus auf die Energien wie folgt interpretiert werden: Das schwere Isotop wird höher konzentriert vorliegen in dem Stoff mit höherer Bindungsstärke, welcher in den meisten Fällen auch der Stoff ist, in dem das Molekül mit der höherer Frequenz schwingt. Derjenige Stoff wird den Wettbewerb um die schweren Isotope gewinnen, bei welchem die Differenz in den Nullpunktenergien zwischen den Bindungen mit leichtem bzw. schwerem Isotop am größten ist. Es wird die größte relative Energieänderung zwischen den Stoffen mit leichtem bzw. schwerem Isotop bevorzugt, da die Energie des Systems somit am stärksten herabgesetzt wird. Entscheidend für den Erkenntnisgewinn über natürliche Systeme aus Isotopenmessungen ist das Verständnis davon, wie sich die physikalischen Unterschiede der Isotope auf die Trennungen bei verschiedenen Prozessen und zwischen verschiedenen Stoffen auswirken.

UREY (1947) stellte einige Betrachtungen über das Vorkommen gasförmiger Isotopologe bei unterschiedlichen Bedingungen an. Da jedes einzelne Atom im System erhalten bleibt, lassen sich Aussagen über Austauschreaktionen treffen. Er untersuchte, wie sich durch unterschiedliche Nullpunktenergien die Produkte bzw. Edukte seiner Quantitätsgleichungen begünstigten und in welchem Maße. Ohne auf die Methoden der statistischen Physik einzugehen, lässt sich festhalten, dass die Bindungsenergie auf der Zustandssumme eines Moleküls beruht, die sich aus dessen Vibration, Translation und Rotation ergibt (CLARK & FRITZ, 1997). Da sich die Isotopologe kaum in Translation und Rotationsfrequenzen unterscheiden, werden sie effektiv durch Differenzen in den Vibrationsfrequenzen fraktioniert. Diese Fraktionierung lässt sich auf Basis der allgemeinen Austauschreaktion (16) zweier Stoffe X und Y und ihrer Isotope (\*) erläutern:

$$X + Y^* \rightleftharpoons X^* + Y \tag{16}$$

Bei der Betrachtung eines Isotopologen sei der Exponent der Aktivitäten gleich 1 (dargestellt durch eckige Klammern). So können die Aktivitäten zu den geläufigeren Isotopenverhältnissen (R) umgeformt werden (CLARK & FRITZ, 1997), womit die Gleichgewichtslage (K) durch Formel (17) definiert wird:

$$K = \frac{[X^*] \cdot [Y]}{[X] \cdot [Y^*]} = \frac{\left(\frac{[X^*]}{[X]}\right)}{\left(\frac{[Y^*]}{[Y]}\right)} = \frac{R_X}{R_Y} = \alpha_{X-Y} [-]$$
(17)

Die weitreichenden Auswirkungen, die Elemente auf Grund ihrer unterschiedlichen Masse auf verschiedene physikalische Eigenschaften haben, sind bei leichten Elementen einfacher zu beobachten, da die relative Massendifferenz größer ist. Das relativ kleine Wassermolekül eignet sich darum hervorragend, um diese Unterschiede zu messen. Die Trennung lässt sich also physikalisch sehr gut beschreiben und die tatsächliche Fraktionierung auch messen. Um die Trennung a priori beschreiben zu können, ist es von Interesse, wie K und  $\alpha$  aus Formel (17) bei Isotopen-Austauschreaktionen beschrieben werden können und wie sie von Druck, Temperatur, thermodynamischen Aktivitäten und voneinander abhängig sind. Die grundlegenden Ansätze der klassischen und statistischen Thermodynamik, die hierzu benötigt werden, sind in CRISS (1999) beschrieben.

## 2.3 Fraktionierungsprozesse

#### 2.3.1 Unterscheidung

Die physikalischen Prozesse, die auf den oben erläuterten physikalischen Gesetzen basieren und sich auf die Verteilung der Isotope auswirken, sind von höchstem Interesse, um verschiedene Isotopendaten zu interpretieren und werden darum im Folgenden beispielhaft betrachtet. Hierbei zwischen Gleichgewichtstrennung wird und Nicht-Trennung, Gleichgewichtstrennung bzw. kinetischer wegen unterschiedlichen zugrundeliegenden physikalischen Vorgängen, differenziert.

#### 2.3.2 Gleichgewichtstrennung

Auf Grund der physikalischen Unterschiede verhalten sich die Isotopologe des Wassermoleküls nicht gleich. Dies führt auch in Systemen isotopischen Gleichgewichts zu einer Trennung von verschiedenen Isotopologen. Drei Bedingungen müssen für ein isotopisches Gleichgewicht erfüllt sein. (1) Ein chemisches Gleichgewicht muss vorliegen. Das bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleich groß sind. (2) Die Hin- und Rückreaktion sind lange genug fortgeschritten, so dass die Isotope sich zwischen Edukt und Produkt austauschen konnten. (3) Sowohl Edukt als auch Produkt müssen homogen, d.h. komplett durchmischt sein, da sonst die Gleichgewichtsbedingung nur in der unmittelbaren Umgebung der Grenzfläche von Edukt und Produkt vorliegt (CLARK & FRITZ, 1997).

Da Gleichgewichtstrennung am besten als Austauschreaktionen zwischen zwei Phasen oder Spezies eines Stoffes mit gleichem chemischen Element verstanden werden können, wird hier das Beispiel der Gleichgewichtsfraktionierung am Phasenübergang des Wasser zwischen Flüssigphase (aq) und Dampfphase (g) verdeutlicht (CLARK & FRITZ, 1997):

$$H_2 0 (aq) \rightleftharpoons H_2 0 (g) \tag{18}$$

Liegen in einem geschlossenen System zu Beginn Wasser in flüssiger Phase und eine Gasphase ohne Wasserdampf vor, so wird der Teilchenstrom von der Flüssigphase zur Gasphase groß sein. Diese Verdunstungsrate wird aber mit zunehmendem Wassergehalt der Gasphase durch einen Teilchenstrom in umgekehrter Richtung, der Kondensation, begleitet. Wenn Verdunstungsraten und Kondensationsraten in ihren Beträgen identisch sind, hat sich ein chemisches Gleichgewicht eingestellt, welches durch die Gleichgewichtskonstante K beschrieben wird:

$$K = \frac{[H_2 O(g)]}{[H_2 O(aq)]} [-]$$
(19)

Dieses Gleichgewicht ist nicht statisch sondern von dynamischer Natur, so dass sich die Gleichgewichtslage bei verschiedenen Systemzuständen ändern kann. Ein Beispiel für die Anwendung auf Isotopologe des Wassermoleküls soll das Verständnis vertiefen. Da die Isotopologe des Wassermoleküls auf Grund ihrer unterschiedlich starken Wasserstoffbrückenbindung verschiedene Dampfdrücke haben, kommt es bei der Verdunstung zu einer geringeren Konzentration von schweren Isotopen in der Gasphase. Bei der Kondensation ist die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung jedoch nicht entscheidend und es stellt sich ein isotopisches Gleichgewicht ein, wenn die Nettophasenübergänge jedes Isotopologen gleich Null sind (CLARK & FRITZ, 1997). Wenn verschiedene Phasen des einem geschlossenen System koexistieren und Wassers in die Austauschraten (Reaktionsgeschwindigkeiten) der Isotope zwischen den Phasen gleich groß sind, wird bei vollkommener Durchmischung der einzelnen Phasen ein Unterschied in der Isotopenzusammensetzung der beiden Phasen bestehen. Das Verhältnis der Isotopenverhältnisse in der Flüssigphase  $(R_{aq,x})$  und der Gasphase  $(R_{q,x})$  wird als Gleichgewichtstrennfaktor  $\alpha_e$  eines Isotops x bezeichnet und durch Formel (20) berechnet:

$$\alpha_{e,x} = \frac{R_{aq,x}}{R_{g,x}} [-] \tag{20}$$

Kommt es zu einer Abnahme der Konzentration des Isotops in der Gasphase ist  $\alpha$ >1. Eine empirische Formel zur Berechnung des Fraktionierungsfaktors zwischen den verschiedenen Phasen des Wassers aus der Temperatur wurde unter anderem von MAJOUBE (1971) berechnet.

#### 2.3.3 Kinetische Effekte

Natürliche Systeme unterliegen meist komplexen Dynamiken. Folglich sind isotopische Gleichgewichtszustände deutlich seltener vorzufinden als isotopische Ungleichgewichte. Für Wasserisotope relevante Dynamiken in der ungesättigten Zone ergeben sich zum Beispiel aus Temperaturschwankungen, großen Massenbewegungen und biologischen Aktivitäten. Da Stoffe zu einem isotopischen Gleichgewicht streben, kommt es bei der Existenz eines isotopischen Ungleichgewichtes zu Ausgleichsreaktionen und somit räumlicher Verlagerung von Isotopen. Es handelt sich um Reaktionen, in denen die Hinreaktion dominiert und der isotopische Gleichgewichtszustand nicht erreicht wird. Die daraus resultierenden Verlagerungen von Isotopen und deren zeitliche Komponente werden durch die Kinetik der

physikalischen Chemie beschrieben (CRISS, 1999). Diese zeitlichen Abläufe chemischer Reaktionen sind zudem abhängig von den einzelnen Reaktionsschritten und können die Fraktionierung gegenüber dem Gleichgewichtszustand verstärken oder auch verringern. Physikalischer Ausgangspunkt für die unterschiedlichen Reaktionskinetiken ist wieder die unterschiedliche Masse der Isotope. Auch der Effekt der kinetischen Isotopentrennung lässt sich auf die Betrachtungen der Energien der Moleküle zurückführen. Überlegungen zu unterschiedlichen Energien wurden oben bereits angeführt und sind umfangreicher in CRISS (1999) beschrieben. Der entscheidende Unterschied zwischen den Molekülen liegt nun aber nicht in den Bindungsstärken, sondern in den Geschwindigkeiten der chemischen Reaktionen und Diffusionsvorgängen.

Die Equilibration über die Gasphase zweier isotopisch unterschiedlicher Wasserproben in einem geschlossenen System und der darauf wirkende Einfluss von Volumen und Oberfläche wurde von INGRAHAM & CRISS (1993) quantifiziert. Die Auswirkung des Dampfdrucks auf die Kinetik dieser Ausgleichsreaktion wurde von INGRAHAM & CRISS (1998) untersucht, wobei eine Erhöhung der Temperatur zu einer deutlich schnelleren Annäherung der Isotopenverhältnisse in den Proben führte.

#### 2.3.4 Diffusion

Diffusion ist ein durch thermische Bewegung hervorgerufenes Transportphänomen in nicht komplett durchmischten Phasen. Thermische Bewegungen in Gasen und Flüssigkeiten werden durch Stöße der Moleküle bestimmt. Die mittlere freie Weglänge beschreibt hierbei die mittlere Strecke eines Teilchens zwischen zwei Stößen im Vielteilchensystem und ist eine wichtige Größe für Transportphänomene. Durch die Wechselwirkung mit den anderen Teilchen in Form von Stößen kommt es nach ausreichender Zeit zu einer Gleichverteilung der Stoffe im Raum ohne Konzentrationsunterschiede. Aus einem räumlichen Konzentrationsgradienten folgt so ein Massentransport in Richtung abnehmender Konzentration (NIEDRIG & STERNBERG, 2013). Es handelt sich hierbei also um einen irreversiblen Ausgleichsprozess auf Grund eines Konzentrationsgradienten, welcher nur im Ungleichgewichtsfall vorliegt. Im eindimensionalen Fall wird mit dem Konzentrationsgradient  $\left(\frac{dn}{dx}\right)$  in x-Richtung und dem druck- und temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten (D) die Teilchenstromdichte (j) durch das 1. Ficksche Gesetz (21) beschrieben:

$$j = -D \cdot \frac{dn}{dx} \left[ m^{-2} \cdot s^{-1} \right] \tag{21}$$

Sowohl bei der Selbstdiffusion als auch bei Fremddiffusion in anderen Stoffen kommt es zu einer Fraktionierung zwischen den Isotopologen, welche durch Unterschiede in den Diffusionsgeschwindigkeiten hervorgerufen wird.

Die Diffusionsgeschwindigkeit  $(v_D)$  bei stationären Bedingungen in einem Vakuum ist
abhängig von der Boltzmann-Konstante ( $k_B$ ), der absoluten Temperatur (T) und der Masse des Moleküls (m):

$$\nu_D = \sqrt{\frac{k_B \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot m}} \left[ m^{-2} \cdot s^{-1} \right] \tag{22}$$

Der sich hieraus ergebende Trennfaktor zweier Isotopologe ergibt sich nach dem Gesetz von Graham aus den Massen  $(m_h; m_l)$  der Moleküle des schweren (h) und leichten (l)Isotopologes:

$$\alpha_{h,l} = \sqrt{\frac{m_l}{m_h}} \left[-\right] \tag{23}$$

Der Trennfaktor ergibt sich durch stationäre Diffusion in Luft

$$\alpha_{h,l} = \sqrt{\frac{m_h(m_l + 28.8)}{m_l(m_h + 28.8)}} \ [-] \tag{24}$$

mit der mittleren Masse 28.8 u für Luft (CLARK & FRITZ, 1997).

#### 2.3.5 Verdunstung

Bei der Verdunstung von Wasser, also dem Phasenübergang von flüssig zu gasförmig, kommt es zu einer Anreicherung schwerer Isotope im verbleibenden flüssigen Reservoir. Diese Fraktionierungsfaktoren unterscheiden sich für die Isotope <sup>2</sup>H und <sup>18</sup>O in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit. Bei anhaltendem Verdunstungseinfluss bewegen sich die Proben auf dem Dual-Isotope-Plot also nicht entlang der GMWL sondern weichen von dieser ab. Da bei geringen Luftfeuchten kinetische Isotopentrennung den Prozess stark beeinflusst, nimmt hier die Steigung der Verdunstungslinie geringere Werte an (GONFIANTINI, 1986). Die Verdunstungsprozesse spiegeln sich dadurch auch in der Abweichung von der GMWL als d-excess wieder.

Luftfeuchte Gleichgewichtszustand mit einer relativen von 100 % sind Im Phasenübergänge von Wasser zu Gas und umgekehrt betragsmäßig gleich groß. Wenn es aber zu einer Abnahme der relativen Luftfeuchte durch Temperaturänderung oder Massentransport in einem offenen System kommt, so überwiegt die Phasenüberschreitung von flüssigem Wasser zu Dampf. Verdunstung kann folglich als Nettoteilchenfluss von Wassermolekülen von der flüssigen in die Gasphase betrachtet werden. Neben der Gleichgewichtstrennung der Isotope auf Grund unterschiedlicher Bindungsstärken, welche bereits angesprochen wurde, wirkt im Falle der Verdunstung noch ein kinetischer Effekt. Insbesondere die relative Luftfeuchte beeinflusst diesen kinetischen Effekt, der zudem von Oberflächentemperatur, Windgeschwindigkeit und Salzgehalt beeinflusst wird (CLARK & FRITZ, 1997). Dieser Effekt kann durch eine molekulare Grenzschicht mit der relativen Luftfeuchte von 100 % zwischen den Phasen beschrieben werden, welche die Moleküle auf Grund von Diffusion

durchwandern. In der turbulenten Gasphase außerhalb der Grenzschicht ist der Unterschied in den Diffusionsgeschwindigkeiten vernachlässigbar.

## 2.3.6 Rayleigh Fraktionierung

Die Rayleigh Fraktionierung ist ein Prozess in einem offenen System, bei welchem zwischen zwei Stoffen eine Gleichgewichtsbeziehung besteht und ein Stoff dem System entzogen wird. Da eine Reaktant aus dem System evakuiert wird, ist diese Fraktionierung weder thermodynamische nicht reversibel und damit eine noch isotopische Gleichgewichtsreaktion. Die Konzentration der beiden Stoffe bei fortschreitender Entnahme kann mathematisch durch eine einzige Differentialgleichung beschrieben werden, welche auf den von RAYLEIGH (1902) entdeckten Zusammenhängen bei der Alkoholdestillation beruht CRISS (1999). Dabei ergibt sich aus dem Isotopenverhältnisses zu Beginn  $(R_0)$  und der Fraktionierung (f) mit dem Fraktionierungsfaktor  $(\alpha)$  das Isotopenverhältnis des im Reservoir verbleibenden Wassers (R). Dieser mit Verteilungskoeffizient und Massenerhaltung beschriebene Vorgang wird mathematisch wie folgt formuliert:

$$R = R_0 \cdot f^{(\alpha - 1)} [-]$$
 (25)

# 2.4 GMWL, LMWL und d-excess

Die globalen Niederschläge befinden sich in Ihrer Isotopensignatur auf der von CRAIG (1961 A) beschriebenen "Global Meteoric Water Line" (GMWL):

$$\delta^2 H = 8 \cdot \delta^{18} 0 + 10 \,[\%_0] \tag{26}$$

Diese lineare Niederschlagsgerade ergibt sich daraus, dass oben angeführte Fraktionierungsprozesse für beide Isotope wirksam werden. Als "Local Meteoric Water Line" (LMWL) wird ein analog zur GMWL konstruierter linearer Zusammenhang genannt, dessen Grundlage jedoch aus lokalen und nicht globalen Daten besteht. Diese können durch das klimatische Regime signifikant in Steigung und Achsenabschnitt von der GMWL abweichen (CLARK & FRITZ, 1997).

In der Natur kommt es durch die unten angeführten Fraktionierungen zu verschiedenen Effekten im Niederschlag die von DAANSGARD (1964) beschrieben wurden. Durch das frühere Ausregnen der "schweren" Isotope lassen sich lokale Effekte intuitiv interpretieren. Der **Kontinentaleffekt** besagt, dass Niederschlagswasser isotopisch leichter wird, desto weiter es von der Küste entfernt fällt. Niederschlagswasser wird demnach auch mit zunehmender Höhe (**Höheneffekt**) und abnehmender Temperatur (**Saisonalitätseffekt**) leichter. Zuletzt wird es auch mit zunehmender Entfernung von Äquator leichter (**Breitenkreiseffekt**).

Der d-excess (Deuterium Überschuss) beschreibt eine Abweichung von der GMWL und wurde von DAANSGAARD (1964) beschrieben als:

$$d = \delta^2 H - 8 \cdot \delta^{18} O \,[\%_0] \tag{27}$$

Wobei der d-excess (d) sich direkt aus den  $\delta$ -Werten des Deuteriums abzüglich der Steigung acht der GMWL mal den  $\delta$ -Wertes des Sauerstoffisotops ergibt. Er veranschaulicht die Abweichungen von der GMWL und erlaubt z.B. Aussagen über die Herkunft von Niederschlagswasser (FROEHLICH ET AL., 2002). In einer anderen Anwendung des d-excess durch GAT & DAANSEGAARD (1972), wird er als Parameter für den Einfluss von Verdunstung auf die Komponenten des Flusssystems des oberen Jordans. Dabei ist die Abweichung der Oberflächengewässer von den Niederschlagsdaten Ausgangspunkt für die Abschätzung der Verdunstung. Warum sich der der d-excess bei Verdunstung ändert wird im Abschnitt 2.3.5 Verdunstung eingegangen.

# 3 Methoden und Vorgehensweise

# 3.1 Standorte

## 3.1.1 Auswahlkriterien

Um eine Variabilität von Bodenparametern und Standorten abbilden zu können, wurden drei Standorte für Probenahmen herangezogen. Die ausgewählten Standorte für die Untersuchung zeichnen sich durch unterschiedliche Bodentypen und Landnutzungen aus. Da die Proben zu unterschiedlichen Zeitpunkten und an unterschiedlichen Orten genommen wurden, lassen sich die absoluten Isotopenwerte nicht direkt vergleichen. Durch die verschiedenen Niederschlagsvorgeschichten, Wasserleitfähigkeiten und Verdunstungseinflüsse sind die Isotopenverteilungen zwischen den Standorten höchst unterschiedlich. Daraus folgt, dass in dieser Arbeit lediglich der Einfluss der verschiedenen Bodenparameter auf die aus den verschiedenen Methoden gewonnenen Isotopenwerte einer Probe und generelle Unterschiede in den Methoden erörtert werden. Ziel der Standortwahl war deshalb eine Generierung unterschiedlicher Einzelproben in verschiedenen Parametern unter Berücksichtigung eines möglichst geringen logistischen Aufwandes. Die drei Standorte befinden sich in unmittelbarer Umgebung des Isotopenlabors der Professur für Hydrologie der Uni Freiburg und können binnen einer halben Stunde mit dem Auto erreicht werden. Dies verringert mögliche Einflüsse auf die Proben durch lange Transportwege, was relevant für die Wahl der Standorte war.



Abbildung 1: Lage der Standorte (rote Dreiecke) und des Isotopenlabors der Professur für Hydrologie (blauer Kreis) sowie der Klimastation Katzensteig (grünes Quadrat).

## 3.1.2 Meteorologie

Da die Standorte sich räumlich nahe beieinander befinden und die meteorologischen Eingangsdaten in dieser Arbeit nicht für quantitative Aussagen herangezogen werden, wird auf eine eingehende Betrachtung der Meteorologie verzichtet. Da die klimatischen Bedingungen an den Standorten von weiteren Einflüssen wie Höhenlage, Exposition und kleinräumigeren Klimafaktoren beeinflusst werden, ist ein lokales Abweichen von den hier präsentierten Daten zu erwarten. Für eine Einschätzung der Bedingungen ist die Erwähnung im Rahmen dieser Arbeit jedoch sinnvoll. Für die klimatische Einordnung der Untersuchungsgebiete wurden in dieser Arbeit die langjährigen Mittel der meteorologischen Station in der Nähe des Isotopenlabores der Professur für Hydrologie gewählt. Die meteorologische Station "Stadt Freiburg" (269 m ü. NN) liegt in der warm-gemäßigten Zone und weist für die Klimanormalperiode 1961-1990 eine mittlere jährliche Lufttemperatur von 9,1°C auf. Der Niederschlag ist im Sommer stärker ausgeprägt und liegt im langjährigen

Mittel bei 956 mm. Es ist festzuhalten, dass unter diesen humiden Randbedingungen gewonnene Ergebnisse nicht uneingeschränkt auf aride Untersuchungsgebiete übertragbar sein müssen.

Auch das Isotopensignal des Niederschlages lässt sich nicht ohne vereinfachende Annahmen für die Standorte adaptieren, ist aber für eine generelle Einordnung der Randbedingungen sinnvoll. Hierfür wurden die Messwerte einer von der Universität Freiburg betriebenen Klimastation im Einzugsgebiet der Drei gewählt. Die Klimastation "Katzensteig" befindet sich in der Nähe von St. Wilhelm im Schwarzwald. Sie liegt mit ca. 670 m ü. NN etwas höher als die Standorte der Probenahmen des Bodens. Die Messwerte sind nicht korrigiert und Datenlücken, z.B. durch Vereisen des Totalisators, wurden nicht gefüllt.

Die wöchentlich gemessenen Isotopenwerte des Niederschlags der Klimastation "Katzensteig" sind in Abbildung 2 für <sup>18</sup>O und Abbildung 3 für <sup>2</sup>H dargestellt. Diesen Abbildungen ist der Wertebereich zu entnehmen, in welchem Niederschläge in dieser Region liegen können. Dabei ist zu beachten, dass die Station räumlich entfernt in einem anderen Mikroklima gelegen ist. Zur Veranschaulichung des saisonalen Effekts ist in die Grafik eine Sinusfunktion mit einer Frequenz von 1/52 Wochen eingezeichnet.



**Abbildung 2:** Die wöchentlichen  $\delta^{18}$ O-Werte im Niederschlag gemessen an der Klimastation Katzensteig mit Niederschlagshöhen (blaue Balken) und Verdeutlichung der Saisonalität (--).



**Abbildung 3:** Die wöchentlichen  $\delta^2$ H-Werte im Niederschlag gemessen an der Klimastation Katzensteig mit Niederschlagshöhen (blaue Balken) und Verdeutlichung der Saisonalität (--).

Da die Betrachtung der Niederschlagswerte für umfangreichere Untersuchungen natürlicher Proben wichtig ist, wurde dieser Parameter exemplarisch aufgenommen. Neben den jahreszeitlichen Schwankungen ist der Wertebereich der Isotopensignaturen im Niederschlag für die spätere Diskussion der Messwerte von Nutzen.

### 3.1.3 Riegel

Der Standort der ersten Probenahme im Südwesten der Gemeinde Riegel am Kaiserstuhl, wird im Folgenden als Standort "Riegel" bezeichnet. Die geografische Lage im Oberrheingraben und die geringe Höhenlage des Standortes begünstigen ein warmes, für den Weinbau geeignetes Klima am Kaiserstuhl. Die lößreichen Böden in dieser Region sind größtenteils für die landwirtschaftliche Nutzung terrassiert worden. Bei dem beprobten Grundstück handelt sich um eine als Weinbergterrasse genutzte Fläche, die auf einer Höhe von ungefähr 200 m ü. NN liegt und mit ca. 5 % Gefälle Richtung Nord-Ost exponiert ist. Die Positionen der Probenahme sind dem Luftbild in Abbildung 4 zu entnehmen. Die Landnutzung und die anthropogene Beeinflussung gehen bereits aus der Betrachtung des Luftbildes deutlich hervor.



**Abbildung 4:** Luftbild des Standortes Riegel mit den Positionen der Entnahmeorte 1, 2 & 3.

Die aus dem Wasser- und Bodenatlas Baden-Württemberg (WaBoA) entnommenen Informationen ermöglichen eine erste Charakterisierung des Standortes. Als Bodenart wird Schluff als skelettfreier bis -armer meist tiefgründiger Boden angeführt. Die zugehörige bodenkundliche Einheit des Standortes ist Pararendzina-Rigosol aus Löß (Leitboden). Die angegebene Landnutzungsklasse Weinbaufläche (Landnutzung 2006, Stand 2012) deckt sich mit den Beobachtungen im Feld. Für die Diskussion der Isotopendaten und Bodenparameter ist festzuhalten, dass der Standort Riegel als einziger Standort anorganischen Kohlenstoff in den analysierten Bodenproben aufweist. Es hat somit im Unterschied zu den anderen Standorten keine vollständige Entcarbonatisierung des Bodens stattgefunden.

#### 3.1.4 Kirchzarten

Die zum Anbau von Getreide genutzte Ackerfläche südlich der Gemeinde Kirchzarten im Südschwarzwald wird im Folgenden als Standort "Kirchzarten" angegeben. Der Standort befindet sich im zentralen und ebenen Bereich einer weiten Verebnung mit sehr geringer Exposition in Richtung Norden eines Schwarzwaldtales. Auf einer Höhe von 413 m ü. NN liegt das vor der Probenahme mit Wintergerste bestellte Feld inmitten landwirtschaftlich genutzter Flächen und neben dem Segelfluggelände Kirchzarten. Die Positionen der Entnahmeorte innerhalb des Standortes sind im Luftbild in Abbildung 5 eingezeichnet, welches die landwirtschaftliche Nutzungsart des Gebietes veranschaulicht.



Abbildung 5: Luftbild des Standortes Kirchzarten mit den Positionen der Entnahmeorte 1, 2 & 3 in der Ackerfläche.

Im WaBoA ist die Fläche durch Schluff im Wechsel mit Lehm als skeletthaltige, meist mittel- bis tiefgründige Böden ausgewiesen. Die dazu genannte bodenkundliche Einheit ist die Braunerde aus lehmig-schluffigen Deckschichten über Kies mit der Landnutzung Ackerland. Die Wahl dieses Standortes ging auf Untersuchungen des Geologischen Landesamtes Baden-Würtemberg im März 1996 zurück. Der untersuchte Standort Kirchzarten wurde hierbei zur bodengenetischen Einheit der pseudovergleyten braunen Auenböden über Parabraunerde zugeordnet. Die Böden in den oberflächennahen Entnahmetiefen (bis 44 cm) sind sandigschluffiger Lehm mit schwacher bis mäßiger Durchwurzelung.

### 3.1.5 Schönberg

Der bewaldete Standort am östlichen Schönberg wurde als letzter Standort beprobt und wird im Folgenden als "Schönberg" tituliert. Das Schönbergmassiv, welches südlich der Stadt Freiburg gelegen ist, entstand im Laufe des Tertiärs, durch Ausbildung der Vorbergzone in der Hebungsphase des Schwarzwaldes vor der Bildung des Oberrheingrabenbruchs. Die höchste Erhebung des Massivs beträgt 644 m ü. NN. Es handelt sich um einen bewaldeten Standort, wie aus dem Luftbild Abbildung 6 hervorgeht.



Abbildung 6: Luftbild des Standortes Schönberg mit den Positionen der Entnahmeorte 1, 2 & 3 in der Laubwaldfläche.

Morphologisch ist der Standort Schönberg in die geologische Einheit der Vorbergzone einzuordnen, der Boden wird bestimmt durch Turneriton und Lösslehm, die in diesem Gebiet aneinander grenzen (KESSLER, 2012). Der Standort befindet sich am östlichen Hang des Schönberges auf einer Höhe von ca. 42 m ü. NN. Der WaBoA führt für diesen Standort als bodenkundliche Einheit Parabraunerde aus umgelagertem Lößlehm, Terra fusca-Braunerde aus Kalksteinverwitterungslehm an. Die Bodenart ist Lehm im Wechsel mit Lehm über Ton als skeletthaltiger, meist mittel- bis tiefgründige Boden. Als Nutzungsklasse ist Laubwald angegeben. Der Standort Schönberg wurde als letzter beprobt, da hier von den größten praktischen Herausforderungen ausgegangen wurde. Neben dem Bodensubstrat begünstigt auch die Landnutzung einfaches Arbeiten im Feld und im Labor nicht. So konnte dieser anspruchsvolle Standort mit der bis dahin bereits gesammelten Erfahrung untersucht werden.

# 3.2 Probenahme

An den Standorten wurden drei, sich voneinander unterscheidende, markante Landschaftspunkte für die Probenentnahme ausgewählt. Hierbei wurde auf Relief, Beschattung und Entfernung zur Vegetation geachtet. Zusätzlich wurde die Bodenfeuchte für eine erste Einschätzung im Feld mittels einer Thetasonde des Typs ML2x (Delta-T Devices®) zur Auswahl herangezogen. Die Entnahmeorte wurden entsprechend der Reihenfolge der Probenentnahme mit aufsteigenden Ziffern (1, 2 & 3) benannt. Die exakten Positionen der Entnahmeorte sind den Luftbildern (Abbildung 4, 5 und 6) und den Bildern der Probenahme (Abbildung 9, 10 und 11) zu entnehmen.



Abbildung 7: Messung der Bodenfeuchte mit der Thetasonde während der Probenahme am Standort Riegel.



Abbildung 8: Der Entnahmeort 3 vor dem Einschlagen der Stechzylinder der Tiefe "B" am Standort Kirchzarten.

Nach der Auswahl der geeigneten Entnahmeorte wurde mit einem Spaten auf einer Fläche von ca. 30 cm mal 30 cm die Grasnarbe bzw. die organische Auflage entfernt. Anschließend wurden Stechzylinder in drei verschiedenen Tiefen von 0 cm bis 50 cm auf einer vertikalen Achse übereinander genommen. Hierbei wurde der Abstand der Stechzylinder von der GOK gemessen und protokolliert. Die Proben wurden von oben nach unten genommen, wobei nach jeder Entnahme eine definierte Stufe in den Boden eingearbeitet wurde. Durch das Erstellen dieser Stufen kam es teilweise zu Versätzen zwischen den Stechzylindertiefen, sodass nicht das gesamte Bodenmaterial von oben bis unten beprobt wurde. Die Tiefen der Stechzylinder sind in Tabelle A.1 im Anhang aufgeführt. Neben der Entnahme der 960 ml Vergleichsproben wurden zudem die 100 ml Stechzylinder eingeschlagen, um vor der Vermessung der großen Bodenproben die volumetrische Bodenfeuchte zu bestimmen. Für jeden 960 ml Stechzylinder wurden drei 100 ml Stechzylinder aus der gleichen Tiefenstufe entnommen. Die 100 ml Stechzylinder wurden innerhalb der Tiefenstufe wiederum vertikal übereinander gesetzt, um den gesamten Tiefenbereich der 960 ml Stechzylinder zu repräsentieren. Alle Probenahmen wurden von zwei Personen durchgeführt um ein zügiges Arbeiten und somit geringere Verdunstungseffekte zu erzielen. Dabei war die begleitende Person bei jedem Standort eine aber stets ein Student der Hydrologie mit Erfahrungen im andere. Bereich Stechzylinderentnahme. Um die Variabilität der Standorte und Landschaftspunkte zu erfassen, wurden Bodenfeuchte, Lagerungsdichte, Textur, Anteile an organischem und anorganischen Kohlenstoff sowie Stickstoff der Proben analysiert. Die tabellarisch aufgeführten Ergebnisse zu den untersuchten Parametern der Bodenproben sind im Kapitel 4.1Bodenparameter dieser Arbeit zu finden.

# 3.2.1 Probenahme Riegel

Die Probenahme am Standort Riegel fand am 16.07.2014 bei 30°C Lufttemperatur und Sonnenschein statt. Der als 1 gekennzeichnete Entnahmepunkt in Riegel befindet sich im Wind- und Niederschlagsschatten eines Baumes am südwestlichen Ende des Grundstücks, oberhalb des Weinbestandes. Der Entnahmepunkt 2 ist ebenfalls am Oberhang gelegen, wird jedoch nicht so stark von hoher Vegetation beeinflusst. Der dritte Entnahmeort (3) liegt am östlichen Rand der Terrasse und nur ca. 50 cm vom Bestand entfernt.



Abbildung 9: Blick in nordöstliche Richtung am Standort Riegel mit Markierungen der Entnahmestandorte 1, 2 & 3.

Die Entnahmeorte waren wenige Meter voneinander entfernt und wiesen eine ähnliche homogene Bodenstruktur auf. Der schluffreiche und skelettarme Lößboden ließ sich im Feld und im Labor sehr gut bearbeiten. Hierdurch gestaltete sich die erste Probenahme mit den, speziell für den Methodenvergleich eingesetzten, 960 ml Stechzylindern unkompliziert und angenehm.

# 3.2.2 Probenahme Kirchzarten

Die Probenahme am Standort Kirchzarten wurde am Vormittag des 25.07.2014 bei ca. 25°C Lufttemperatur und Sonnenschein durchgeführt.



Abbildung 10: Aufnahme mit Blick Richtung Süden am Standort Kirchzarten mit Markierungen der Entnahmestandorte 1, 2 & 3.

Die in Abbildung 10 mit roten Fahnen markierten Entnahmeorte befinden sich an verschiedenen Positionen auf dem abgeernteten Feld. Zuerst wurde der Entnahmeort 1 in räumlicher Nähe (ca. 5 m) des Feldweges und mit deutlichem Einfluss einer Fahrspur beprobt. Anschließend wurden die Proben des Entnahmeortes 2 am Feldrand genommen. Dieser Entnahmeort befand sich unmittelbar neben einem noch bestellten Gerstenfeld. Zuletzt wurde ein Entnahmeort im Zentrum der abgeernteten Fläche gewählt, der ohne Einfluss von einer Fahrspur oder Beschattung durch Nachbarfelder geprägt war. Dieser Entnahmepunkt ist jedoch, wie der Tabelle A.3 im Anhang zu entnehmen, nicht trockener als die Entnahmepunkte 1 und 2. Zum Zeitpunkt der Beprobung war das Feld wenige Tage zuvor maschinell abgeerntet worden. Die Ausbringung von Dünger erfolgte erst nach der Probenahme, dies ist aus Rücksicht auf die Kohlenstoffwerte im Oberboden und die Hygiene bei der Probenahme auf diese Weise praktiziert worden. Da die Landnutzung großflächigere und homogenere Strukturen als bei den anderen Standorten aufweist, wurden die Proben in größerer Distanz voneinander genommen.

# 3.2.3 Probenahme Schönberg

Als letzter wurde der Standort Schönberg am Mittag des 04.08.2014 bei 15°C Lufttemperatur und Beschattung durch den Laubbaumbestand beprobt.



Abbildung 11: Aufnahme mit Blick Richtung Westen am Standort Schönberg mit Markierungen der Entnahmestandorte 1,2 & 3.

In Abbildung 11 sind die Lagen der Entnahmeorte am Standort Schönberg in einer Aufnahme bei der Probenahme eingezeichnet. Da die Probenahme im Laubwald deutlich heterogenere Grundbedingungen vermuten lassen, wurden die Entnahmeorte hier entlang des natürlichen Gefälles gelegt. Dabei wurde versucht einen möglichst großen Abstand zu den umliegenden Bäumen einzuhalten, um das Wurzelwerk nicht zu beschädigen und eine erfolgreiche Stechzylinderentnahme zu ermöglichen. Wie in Abbildung 11 zu sehen, wurde zuerst hangaufwärts auf einer kleinen Kuppe am Entnahmeort 1 beprobt. Bei der Wahl von Entnahmeort 2 am Hang musste von einem geraden Transekt abgewichen werden, um den nötigen Abstand zum Baumbestand zu gewährleisten. Zuletzt wurde der Entnahmeort 3 am Fuß des kleinen Hanges beprobt. Bereits in der Fotografie des gesamten Standortes wird deutlich, dass an diesem Entnahmeort der Einfluss des Bestandes größer als bei den anderen beiden ist. Das dichtere Blattwerk sorgte nicht nur für Schatten an diesem Entnahmeort, er war auch deutlich trockener als die beiden hangaufwärts gelegenen Entnahmeorte 1 und 2.

# 3.3 Laborarbeit

Die Probenvorbereitung und Untersuchung der im Feld gewonnen Bodenproben fand in den Laboren der Professur für Hydrologie und der Professur für Bodenökologie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg sowie im Labor des Fachbereichs Grundwasserressourcen der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Hannover statt. Teilweise waren bereits bestimmte Untersuchungsmethoden und Laborroutinen etabliert, die bei den Untersuchungen beibehalten wurden. Da das Vorgehen und der Versuchsaufbau möglicherweise Einfluss auf die Isotopenuntersuchungen haben, wurde ein besonderer Fokus auf diese Faktoren gelegt. Methodenabläufe wurden detailliert aufgenommen, um mögliche Stärken und Verbesserungspotentiale identifizieren zu können. Die durchgeführten Routinen, Messmethoden und verwendeten Apparaturen werden ausführlich dargelegt. Bilder der verwendeten Materialien dienen einem besseren Verständnis der durchgeführten Arbeitsschritte.

# 3.4 Bodenfeuchte und Lagerungsdichte

Die 100 ml Stechzylinder wurden thermisch isoliert in das Labor der Professur für Hydrologie transportiert, um dort das Frischgewicht zu bestimmen. Anschließend wurden die Proben bei 105°C für 48 Stunden getrocknet, das Trockengewicht gemessen und daraus die Lagerungsdichte bestimmt. Über die Gewichtsdifferenz ist es möglich, Rückschlüsse auf den gravimetrischen sowie volumetrischen Wassergehalt der einzelnen Stechzylinder zu ziehen. Die Werte der Lagerungsdichten und volumetrischen Wassergehalte aller 81 Proben sind in den Tabellen A.2, A.3 und A.4 im Anhang dieser Arbeit aufgeführt.

Die für weitere Betrachtungen herangezogenen Werte der großen Bodenproben wurden aus den Werten der drei zugehörigen Stechzylinder gemittelt. Hierbei wird eine räumliche Korrelation und Homogenität der Parameter angenommen, die in der Natur nicht notwendigerweise gegeben ist. Bei den Standorten Riegel und Kirchzarten wurde keine starke Heterogenität der Bodenstruktur im Feld beobachtet. Einzig der Standort Schönberg wies eine heterogene Bodenstruktur auf. Die Übertragung der drei 100 ml Stechzylinder Messwerte auf die 960 ml Stechzylinder wurde durchgeführt, da sich Bodenfeuchte und Lagerungsdichte mit den verwendeten Methoden nicht direkt aus dem 960 ml Stechzylinder für die Isotopenanalyse gewinnen ließen. Diese Vereinfachung bot jedoch die hervorragende Möglichkeit, die Parameter natürlicher Proben zu erfassen. Hierdurch konnte die Arbeit mit künstlichen Proben und damit assoziierte Probleme der Probenherstellung (vgl. INGRAHAM & SHADEL, 1992), mit Ausnahme der Standardgenerierung, vermieden werden.

# 3.5 Organischer Kohlenstoff und Elementaranalyse

Der Anteil an organischer Substanz in einem natürlichen Boden unterliegt einem jährlichen Zyklus, was z.B. auf den Streuinput und Abbauprozesse zurückzuführen ist

(BLUME ET AL., 2010). Die Messung spiegelt somit den Zustand der Standorte zum jeweiligen Zeitpunkt der Beprobung wider. Dieser Parameter wurde erhoben, da ein isotopischer Austausch zwischen organischer Substanz und Wasser und insbesondere von <sup>18</sup>O bereits lange bekannt ist (COHN & UREY, 1938). Die zeitlich variable Umverteilung von Isotopensignaturen als Folge von Dynamiken in der organischen Substanz kann somit nicht abgebildet werden. Die Messung zu einem Zeitpunkt ist für den Vergleich der verschiedenen Methoden jedoch ausreichend. Außerdem gibt es Indizien für einen Einfluss der organischen Substanz auf die Messergebnisse der Tütenmethode (GRALHER & STUMPP, 2014). Nach mehrtägiger Probenvorbereitung fanden die Messungen am 01.10.2014 statt.

# 3.5.1 Probenvorbereitung

Im Labor der Professur für Bodenökologie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg wurde Bodenmaterial aus den homogenisierten 960 ml Stechzylinderproben auf die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff analysiert. Die lufttrockenen Proben wurden hierzu, wie in Abbildung 12 zu sehen, auf den Feinbodenanteil (< 2 mm) gesiebt und mit einer Scheibenschwingmühle zermahlen. Im Anschluss wurden die gesiebte und gemahlene Probe geteilt. Ein Teil wurde für 24 h bei 105°C getrocknet, während der andere Teil bei ca. 450°C für 12 h im Muffelofen verascht wurde. Das Erhitzen im Muffelofen dient der Verflüchtigung des organischen Kohlenstoff-Anteils aus dem Bodenmaterial (BISUTTI ET AL., 2004).



**Abbildung 12:** Probenvorbereitung mit Sieb und Schwingmühle für die spätere Trocknung und Elementaranalyse.



Abbildung 13: Einwaage einer Bodenprobe aus dem Muffelofen in die Zinnfolie.

Nach der Einwaage (ca. 20 mg, siehe Abbildung 13) aller Teilproben in Zinnfolie wurden die Probenpäckchen durch Falten verschlossen. Um Fehler bei der automatischen Probeninjektion zu vermeiden, wurden die Proben manuell in eine kompakte Form gebracht.

#### 3.5.2 Messung

Anschließend wurden die vorbereiteten Proben in einem Elementaranalysator (vario EL cube, ELEMENTAR®) verascht und analysiert. Hierbei wird der jeweilige Elementanteil nach Durchgang durch eine Verbrennungs- und eine Reduktionsröhre in spezifischen Säulen via "Purge & Trap"-Chromatographie gemessen.

#### 3.5.3 Auswertung

Über die Differenz der Kohlenstoffwerte beider Teilproben lässt sich der Anteil an organischem Kohlenstoff in der Ausgangsprobe ableiten. Zudem wurde der Stickstoffanteil in den Bodenproben analysiert, der für die weiteren Betrachtungen jedoch nicht berücksichtigt wird. Die Stickstoffanteile sind neben den Kohlenstoffwerten der 960 ml Stechzylinderproben in Tabelle 2 (siehe 4.1 Bodenparameter) dargestellt. Bei Diskussionen und Überlegungen zum Einfluss von organischen Substanzen wird der Wert des organischen Kohlenstoffs herangezogen. Außerdem wird der Zusammenhang zwischen mikrobiell gebundenem Kohlenstoff und organischem Kohlenstoff (OTTOW, 2011) im Boden bei der Konzeption und Diskussion des Lagerungsversuchs als Indikator für die mikrobielle Biomasse genutzt. Messergebnisse der Elementaranalyse der einzelnen Teilproben sind in Tabelle A.7 im Anhang dieser Arbeit aufgeführt.

### 3.6 Isotope

### 3.6.1 Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)

Wie in den Ausführungen zur geschichtlichen Entwicklung der Isotopenhydrologie (siehe 1.2 Stand der Forschung) bereits erläutert, hat der Einsatz der Laserspektroskopie als Methode zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen in Wasser einige Vorteile gegenüber der Messung mittels Massenspektrometer. So ist eine direkte Messung der Wasserisotope ohne vorherige chemische Reaktion möglich. Zudem wird nur eine Probe für die Messung beider Isotope benötigt und ein Feldeinsatz des Messgerätes wird ermöglicht (WASSENAAR ET AL., 2008). Neben der erhöhten Vergleichbarkeit sprechen zahlreiche weitere Gründe für die Verwendung eines Gerätes für alle drei Isotopenanalysen. So zeichnet sich z.B. die in den Vergleich eingehende In-situ-Methode durch besonders vielseitige Einsatzmöglichkeiten im Feld aus. Nicht zuletzt ist die Bedienung der Messapparatur deutlich einfacher und schneller zu erlernen als bei einem Massenspektrometer. Alle CRDS-Analysen dieser Arbeit fanden im temperaturkontrollierten Labor der Professur für Hydrologie an derselben Messapparatur statt.

Die Isotopenverhältnisse der verschiedenen Probenaufbereitungen wurden mit dem Messgerät L2130-i-iWS-CRDS (Picarro®, Santa Clara, CA, USA) mithilfe des Prinzips der

Ring-Down Spektroskopie gemessen. Hierbei sind die unterschiedlichen Cavity Absorptionsraten von kleinen Gasmolekülen und Isotopologen im nahen Infrarotspektrum Grundlage der Verhältnismessung. Ein Laserstrahl, dessen Wellenlänge mehrere Größenordnung (ca. 300-mal) feiner aufgelöst ist, als die Breite der Absorptionsbanden der Gasmoleküle, wird in ein System aus drei Spiegeln in der mit Probengas gefüllten Kammer eingebracht (WHEELER ET AL., 1998). Es bildet sich hierdurch ein Laserstrahl aus, welcher von den drei Spiegeln in der Kammer reflektiert wird und so in seiner Intensität zunimmt. Die Intensität des Lasers wird hinter einem der Spiegel gemessen, welcher für einen definierten Bruchteil des Lasers durchlässig ist. Nachdem der Zielwert der Intensität erreicht ist, wird der Laser abgeschaltet. Ohne Gas in der Kammer würde die Intensität durch die unvollständige Reflektion der Spiegel (Reflektionsgrad ca. 99,999 %) und Rayleigh- und Mie-Streuungen an der Materie, mit einer spezifischen exponentiellen Abnahme abklingen. Wenn sich ein Probengas in der Kammer befindet, wird diese Abklingzeit bzw. das gesamte Abklingverhalten verringert, da das Gas als absorbierende Substanz die Intensität zusätzlich nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (siehe 2.2 Grundlagen der Fraktionierung) abschwächt. Ausgang dieser molekularen Absorption sind die Rotations-Schwingungs-Übergänge der Isotopologe des Wassermoleküls. Diese Übergänge verschiedenen führen zu Absorptionsverhalten fast aller kleinen Moleküle für elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich des nahen Infrarots (780 bis 3000 nm) (WHEELER ET AL., 1998). Bei Bedingungen unter Atmosphärendruck in der Kammer werden die Konzentrationen der verschiedenen Isotopologe aus den bekannten Absorptionsbanden und Abklingzeiten der Laserintensität abgeleitet. Die Genauigkeit der einzelnen Messungen wird durch die lange Wegstrecke des Lasers erhöht, welche durch die Reflektion an den drei Spiegeln im Inneren der Kammer erzielt wird. Diese Messmethodik ermöglicht kurze Messintervalle von unter einer Sekunde. In dieser Arbeit wurden alle 0.9 Sekunden ein Wert für die Isotopenverhältnisse gemessen. Da jedoch kein Prozess mit einer ähnlichen zeitlichen Auflösung betrachtet wurde, sondern die Bodenwassersignaturen von Bodenproben, wurden die Messwerte über zwei Minuten, respektive 140 Messungen gemittelt.

Die Gasproben müssen in einem Temperaturbereich zwischen -10 und +45°C liegen. diese Bedingung war für alle gemessenen Proben im isothermen Labor gegeben. Bei einem Einsatz im Feld müsste der Einfluss der Temperatur auf die Messergebnisse genauer untersucht und in die Auswertung einbezogen werden. Für die Analysen der stabilen Isotope in der Gasphase ergibt sich eine Messgenauigkeit von etwa  $\pm 0,16 \% \delta^{18}$ O und  $\pm 1 \% \delta^{2}$ H bezogen auf den Standard VSMOW 2. Die Messgenauigkeit hängt vom Versuchsaufbau, der Messdauer und dem Wassergehalt des Probengases ab. Da in einer Kammer gemessen wird, handelt es sich nicht um eine "Punktmessung", sondern um einen integrativen Wert für das Kammerinnere (WHEELER ET AL., 1998). Zudem beeinflussen alle in der Kammer befindlichen Atome und Moleküle, also auch Verunreinigungen, die Abklingdauer. Für die verschiedenen Methoden musste die Peripherie des Gerätes individuell angepasst werden. Hierbei wurde akribisch darauf geachtet inerte Materialien zu verwenden und keine Undichtigkeiten zu erzeugen, um das Messergebnis nicht zu beeinflussen.

# 3.6.2 Standards

Da Standards bei den Untersuchungen zu Isotopenverhältnissen immer wieder eine zentrale Position einnehmen, wird dieser Aspekt hier kurz in seiner praktischen Umsetzung erläutert. Zudem wird auf die gewonnen Erfahrungen und mögliche Probleme in der Diskussion dieser Arbeit (siehe Kapitel 5 Diskussion) eingegangen. Um die gemessenen Werte des CRDS auf die realen Isotopensignaturen im Bodenwasser zurückführen zu können, sind Standards notwendig. Ein Standard stellt in diesem Beispiel eine Bodenprobe mit bekanntem Isotopenverhältnis im Bodenwasser dar. Um den Messbereich abzudecken sind mindestens zwei Standards zur Erstellung der linearen Korrekturfunktion notwendig. Es werden in dieser Arbeit jedoch, wie in der Laborroutine des Isotopenlabors üblich, drei Standards verwendet, womit der lineare Zusammenhang der Korrekturbeziehung kontrolliert wird und mögliche Fehler dadurch erkannt und ausgeschlossen werden können. Auf den Einsatz eines vierten Standards für die Driftkorrektur der Messapparatur wurde verzichtet, da der Drift gerätespezifisch im normalen Laboralltag untersucht wird.

Bei den Analysen wurden bei allen Methoden die laborinternen Standards verwendet, welche gegen VSMOW eingemessen wurden. Dies ermöglicht den Einsatz größerer Standardmengen, da die laborinternen Standards in ihrer Beschaffung deutlich preisgünstiger sind. Die Isotopensignaturen der Laborstandards sind in Tabelle 1 aufgeführt. Bei der Wahl der Standardwässer wurde darauf geachtet den kompletten Messbereich abzudecken. Als schwerster Standard wurde eine gereinigte Wasserprobe aus der Nordsee verwendet, die in dieser Arbeit als Nordsee-Standard bezeichnet wird. Der Standard LW wurde aus Leitungswasser des Labors der Professur für Hydrologie gewonnen. Da ein Teil des städtischen Trinkwassers aus Grundwasser des Zartener Beckens im Osten Freiburgs gewonnen wird, liegt der Isotopenwert dieses Standards nahe der untersuchten Proben. Als Wasser mit geringen Konzentrationen der schweren Isotope und somit leichter Standard wurde Schneeschmelzwasser aus Freiburg gewählt (Freiburg Snowmelt, FSM).

Tabelle 1: δ-Werte vo	n <sup>18</sup> O und <sup>2</sup> H der	verwendeten Laborstandards.
-----------------------	--	-----------------------------

	Nordsee	LW	FSM
δ <sup>18</sup> O VSMOW [‰]	-0.56	-9.56	-16.6
δ <sup>°</sup> H VSMOW [‰]	-3.05	-66.23	-125.77

# 3.7 In-situ-Isotopenmessung

### 3.7.1 Ansatz

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die von VOLKMANN & WEILER (2014) entwickelte und angewandte Messapparatur in den Vergleich der Methoden mit eingebunden. Die Option stabile Wasserisotope im Feld zu messen zu können, ohne destruktive Proben entnehmen zu müssen, eröffnet viele potentielle Anwendungen dieser Methode. Die Messung der Isotopenverhältnisse über Sensoren erlaubt zum Beispiel sowohl den dauerhaften Einbau von Sonden wie auch die Punktmessung zu einem Zeitpunkt. So könnten durch ein schrittweises Einstechen des Sensors in den Boden sehr schnell Isotopentiefenprofile generiert werden. Da diese von den drei verglichenen Methoden bisher am wenigsten angewandt wurde und somit noch am meisten Entwicklungsmöglichkeiten in sich birgt, wird im Folgenden nur auf den Aufbau im Labor und nicht auf den Einsatz im Feld eingegangen. Der Einsatz im Feld und die kontinuierliche Messung der stabilen Wasserisotope mit dieser Methode werden in der Veröffentlichung von VOLKMANN & WEILER (2014) eingehend beschrieben. Die Konzeption und Umsetzung als Messapparatur unter Laborbedingungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurde, orientiert sich an keiner bestehenden Laborroutine.

## 3.7.2 Prinzip

Ein zentrales Element, und elementarer Unterschied zur Tütenmethode (siehe 3.8 Direkte Equilibrierung) ist der Sensor zur Beprobung der Isotopensignatur der Dampfphase. In der hier als in-situ bezeichneten Methode wurden die Isotopenwerte des Bodenwassers mithilfe von "advection dilution sampling" (ADS)-Sonden (VOLKMANN & WEILER, 2014) gemessen, die in Abbildung 14 schematisch dargestellt sind.



Abbildung 14: Schematische Darstellung der In-situ-Bodenwasser-Isotopen-Sonde mit Advektion-Verdünnungsmethode Bezeichnungen (ADS) mit für: (1)Mikroporöse Röhre, (2) zentrales Element, Mischungskammer, (3) (4) Leitungsaufnahme, (5) Probenleitung, (6) Verdünnungsleitung und (7) Einschub- und Schutzgehäuse (verändert nach VOLKMANN & WEILER (2014)).



Abbildung 15: Position der Bodenfeuchtesensoren und der In-situ-Bodenwasser-Isotopen-Sonde in der PVC-Box bei der Befüllung mit trockenem Sand.

Die Sonde ist an der Spitze mit einer mikroporösen Röhre aus Polyvinylidenfluorid (PVDF, Fischer Plastics GmbH) versehen. Dieser Kunststoff zeichnet sich durch chemische Beständigkeit aus und ist thermisch formbar sowie hydrophob. Durch die poröse Röhre gelangt das Bodenwasser nur in der Gasphase und nicht in flüssiger Form in das Sondeninnere. Der angeschlossene und mit einem Massenfluss-Regler (Analyt-MTC®, Müllheim, Germany) definierte N<sub>2</sub>-Strom tauscht sich in der im Boden installierten Sonde durch die poröse Grenzfläche mit der Bodenluft aus, welche im isotopischen Gleichgewicht mit dem Bodenwasser steht. Der mit N<sub>2</sub> verdünnte Wasserdampf gelangt durch den Probenschlauch zum Spektrometer, welches das Probengas mit ca. 30 ml·min<sup>-1</sup> ansaugt. Durch eine Ventilschaltung können bis zu acht Sonden im Wechsel angesteuert werden.



Abbildung 16: Versuchsaufbau der ursprünglich für das Feld konzipierten In-situ-Komponenten.

Da die Sensoren in natürlichen Böden eingesetzt wurden, musste der gemessene Wert mit Standards auf die reellen Werte des Bodenwassers umgerechnet werden. Zur Kalibrierung der Standards für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse im Bodenwasser wurde die von VOLKMANN & WEILER (2014) beschriebene Methode modifiziert. Da die Standards aus mit Laborstandards wiederbefeuchtetem **Bodenmaterial** der oberen 60 cm des Untersuchungsgebietes einen hohen logistischen Aufwand hervorrufen, sind diese in Gefäßen mit geringeren Volumina angesetzt worden. Es wurden Abwasserrohre mit einem Volumen von ca. 31 mit wiederbefeuchtetem Bodenmaterial befüllt und mit Silikon versiegelt. Zusätzlich erzeugte Standards mit befeuchtetem Sand in den von VOLKMANN & WEILER (2014) verwendeten Boxen aus Polyvinylchlorid (PVC) wurden mit zwei 5TE Messwertgebern (Decagon Devices, Pullman, USA) für die Bodenfeuchte und die Temperatur versehen. Diese wurden in unmittelbare Nähe des Sensors platziert (siehe Abbildung 15). Die Trocknung des Bodenmaterials sowie des Sandes dauerte bei 105°C 48 Stunden im Trockenschrank. Das getrocknete Substrat kühlte vor der Wiederbefeuchtung in einem Exsikkator auf Raumtemperatur ab, um eine unkontrollierte Anfeuchtung aus der Raumluft zu vermeiden. Nach dem Hinzugeben der Laborstandards zum getrockneten Substrat wurden die Behälter luftdicht mit Silikon verschlossen, um Verdunstungsprozesse während der 24-stündigen Wiederbefeuchtung zu verhindern.

### 3.7.3 Durchführung

Die 960 ml Stechzylinder wurden auf einer Seite von ihrem luftdichten Deckel befreit und mit einem Metallstab wurde ein Loch mittig von oben vorgestochen. Danach wurde die Insitu-Sonde (mit einem provisorischen Deckel versehen), wie in Abbildung 16 zu sehen, in das vorgestochene Loch eingeführt. Die Messung der Isotopenenverhältnisse in den Stechzylindern mittels "Push-in" wurde von einer simultanen Messung der Temperatur des Stechzylinders begleitet. Nach Einbau der Sensoren in die Stechzylinder wurde für zwei Minuten ein N<sub>2</sub>-Volumenflussrate von 35 ml  $\cdot$  min<sup>-1</sup> (Verdünnung > 100 %) an das System angelegt. Hierbei wurde manuell kontrolliert, ob die Feuchtigkeit im Gasfluss deutlich absinkt – ein Anzeichen dafür ist, dass keine Feuchtigkeit im System verblieben ist. Im Anschluss wurde für die folgenden zwölf Minuten eine Flussrate von 9 ml  $\cdot$  min<sup>-1</sup> angelegt, was einer Verdünnung von 30 % entspricht. Während dieser Zeit bildete sich ein Plateau in den sekündlich gemessenen Isotopenverhältnissen der Gasphase. Die letzten zwei Minuten des Intervalls wurden gemittelt (ca. 140 Messungen) und als Messwert festgehalten.

### 3.7.4 Anmerkungen

Es sind weitere technische Umsetzungen und Erfahrungen mit der Anwendung zu sammeln um mögliche Limitierungen und Vorteile der Methode klar formulieren zu können. Nur praktische Erfahrungswerte können die Grenzen und Möglichkeiten der In-situ-Isotopenmessung uneingeschränkt aufzeigen. Die Ansteuerung der Ventile mit einer kleinen Steuereinheit ist noch entwicklungsfähig. Bisher war nur eine Ansteuerung der Sonden in fester aufsteigender Reihenfolge und mit den gleichen Parametern für Flussraten und Probenzeiten möglich. Die Anwendung einer flexibleren Steuerung ist anzustreben. In Vorversuchen wurden die später eingebauten Sensoren eingehend verglichen. Die Sensoren selbst wirken nicht fraktionierend und lieferten untereinander reproduzierbare Ergebnisse. Die Konzeption der Standards für Anwendungen im Labor oder bei kurzzeitigen Feldeinsätzen ist vermutlich deutlich kleiner dimensioniert möglich.

Ein deutlicher Nachteil der Sensoren ist die für den Routineeinsatz benötigte, jedoch fehlende Robustheit der Sonden. Eine Verstärkung des Kunststoffes, zum Beispiel mit Bauteilen aus Edelstahl, ist für zukünftige Anwendungen anzustreben. Zudem ist der Einsatz der Sonden in anderen Aufbauten denkbar. Dabei könnten die Sonden entlang einer Lanze oder einer Säule angebracht werden um mehrere Messungen in vorgegebener räumlicher Konstellation zu kombinieren.

# 3.8 Direkte Equilibrierung

#### 3.8.1 Prinzip

Als zweite Methode, die in den Vergleich eingeht, ist die Messung der Gasphase in einem isothermen und geschlossenen System über die Equilibrierung des Isotopengehaltes im Bodenwasser mit dem Dampfraum über der Bodenprobe. Die Probenvorbereitung und Analyse der stabilen Bodenwasserisotope wurde im Labor der Professur für Hydrologie in Freiburg durchgeführt. Im Folgenden wird die Equilibrierungsmethode auch unter der Bezeichnung Tütenmethode angeführt. Die direkte Equilibrierung der Bodenprobe mit einer Atmosphäre spart durch den wegfallenden Extraktionsschritt Arbeitszeit ein (SCRIMGEOUR ET AL., 1995), da während der Equilibrierung keine aktive Laborarbeit vonnöten ist. Zudem ist die Messung ohne störenden Eingriff in die Chemie und Physik des Bodenwassers durch eine Extraktion sehr reizvoll (JUSSERAND, 1980). Bei der Equilibrierung von Bodenwasser mit einer dann analysierten Gasphase sind diverse Versuchsaufbauten und Probenvorbereitungen denkbar. Auch eine Messung von Flüssigproben über die Gasphase könnte mit dem Ausdruck Equilibrierung beschrieben werden. Das hier praktizierte Verfahren basiert auf der Forschung von WASSENAAR ET AL. (2008), welche die Anwendbarkeit der entwickelten Methode belegen. Eine grundlegende Annahme, die sie hierfür aufstellen, ist die vollständige Sättigung des Dampfraumes bis zu einer relativen Luftfeuchte von 100 %. Da in dieser Arbeit keine Bodenproben mit Bodenfeuchtegehalten unter den von WASSENAAR ET AL. (2008) als kritisch angegebenen 5 % liegen, ist die Annahme eines zu 100 % Luftfeuchte gesättigten Dampfraumes auch für die hier untersuchten Proben stimmig.

Für die Kalibrierung der Messergebnisse mit den bekannten Laborstandards wurden zwei Ansätze parallel durchgeführt. Zum einen wurden Standards in flüssiger Form in die Tüten gefüllt und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre versiegelt. Außerdem wurde Bodenmaterial getrocknet (48 h, 105°C) und bis zur durchschnittlichen Bodenfeuchte der zu messenden Proben mit den Laborstandards wiederbefeuchtet. Da der Umgang mit den Bodenstandards sich deutlich komplizierter gestaltete und zusätzliche Einflussfaktoren eliminiert werden sollten, werden für den Vergleich der Methoden die Messwerte benutzt, die mittels der Wasserstandards in Relation zu VSMOW 2 gesetzt wurden.

Auf die Bedeutung der Standards für die Korrektur der Messwerte wird in der Diskussion eingegangen, um den Einfluss des Wiederbefeuchtens zu hinterfragen und die Problematik der Standardgenerierung herauszuarbeiten

#### 3.8.2 Durchführung

Nachdem die In-situ-Messung für einen 960 ml Stechzylinder abgeschlossen war, wurde das Bodenmaterial homogenisiert und für die weitere Untersuchung mit den anderen Methoden geteilt. Der Einsatz von Gefrierbeuteln (WASSENAAR ET AL., 2008) wurde nach gängiger Laborroutine des Isotopenlabors der Professur für Hydrologie durch den Einsatz von diffusionsdichten, metallbeschichteten Beuteln aus der Lebensmittelindustrie ersetzt. Für die Analyse der Bodenwasserisotope mit der Equilibrierungsmethode wurden sechs Metalltüten mit ca. 120 ml Boden befüllt. Im Anschluss wurden die Tüten mit trockener  $N_2$ -Atmosphäre (Reinheit: 99.996%) versehen und versiegelt. Anschließend wurden die Tütenproben, wie in Abbildung 17 dargestellt, mit Silikonsepten versehen und danach bei Laborbedingungen für ca. 48 h equilibriert.



Abbildung 17: Die mit Silikonsepten versehene und verschweißte Metalltüte vor der Messung.



Abbildung 18: Das verwendete Picarro<sup>®</sup> CRDS mit dem Autosampler für die Messung der Flüssigproben.

Da die Probenahmen an den verschiedenen Standorten zeitlich versetzt stattfanden, wurde auch die Messung der Tütenproben an verschiedenen Terminen durchgeführt. Zwischen den Probenahmen lagen durch die In-situ-Messung und die Equilibrierung mehrere Tage. Die Messung der Bodenproben über die Equilibrierung mit der Gasphase in der diffusionsdichten Metalltüte fand für die Standorte Riegel, Kirchzarten und Schönberg am 24.07., 31.07. und am 11.08.2014, und somit acht, sechs und sieben Tage nach der Probenahme im Feld, statt.

Bei der Beprobung wurde eines der Septen mit einer Kanüle durchstochen, welche über einen ca. 50 cm langen Probenschlauch (siehe Abbildung 17) mit dem Einlass des CRDS verbunden ist. Dafür wurde der in Abbildung 18 zu sehende CRDS von Picarro<sup>®</sup> benutzt und der im Bild gezeigte Autosampler musste nicht entfernt werden, da der Anschluss zur Messkammer über einen Dreiwegehahn entweder mit der Kanüle oder dem Autosampler bzw. Vaporizer verbunden werden konnte. Durch die Volumenflussrate von ca. 30 ml·min<sup>-1</sup>, mit der das Probengas in die Messkammer geführt wird, nimmt das Volumen der in der mit Metallfolie beschichteten Tüte verbleibenden Atmosphäre langsam ab. Durch die hohe Flexibilität der Tüten entstehen jedoch keine Druckänderungen. Bei der kontinuierlichen Messung der Isotopenverhältnisse in der Gasphase bildet sich ein Plateau für die  $\delta$ -Werte von <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H und den absoluten Wassergehalt aus. Manuell wird die Stabilität des Plateaus über einen Zeitraum von zwei Minuten bewertet. Hierzu orientiert man sich an den Standardabweichungen der Messwerte, die laborintern für das Messintervall von zwei Minuten unter 100 ppm (Wasserdampf), 0.2 ‰ ( $\delta^{18}$ O) und 1.0 ‰ ( $\delta^{2}$ H) liegen. Danach wurden die Mittelwerte analog zur In-situ-Methode als Messwerte für den zugehörigen Stechzylinder übernommen.

Die Temperatur bei der Messung der Standards aller drei Standorte schwankte über die drei Termine der Messungen um 2.44°C zwischen 21.16°C und 23.60°C. Bei diesen geringen Schwankungen wurde der Einfluss der Temperatur bei den weiteren Berechnungen nicht berücksichtigt.

## 3.8.3 Lagerung

Nach der Beprobung der Metalltüten wurden diese bei verschiedenen Bedingungen gelagert. Dabei wurde die Gasatmosphäre in den Tüten belassen und die Metalltüten in Kartons verstaut. Jeweils zwei der sechs Teilproben wurden im Anschluss unter gleichen Bedingungen bis zu einer erneuten Messung eingelagert. Ein Teil der Proben wurde im Labor bei nahezu konstanten 21°C gelagert, ein weiterer Teil wurde im Keller der Professur für Hydrologie bei ca. 16°C eingelagert. Die letzten zwei Teilproben wurden nach langsamen Einfrieren bei -20°C gelagert. Dazu wurden die Proben nach einer Stunde aus der Gefriertruhe genommen und nach wenigen Minuten erneut darin platziert. Diese Prozedur sollte die mikrobiologische Aktivität maximal hemmen. Bei einem Vorversuch konnte kein Unterschied in der Eignung für niedrige Temperaturen zwischen verschiedenen Silikonprodukten ermittelt werden. Es wurde darum handelsübliches Silikon für den Sanitärbereich verwendet.

Vor der zweiten Messung der unterschiedlich gelagerten Tüten wurden diese bei Raumtemperatur (21°C) im Labor für 48 h equilibriert. Die erneute Messung aller Tütenproben fand am 17.09.2014 statt und dauerte bis zum 18.09.2014 an. Dabei wurden die Lagerungsbedingungen Raumtemperatur, Keller und Tiefkühlung in dieser Reihenfolge beprobt. Die Dauer der Lagerung ist auf Grund der abweichenden Termine der Probenahmen zwischen den Standorten unterschiedlich. Die Lagerung umfasste für die Proben des Standortes Riegel 55 Tage, für den Standort Kirchzarten 48 Tage und den Standort Schönberg 37 Tage. Somit ist der Standort bei späteren Betrachtungen auch untrennbar mit der Lagerungsdauer gekoppelt. Bei zunehmender Beprobung steigt zudem das Risiko von Undichtigkeiten in den Septen und eines zu geringen verbleibenden Gasvolumens in den Metalltüten.

## 3.8.4 Anmerkungen

Wie auch von SCRIMGEOUR (1995) angemerkt, stellt die zeitintensive Komponente dieser Methode das Einbringen der Probe in die Messapparatur dar. Die Equilibrierung funktioniert zwar ohne manuellen Arbeitsaufwand, eine fehlende technische Weiterentwicklung der Verbindung von den Tüten zum CRDS macht ein manuelles Wechseln der Probe ca. alle fünf Minuten notwendig. Bei guter Dichtigkeit wäre eine automatische Ventilschaltung zwischen im Vorfeld angeschlossenen Tüten denkbar. Dies würde den Arbeitsaufwand deutlich verringern.

Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist die einfache Handhabung der Metalltüten im Feld. Das Einfüllen des Bodenmaterials gestaltet sich deutlich einfacher als bei anderen Probenbehältnissen. Zudem ist nach der Probenahme nur die Zugabe der Atmosphäre jedoch kein weiteres Umfüllen oder Pipettieren als Zwischenschritt notwendig. Somit sind Verdunstungseffekte nach der Probenahme bei richtiger Handhabung des Verschlusses und angemessenem Transport nahezu ausgeschlossen.

## 3.9 Kryogene Vakuumextraktion

#### 3.9.1 Prinzip

Die kryogene Vakuumextraktion ist die zurzeit am weitesten verbreitete Methode (KOENIGER ET AL., 2011), um Wasser für anschließende Isotopenanalysen aus Boden- oder Pflanzenmaterial zu isolieren. Das Prinzip der kryogenen Vakuumextraktion macht sich dabei fundamentale physikalische Eigenschaften des Wassermoleküls zunutze. Ein Behältnis mit Bodenmaterial ist mit einem leeren Gefäß verbunden. Aus diesem System wird das Gas durch Anlegen eines Vakuums entzogen. Das Gefäß mit dem Bodenmaterial wird nun erhitzt während das leere Gefäß abgekühlt wird. Das Bodenwasser geht in die Dampfphase über, während sich im leeren Gefäß noch keine Moleküle in der Gasphase befinden. Der Dampfdruck in den beiden Gefäßen ist also sehr unterschiedlich. Im Gefäß mit dem Bodenmaterial sind die mittleren freien Weglängen der Wassermoleküle im Wasserdampf sehr kurz und durch die vielen Stöße ergibt sich ein Teilchenstrom hin zum leeren Probengefäß. Hier kondensiert der Wasserdampf wieder und wird so der Gasphase entzogen. Auf diese Weise wird der Gradient aufrechterhalten, bis sich das gesamte freie Wasser aus der Bodenprobe im zuvor leeren Gefäß befindet. Während der Extraktion geht das am Beginn eingestellte Vakuum durch die Wassermoleküle in der Dampfphase verloren. Nach der vollständigen Extraktion entspricht der Druck dem Dampfdruck des Gefäßes mit der niedrigeren Temperatur, welches das extrahierte Bodenwasser beinhaltet.

Die Extraktionszeit wird hierbei durch einen starken Temperaturgradienten verkürzt. Außerdem sind ein kurzer Weg zwischen den Gefäßen und ein möglichst großer Durchmesser dieser Verbindung kürzeren Zeiten zuträglich. Natürlich sind auch die Druckbedingungen vor und nach der Extraktion und damit die Einflüsse von anderen Gasen ein Einflussfaktor auf die Extraktionszeit. Diese Faktoren sind bei der kryogenen Extraktion von zentraler Bedeutung, um einen hohen Probendurchsatz zu ermöglichen. Die Extraktionszeit ist der Flaschenhals für viele Analysen der stabilen Wasserisotope (WEST ET AL., 2006) und sollte darum möglichst minimiert werden.

# 3.9.2 Durchführung

Bodenwasserextraktion wurde in den Laboren der Bundesanstalt für Die Geowissenschaften und Rohstoffe in Hannover durchgeführt. Dafür wurde das Bodenmaterial in drei Teilproben je Bodenprobe unterteilt und in gasdichte Probenbehältnisse (EXETAINER®, Labco Ltd., High Wycombe, UK) eingewogen. Die Menge des Bodenmaterials orientierte sich hierbei an dem erwarteten zu extrahierenden Wasservolumen. Es wurde ein Wasservolumen von ca. 500 µl angestrebt, um das spätere Pipettieren der Flüssigprobe für die Messung mit dem CRDS mittels Autosampler zu gewährleisten. Als Extraktionszeit wurden 15 Minuten gewählt. Dieser Wert orientiert sich an den Ergebnissen von KOENIGER ET AL. (2011), welche bei längeren Extraktionszeiten eine Verschiebung zu <sup>18</sup>O-Isotopensignaturen leichteren beschrieben, die sich möglicherweise durch Undichtigkeiten im System erklärt.

# 3.9.3 Extraktion

Vor der Extraktion wurde das Probenbehältnis mit dem Bodenmaterial durch eine Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0.95 mm (KOENIGER ET AL., 2011) mit einem leeren Probenbehältnis verbunden. Hierzu wurde die ca. 8 cm lange und in der Mitte leicht gebogene Kapillare durch die Septen beider Probenbehälter gestochen. Dabei wurde darauf geachtet das Septum nur zu durchstechen und ein unnötig weites Eindringen in das Probengefäß zu vermeiden. Im Anschluss wurde der Probenbehälter mit Bodenmaterial in flüssigem Stickstoff abgekühlt, um das Wasser im Probenbehälter in die feste Phase zu überführen. Dies verringert die Wahrscheinlichkeit im folgenden Schritt der Evakuation Wasser aus dem System zu entfernen. Um das System zu evakuieren wurde das Septum des leeren Gefäßes mit einer Nadel durchstochen, welche mit einer Vakuumpumpe (Edwards®-E2M2, Crawley, UK) verbunden ist. Dieser in Abbildung 19 dargestellte Aufbau ist zudem mit einem Drucksensor verbunden. Über die Anzeige der Druckverhältnisse im System wurden die Probengefäße nach Erreichen des Grenzwertes von 0.2 mbar manuell vom Pumpensystem entkoppelt. Wenn eine ungewöhnlich lange Evakuierungsdauer benötigt wird, kann dies auf Undichtigkeiten im System hinweisen. Auch in der flüssigen Phase vorliegendes Wasser, welches bei Bedingungen unter Normaldruck in die Gasphase übergeht, verhindert ein Erreichen des angestrebten Grenzwertes.



Abbildung 19: Aufbau zur Evakuation der Probengefäß-Systems unter Druckmessung.



Abbildung 20: Wärme und Kälteeinheit der kryogenen Extraktion.

Nach der erfolgreichen Evakuation des Systems wurde das Gefäß mit Probenmaterial in einen temperaturregulierten Aluminiumblock, der als Wärmequelle für die Extraktion diente gestellt(siehe Abbildung 20),. Das leere Probengefäß wurde so positioniert, dass es am Gefäßboden durch den Kontakt mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde.

Durch den großen Temperaturunterschied von über 300°C entstand ein starker Gradient des Dampfdruckes zwischen den Gefäßen. Der Wasserdampf aus dem Probengefäß mit Bodenmaterial diffundierte durch die Kapillare in das leere Probengefäß, wo es sich in flüssiger Form an der Glaswand niederschlug. Dabei wurde die Diffusionsgeschwindigkeit durch das Vakuum erhöht (siehe 2.3.4 Diffusion), da die Wahrscheinlichkeit von Stößen und damit die eines Widerstandes, welcher dem Gradienten entgegengerichtet wirkt, herabgesetzt wurde. Bei der Laborarbeit war eine mögliche Fehlerquelle die unkontrollierte Kondensation des Wasserdampfes. Wenn sich das zu extrahierende Wasser in flüssiger Form bereits im Probengefäß niederschlug, konnte es durch den entstandenen Gasstrom in die Kapillare gelangen und somit die Extraktionszeit vervielfachen. Im Anschluss an die Entnahme der beiden Probengefäße nach der Extraktion, wurde die Verbindung durch Herausziehen der Kapillare getrennt. Hierbei wurde auf mögliche Niederschläge im Probenglas geachtet. Außerdem konnte bei dem Herausziehen aus dem Septum des Probenglases akustisch kontrolliert werden, ob sich das Vakuum im System über die Extraktionsdauer gehalten hat. Nach der Extraktion wurden die Deckel der Flüssigprobenfläschchen mit neuen Septen versehen und zusätzlich mit Verschlussfolie versiegelt um eine Verdunstung möglichst zu verhindern. Auch hierbei wird erneut visuell kontrolliert, ob sich auf der Innenseite der Septen Wasserdampf niedergeschlagen hat. Bei der Lagerung waren die Proben bei 8°C untergebracht und waren nur während des Transports von Hannover nach Freiburg ungekühlt (siehe Punkt 3.9.4 Transport).

Die Probengefäße mit dem trockenen Bodenmaterial wurden bei 110°C im Trockenschrank gelagert. Nach 24 Stunden wurden sie im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und im Anschluss gewogen, um einen weiteren Gewichtsverlust auszuschließen. Die Gewichtskonstanz wird hierbei als Kontrolle für eine komplette Extraktion herangezogen. Bei auffälligen Gewichtsveränderungen durch die Trocknung, die einen Anteil von wenigen Prozent am extrahierten Wasser überschritten, wurden die Messwerte verworfen. Die Ergebnisse der Isotopenanalyse und Rückerhalte für die Standorte Riegel, Kirchzarten und Schönberg sind in Tabelle A.9, A.10 und A.11 im Anhang dieser Arbeit festgehalten.

### 3.9.4 Transport

Die Standorte und die Labore der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg liegen räumlich (siehe 3.1 Standorte) eng beieinander. Es wurde akribisch darauf geachtet, die Proben zwischen der Gewinnung und der Analyse im Labor keinen Temperaturschwankungen auszusetzen. Gleichermaßen wurde auch beim Transport zwischen den Laboren darauf geachtet die Proben keinen extremen Temperaturen auszusetzten und Verdunstung zu vermeiden. Insbesondere der Transport der Bodenproben in das Labor der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Hannover, sowie der Rücktransport der extrahierten Flüssigproben verlangten besonders umsichtige Handhabung. So wurden die Bodenproben in den fast luftleeren und annährend diffusionsdicht versiegelten Metalltüten, die auch für die Tütenmethode verwendet wurden, transportiert. Die Flüssigproben wurden beim Transport im Reisegepäck gegen Temperatur isoliert und die Deckel der gasdichten Behälter zusätzlich mit Verschlussfolie versehen.

### 3.9.5 Anmerkungen

Die Extraktionsanlage ermöglicht eine sehr schnelle Verarbeitung großer Probenzahlen. Durch eine parallele Bearbeitung von drei Proben und zudem den neun Positionen im als Wärmequelle dienenden Aluminiumblock (Abbildung 20) konnten die 81 Proben an einem Nachmittag extrahiert werden. Grundsätzlich besteht bei Extraktionsverfahren von Bodenwassers die Möglichkeit, dass nur ein unvollständiger Teil des Wassers entzogen wird. Überdies ist durch die extremen Temperaturunterschiede ein hohes Potenzial für Fraktionierung vorhanden (INGRAHAM & SHADEL, 1992). Dies kann bei fehlenden Laborroutinen zu schlechter Vergleichbarkeit von Isotopenwerten aus extrahiertem Bodenwasser zwischen verschiedenen Laboren führen (WALKER ET AL., 1994).

Nach der Extraktion sind die Bodenproben deutlich angenehmer zu handhaben als bei den anderen Methoden. Es ist noch ein zusätzliches Pipettieren notwendig, um die Wasserproben in die Gefäße des Autosamplers zu überführen. Bei ausreichender Wassermenge und schneller Arbeit ist die Wahrscheinlichkeit von auftretender Fraktionierung durch Verdunstung gering.

# 3.10 Methoden im praktischen Umgang

Bevor auf die Ergebnisse der Methoden eingegangen wird sollen an dieser Stelle der Arbeit kurz die praktischen und arbeitstechnischen Aspekte der Methoden verglichen werden. Dabei handelt es sich teilweise um subjektive Einschätzungen und Präferenzen von Arbeitsweisen. Die Verarbeitung der Isotopenproben konnte mit allen drei Methoden innerhalb weniger Tage bewerkstelligt werden. Somit ermöglichen alle Methoden eine schnelle Gewinnung von Messwerten. Dies ist im Sinne von WEST ET AL. (2006), welche technische Entwicklung, um durch ein Wegfallen der Wasserextraktion den Durchsatz an Proben zu erhöhen, ausdrücklich fordern.

Alle drei Methoden lassen sich rasch erlernen und durchführen. Sie benötigen keine große Einarbeitung. Bei der Arbeit im Labor gehen keine Gefahren durch giftige Substanzen von den Methoden aus. Lediglich bei der kryogenen Extraktion kommt mit flüssigem Sticksoff ein Stoff zum Einsatz, der erhöhte Vorsicht bei der Handhabung bedarf. Dafür entfällt bei dieser Methode der Schritt einer Standardherstellung.

Bereits INGRAHAM & SHADEL (1992) weisen auf die technischen Hindernisse bei der Herstellung natürlicher Vergleichsproben durch fest gebundenes Bodenwasser hin. Ähnliche Erfahrungen wiederholten sich bei der hier vorgestellten praktischen Arbeit. Sowohl bei der Tüten- als auch bei der In-situ-Methode gestaltete sich die Herstellung aussagekräftiger Standards schwierig. Für diese direkten Messungen liegen idealerweise Standards vor, die einen der Probe identischen Boden mit bekanntem Isotopenwerten des Bodenwassers darstellen. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit nicht uneingeschränkt gegeben, da bei einer Trocknung und Wiederbefeuchtung der Boden mit seinen komplexen Eigenschaften stark verändert wird. Standards ohne Bodensubstrat spiegeln jedoch die komplexen physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften des Probenmaterials a priori nicht wider.

# 4 Ergebnisse

# 4.1 Bodenparameter

Neben den durch die Elementaranalyse der 960 ml Stechzylinder gewonnenen Messwerten werden auch die weiteren Bodenparameter vorgestellt. Die in Tabelle 2 angeführten Ergebnisse der Elementaranalyse der Bodenproben zeigen die Abnahme des organischen Kohlenstoffanteils in Prozent mit Zunahme der Tiefe, welche bei allen Standorten zu erkennen ist.

Probe	e Riegel				Kirchzarten				Schönberg						
	Can	Ctotal	Corg	Ν	C/N	Can	Ctotal	Corg	Ν	C/N	Can	Ctotal	Corg	Ν	C/N
1 A	3.56	5.58	2.03	0.26	7.9	0	2.4	2.42	0.25	9.8	0	2.56	2.56	0.23	11.2
1 B	3.79	4.50	0.71	0.09	7.6	0	1.6	1.60	0.17	9.2	0	1.52	1.52	0.15	10.1
1 C	4.35	4.70	0.36	0.05	7.7	0	1.4	1.39	0.16	8.8	0	0.96	0.96	0.11	9.0
2 A	3.64	5.13	1.49	0.20	7.6	0	2.8	2.80	0.28	10.1	0	2.37	2.37	0.22	11.0
2 B	3.95	4.54	0.59	0.07	8.1	0	1.8	1.83	0.20	9.1	0	1.21	1.21	0.13	9.3
2 C	4.44	4.70	0.26	0.05	5.6	0	1.3	1.31	0.15	8.6	0	0.44	0.44	0.07	6.3
3 A	3.63	5.01	1.38	0.19	7.1	0	2.7	2.75	0.28	9.7	0	1.50	1.50	0.13	11.3
3 B	3.94	4.69	0.75	0.09	8.7	0	1.8	1.81	0.21	8.7	0	1.07	1.07	0.10	10.9
3 C	4.38	4.79	0.40	0.05	8.6	0	1.5	1.54	0.19	8.3	0	0.35	0.35	0.06	6.2

Tabelle 2: Angaben der Elementaranalyse in Massenprozent [% m/m].

Dabei weist der Standort Riegel in der obersten Entnahmetiefe A zwischen 2.03 % und 1.38 % organischen Kohlenstoff (Corg) auf und in den Entnahme B zwischen 0.75 % und 0.59 % und für Tiefenstufe C deutlich niedrigere Werte im Bereich von 0.26 % bis 0.4 %. Mit Werten von 2.80 % bis 2.42 % für Tiefe A, 1.83 % bis 1.60 % für Tiefe B und 1.54 % bis 1.31 % für Tiefenstufe C weist der Standort Kirchzarten einen höheren prozentualen Anteil an Corg auf. Die am Standort Schönberg entnommenen Stechzylinderproben liegen in den absoluten Werten zwischen den anderen Standorten, weisen aber über die gesamten Proben die größte Spanne von ungefähr 2.2 % zwischen 1 A mit 2.56 % und 3 C mit 0.35 % auf. Anorganischer Kohlenstoff ist nur in den Proben des Standortes Riegel in Anteilen von 3.56 % bis 4.44 % vorhanden. Die Abnahme des Stickstoffs mit der Tiefe verhält sich mit geringeren Werten analog zum organischen Kohlenstoff. Der Stickstoffanteil liegt in Riegel bei Werten zwischen 0.05 % und 0.25 %, in Kirchzarten zwischen 0.15 % und 0.28 %. Die Werte vom Schönberg befinden sich im Bereich von 0.06 % bis 0.23 %. Das Verhältnis des organischen Kohlenstoffs zum Stickstoffanteil im Boden (C/N) zeigt am Standort Riegel keine klaren Muster für die verschiedenen Tiefenstufen und liegt mit einem Mittelwert von 7.7 zwischen den Proben 3 B mit 8.7 und 2 C mit 5.6. Die Ergebnisse der Proben aus Kirchzarten und vom Schönberg zeigen eine Abnahme der Werte mit zunehmender Tiefe. Dabei schwanken die Werte für Kirchzarten zwischen 10.1 für 2 A und 8.3 für 3 C mit einem Mittelwert von 9.1. Mit einem Mittel von 9.5 und einem Wertebereich zwischen 11.3 für Stechzylinder 3 A und 6.2 (3 C) zeigt der Forststandort Schönberg die höchsten Werte sowie die am stärksten ausgebildeten Unterschiede im C/N-Verhältnis.

Probe	Riegel			nzarten	Schönberg			
	θ	Bodenart	θ	Bodenart	θ	Bodenart		
1 A	29.2	schwach toniger Schluff	40.5	schwach sandiger Lehm	43.5	schwach schluffiger Ton		
1 B	28.2	schluffiger Lehm	34.2	mittel sandiger Lehm	41.3	schwach schluffiger Ton		
1 C	14.8	sandiger Schluff	37.5	stark sandiger Lehm	41.6	lehmiger Ton		
2 A	29.7	schwach toniger Schluff	43.0	schwach sandiger Lehm	40.6	schwach schluffiger Ton		
2 B	26.1	sandiger Schluff	35.8	schwach sandiger Lehm	39.0	lehmiger Ton		
2 C	16.3	reiner Schluff	36.4	mittel sandiger Lehm	41.7	reiner Ton		
3 A	23.5	schwach toniger Schluff	40.8	schwach sandiger Lehm	34.2	lehmiger Ton		
3 B	24.1	sandiger Schluff	39.7	schwach toniger Lehm	33.3	lehmiger Ton		
3 C	13.9	reiner Schluff	38.2	schwach toniger Lehm	34.6	reiner Ton		

Tabelle 3: Bodenfeuchten in vol. % und Bodenarten der Bodenproben.

Die Werte für die 960 ml Proben, die sich aus den gemittelten volumetrischen Bodenfeuchten (0) der drei assoziierten 100 ml Stechzylinder ergeben, sind in Tabelle 3 angeführt. Die Ergebnisse der Fingerprobe der 27 Stechzylinderproben nach bodenkundlicher Kartieranleitung sind ebenfalls für die einzelnen Standorte und Stechzylinder angeführt. Für die volumetrische Bodenfeuchte ist Riegel mit Werten zwischen 29.2 % und 13.9 %, einem Mittel von 22.9 % und einer Abnahme mit der Tiefe, der Standort mit den geringsten volumetrischen Bodenfeuchtewerten. Die Werte aus Kirchzarten reichen von 34.2 % (1 B) bis 43.0 % (2 A) und haben bei einem Mittelwert von 38.5 % einen deutlich höheren Wasseranteil, wobei die oberste Entnahmetiefe A höhere Werte aufweist als die Tiefen B und C. Der Standort Schönberg hat einen ähnlichen mittleren Wert von 38.9 % und wenig ausgeprägte Veränderungen über die Tiefe. Es ist jedoch auffällig, dass die Entnahmepunkt 1 und 2 mit einer mittleren Bodenfeuchte von 41.3 % deutlich höhere Wassergehalte aufweisen als der Entnahmeort drei mit im Mittel nur 34 %. Die Untersuchungen der Bodenart bestätigen die Informationen, die zur Standortsuche herangezogen wurden. Der Standort Riegel zeichnet sich durch einen hohen Anteil an Schluff aus, während Kirchzarten lehmige Böden und der Schönberg tonhaltige Standorte repräsentieren. Es handelt sich bei der Analyse um eine manuelle Methode zur Bestimmung der Bodentextur im Feld, weshalb objektive Aussagen über die Korngrößenverteilungen nicht getroffen werden. Die Ergebnisse der volumetrischen Bodenfeuchteanalysen der 100 ml Stechzylinder sind den Tabellen A.1, A.2 und A.3 im Anhang dieser Arbeit zu entnehmen.
### 4.2 Isotopenwerte der unterschiedlichen Methoden

Für den Vergleich der Methoden wurden die Messergebnisse für die einzelnen Stechzylinder innerhalb der Methoden zusammengefasst. Außerdem wurden die verglichenen Werte mithilfe der Sandstandards kalibriert. Eine Ausnahme stellen die Werte der In-situ-Methode am Standort Riegel dar. Hier wurde für die bessere Darstellung der Werte die Kalibration über den Bodenstandard gewählt. Das gilt nur für die Darstellung in den "Dualisotope Plots", also den zweidimensionalen Darstellungen der  $\delta$ -Werte beider Isotope für die einzelnen Proben in einer Grafik. Im Anhang dieser Arbeit befinden sich die Abbildungen A.1 A.2 und A.3, welche die Messwerte der drei Methoden beider Isotope für die Stechzylinder der Standorte Riegel, Kirchzarten und Schönberg zeigen.

#### 4.2.1 Equilibrierungsmethode

Die Messungen der stabilen Wasserisotope in den Metalltüten wurden zum Vergleich der Methoden für die einzelnen Stechzylinder zusammengefasst. Dabei weist auch jedes einzelne Tütenreplikat eine Standardabweichung bei der Messung auf. Die Abbildung 21 eingezeichnete Standardabweichung für die  $\delta^2$ H und  $\delta^{18}$ O-Werte beziehen sich auf die Variabilität der Messergebnisse innerhalb der sechs Tütenreplikate.



**Abbildung 21:** Mittelwerte und Standardabweichungen der  $\delta^{2}H$  und  $\delta^{18}O$ -Werte der Stechzylinder mit der Equilibrierungsmethode und der GMWL (--).

Die so gemittelten Werte liegen in den  $\delta$ -Werten für <sup>18</sup>O zwischen -11.5 ‰ und -4.8 ‰, sowie für <sup>2</sup>H zwischen -92.2 ‰ und -39.2 ‰ VSMOW. Die meisten Ergebnisse der Verteilung liegen im schwereren Bereich dieser Spanne, was zu einem Mittelwert von -7 ‰ VSMOW für <sup>18</sup>O und -54 ‰ VSMOW für <sup>2</sup>H führt. Die drei Messwerte der Tiefenstufe des Standorts Riegel weisen leichtere Isotopensignaturen unter -11 ‰ VSMOW für  $\delta^{18}$ O und -85 ‰  $\delta^{2}$ H VSMOW auf. Die Messwerte weisen eine lineare Beziehung zwischen den beiden

Isotopen mit einer Korrelation von 0.97 und einer Steigung von 7.6 (ohne Riegel 5.7) auf. Die gemessenen Werte liegen somit unterhalb der GMWL und haben eine leicht abweichende Steigung. Die Standardabweichungen liegen in den  $\delta$ -Werten für <sup>18</sup>O zwischen 0.01 ‰ und 0.64 ‰ mit einer mittleren Standardabweichung von 0.3 ‰ VSMOW. Für  $\delta^2$ H liegt die mittlere Standardabweichung bei 1.25 ‰und nimmt Werte zwischen 0.43 ‰ und 2.80 ‰ VSMOW an. Alle Messergebnisse und Standardabweichungen der einzelnen Stechzylinder sind im Anhang dieser Arbeit (Tabelle A.5) festgehalten.

#### 4.2.2 In-situ

Die Messungen der stabilen Wasserisotope der Gasphase mit der In-situ-Methode über die ADS-Sonden wurden zum Vergleich der Methoden für die einzelnen Stechzylinder zusammengefasst. Dabei gehen nur die plausiblen Messwerte der drei Replikate als Messwerte in die Berechnung des Mittelwertes ein. Die in Abbildung 22 eingezeichnete Standardabweichung spiegelt die Variation zwischen den, in den Mittelwert einfließenden Messwerte wider.



**Abbildung 22:** Mittelwerte und Standardabweichungen der  $\delta^2$ H und  $\delta^{18}$ O-Werte der Stechzylinder mit der In-situ-Methode und der GMWL (--) und die mit Sand kalibrierten Werte für Riegel (•).

In den Vergleich gehen die abgebildeten Werte ein, welche  $\delta^{18}$ O-Werte mit einem Mittelwert von -8.2 ‰ aufweisen und zwischen -13.4 ‰ und -5.0 ‰ VSMOW liegen. Die  $\delta^{2}$ H-Werte liegen zwischen -110.3 ‰ und -38.1 ‰ und haben einen Mittelwert von -66.9 ‰  $\delta^{2}$ H VSMOW. Die Standardabweichungen liegen in einem Wertebereich von 0.17 ‰ bis 0.19 ‰ für  $\delta^{18}$ O und 0.42 ‰ bis 0.55 ‰ VSMOW für  $\delta^{2}$ H. Dabei liegen die Mittelwerte der Standardabweichungen bei 0.18 ‰ für  $\delta^{18}$ O und 0.49 ‰ VSMOW für  $\delta^{2}$ H. Die Werte für die beiden stabilen Isotope weisen einen linearen Zusammenhang mit einer Steigung von 9.9 und einer Korrelation von 0.97 auf. Hierbei haben die Messwerte des Standortes Riegel einen

großen Einfluss auf die Steigung des linearen Zusammenhangs und den geringen Mittelwert des  $\delta^2$ H von -66.9 ‰ VSMOW. Die Messwerte liegen, bis auf die Messwerte Riegel, leicht unterhalb der GMWL. Die Steigung aus den Punkten ohne die Messwerte des Standortes in Riegel liegt mit 5.9 deutlich niedriger. Die Messergebnisse der einzelnen Flüssigproben befinden sich in den Tabellen A.9, A.10 und A.11 im Anhang dieses Textes. Die Sandstandards der In-situ-Methode weisen bei der Messung der ersten Stechzylinder keine lineare Ausgleichsgerade auf, die benötigt wird, um die Probenwerte mit den Standards auf die VSMOW-Werte umzurechnen. Diese Abweichung der In-situ-Werte des als ersten gemessenen Standorts Riegel lassen sich durch eine ungenügende Wiederbefeuchtungsperiode erklären. Noch deutlicher ist dies für die in Abbildung 22 als rote Punkte ohne Standardabweichung dargestellten Messwerte, die mit den Sandstandards kalibriert wurden.

#### 4.2.3 Kryogene Extraktion

Die Messungen der stabilen Wasserisotope der Flüssigproben nach kryogener Extraktion wurden zum Vergleich der Methoden für die einzelnen Stechzylinder zusammengefasst. Dabei gehen nur die erfolgreich extrahierten Proben der drei Replikate als Messwerte in die Berechnung des Mittelwertes ein. Da somit teilweise nicht genügend Replikate zur Berechnung der Standardabweichung vorhanden sind, ist in Abbildung 23 die Messgenauigkeit für die  $\delta^2$ H und  $\delta^{18}$ O-Werte der Flüssigproben der CRDS eingezeichnet.



**Abbildung 23:** Mittelwerte und Standardabweichungen der  $\delta^2$ H und  $\delta^{18}$ O-Werte der Stechzylinder durch die Messwerte nach kryogener Extraktion und mit eingezeichneter GMWL (--).

Die Standardabweichungen für die Messung der Flüssigproben mit dem im Labor verwendeten Aufbau aus Autosampler und Vaporizer betragen für die Messung von  $\delta^{18}$ O 0.16 ‰ und für  $\delta^{2}$ H 1.0 ‰ VSMOW. Die gemittelten  $\delta^{18}$ O-Werte liegen zwischen -13.5 ‰

und -7.2 ‰ VSMOW. Die  $\delta$ -Werte des Deuteriums variieren zwischen -104 ‰ und -58.2 ‰ VSMOW. Dabei liegt der Mittelwert aller Stechzylinder bei -9.4 ‰ für  $\delta^{18}$ O bzw. -69.9 ‰ VSMOW für  $\delta^{2}$ H. Beide stabilen Isotope weisen untereinander einen linearen Zusammenhang mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.81 auf. Die gemessenen Werte liegen nahe an der GMWL, weisen aber in ihrer linearen Beziehung eine stark abweichende Steigung von 4.5 auf.

## 4.3 Vergleiche

### 4.3.1 Dual Isotope Plot

Die Ergebnisse der Isotopenverhältnisse des Bodenwassers für die 27 Stechzylinder weichen deutlich voneinander ab. In Abbildung 24 sind die Verteilungen aller Methoden im "Dual Isotope Plot" dargestellt. Bei dem Vergleich der verschiedenen Methoden werden nur die Mittelwerte der verwendeten Replikate behandelt. Somit werden für jede Methode 27 Messwerte für  $\delta^{18}$ O und  $\delta^{2}$ H dargestellt.



Abbildung 24: Die Messergebnisse der In-Situ-(•), Equilibrierungsmethode (•) und der kryogenen Extraktion (×) mit der GMWL (--).

Die drei Methoden liegen in einem Bereich zwischen -110.3 ‰ und -38 ‰  $\delta^2$ H VSMOW. Die  $\delta^{18}$ O-Werte liegen in einem Bereich von -13.5 ‰ und -4.8 ‰ VSMOW. Die Werte der stabilen Isotope aller Methoden liegen innerhalb der vom Niederschlagssignal zu erwartenden Variationen. Auf die Darstellung der Standardabweichungen der einzelnen Methoden wurde zu Gunsten der Übersichtlichkeit verzichtet. Die mit kryogener Extraktion gewonnenen  $\delta$ -Werte sind im Vergleich zu den anderen Methoden deutlich zu leichteren Isotopenverhältnissen verschoben. Bis auf die Ausreißer der In-situ-Methode liegen alle Methoden leicht unter der GMWL.



**Abbildung 25:** Boxplots (n=9) der verschiedenen  $\delta^{18}$ O-Stechzylinderwerte der In-situ-Methode (Insitu), der Equilibrierungsmethode (Tüten) und der kryogenen Extraktion (Kryo) mit den auf einem Signifikanzniveau von 5 % nicht voneinander abweichenden Verteilungen eines Standortes(\*).

Abbildung 25 zeigt die jeweils neun  $\delta^{18}$ O-Messwerte der 27 Stechzylinder für die jeweiligen Standorte und Methoden in Boxplots. Es wurden nun für den Vergleich die Werte der In-situ-Messung in Riegel mit einer Kalibration über die Sandstandards ausgewählt. Dabei sind die beobachteten Wertebereiche des  $\delta^{18}$ O für den Standort Riegel bei der In-situ-Methode zwischen -9.35 ‰ und -6.48 ‰, für die Tütenmethode zwischen -11.53 ‰ und -5.99 ‰ und für die kryogene Extraktion zwischen -13.46 ‰ und -7.16 ‰ VSMOW. Dabei liegen die in der Abbildung als dicke Linie dargestellten Mediane bei -7.16 ‰, -6.68 ‰ und -8.59 ‰ VSMOW. Die Mittelwerte liegen für In-situ, Tüten und kryogene Extraktion bei -7.66 ‰, -8.03 ‰ und -9.77 ‰ VSMOW. Für diesen Standort unterscheiden sich die  $\delta^{18}$ O-Mittelwerte der In-situ- und Tütenmethode nicht signifikant (Signifikanzniveau 5 %). Die  $\delta^{18}$ O-Wertebereiche für den Standort Kirchzarten befinden sich bei der In-situ-Methode zwischen -8.11 ‰ und -5.02 ‰, bei der Tütenmethode zwischen -8.12 ‰ und -4.83 ‰ und bei der kryogenen Extraktion zwischen -9.29 ‰ und -7.54 ‰ VSMOW. Dabei liegt der Median bei -6.27 ‰ für In-situ, -5.85 ‰ für die Tütenmethode und -8.73 ‰ VSMOW für die kryogene Extraktion. Die Mittelwerte liegen für In-situ, Tüten und kryogene Extraktion bei -6.47 ‰, -5.97 ‰ und -8.54 ‰ VSMOW. Für Kirchzarten unterscheiden sich die  $\delta^{18}$ O-Mittelwerte der In-situ- und Tütenmethode untereinander nicht, jedoch zur kryogenen Extraktion signifikant (Signifikanzniveau 5 %).

Der Standort Schönberg weist  $\delta^{18}$ O-Werte für die In-situ-Methode zwischen -8.17 ‰ und -5.14 ‰, für die Tütenmethode zwischen -8.79 ‰ und -5.05 ‰ und für die kryogene Extraktion zwischen -10.64 ‰ und -8.98 ‰ VSMOW auf. Der Median der drei Methoden liegt bei -6.72 ‰ (In-situ), -7.08 ‰ (Tüten) und -9.71 ‰ VSMOW (kryogene Extraktion). Die Mittelwerte liegen für In-situ, Tüten und kryogene Extraktion bei -6.67 ‰, -6.97 ‰ und

-9.90 ‰ VSMOW. Auch beim Standort Schönberg weichen die  $\delta^{18}$ O-Mittelwerte der In-situ und Tütenmethode nicht signifikant (Signifikanzniveau 5 %) voneinander ab, aber die kryogene Extraktion weist signifikant kleinere Mittelwerte auf.



**Abbildung 26:** Boxplots (n=9) der verschiedenen  $\delta^2$ H-Stechzylinderwerte der In-situ-Methode (Insitu), der Equilibrierungsmethode (Tüten) und der kryogenen Extraktion (Kryo) mit den auf einem Signifikanzniveau von 5 % nicht abweichenden Verteilungen eines Standortes(\*).

Abbildung 26 bildet die Boxplots der 27 Stechzylinder der Methoden für die  $\delta^2$ H-Werte ab. Dabei ergeben sich die verglichenen statistischen Werte und zugehörigen Boxplots aus den jeweils neun Stechzylindern vom zugehörigen Standort. Für Riegel zeigt die In-situ-Methode Werte zwischen -104.8 ‰ und -86.68 ‰ mit einem Median (schwarze Linie) von -98.03‰ und einem Mittelwert von -97 ‰  $\delta^2$ H VSMOW. Die Werte der Tütenmethode liegen zwischen -92.15 ‰ und -49.14 ‰ mit einem Median von -50.77 ‰ und einem Mittelwert von -64.32 ‰. Alle Werte der kryogenen Extraktion in Riegel liegen zwischen -104 ‰ und -58.18 ‰, um einen Median von -67.85 ‰ und mit einem Mittelwert von -75 ‰  $\delta^2$ H VSMOW. Alle Methoden unterscheiden sich bei einem Signifikanzniveau von 5 % in ihrem Mittelwert.

Die verschiedenen Methoden am Standort Kirchzarten liegen näher beieinander. Der Wertebereich der In-situ-Methode liegt zwischen -57.97 ‰ und -38.05 ‰ wobei sie einen Median von -44.76 ‰ und einen Mittelwert von -47.11 ‰  $\delta^2$ H VSMOW aufweist. Bei der Tütenmethode liegen die Messwerte zwischen 59.3 ‰ und 39.2 ‰ mit einem Median von -43.20 ‰ und um einen Mittelwert von -46.6 ‰  $\delta^2$ H VSMOW. Beide Methoden unterscheiden sich bei einem Signifikanzniveau von 5 % im Mittel nicht voneinander, weichen zugleich aber signifikant von der kryogenen Extraktion ab.

Diese weist Werte von -70.3 ‰ bis -58.8 ‰ auf mit einem Median von -63.24 ‰ und einem Mittelwert von -64.3 ‰  $\delta^2$ H VSMOW. Die Bodenproben vom Schönberg variieren in ihren  $\delta^2$ H-Werte bei der In-situ-Methode zwischen -61.22 ‰ und -44.09 ‰ mit einem

Median von -50.96 ‰ und einem Mittelwert von -51.67 ‰  $\delta^2$ H VSMOW. Die Werte variieren für die gleichen Proben bei der Tütenmethode zwischen -65.6 ‰ und -40.2 ‰ mit -50.08 ‰ als Median und -51.00 ‰ als Mittelwert. Die kryogene Extraktion liefert  $\delta^2$ H-Werte von -77.74 ‰ bis -64.45 ‰ mit einem Median von -69.81 ‰ und einem Mittelwert von -70.06 ‰  $\delta^2$ H VSMOW. Die Mittelwerte der durch die drei Methoden gewonnenen  $\delta^2$ H-Werte unterscheiden sich bei der kryogene Extraktion signifikant von den Messwerten der anderen Methoden, die untereinander keine signifikanten Abweichungen aufweisen.

#### 4.3.2 1:1-Beziehung der Methoden

Der direkte Vergleich der Messwerte für ein Isotop zwischen zwei Methoden zeigt neben der Korrelation beider Methoden auch die Abweichungen und mögliche Muster in den Abweichungen. Auch in diesen Vergleich gehen die gemittelten Werte für die verschiedenen Stechzylinder aller Methoden ein. Es sind somit 27 Messwerte in den Grafiken abgebildet, die zudem eine Linie als grafische Darstellung der 1:1-Beziehung beinhalten. Um die Lage der Messwerte besser zu veranschaulichen, werden die Wertebereiche der Achsen nicht angepasst, sondern liegen bei allen Abbildungen in einem Bereich von -13.5 ‰ und -4.8 ‰ VSMOW für  $\delta^{18}$ O und zwischen -110.3 ‰ und -38 ‰ VSMOW für die  $\delta$ -Werte von <sup>2</sup>H.



**Abbildung 27:** Graphische Darstellung der  $\delta$ -<sup>18</sup>O Werte der In-situ-Methode gegen die Methoden Tüten (links) und kryogene Extraktion (rechts) mit zusätzlich eingezeichneter 1:1-Linie und Angabe der Korrelation.

Beim Vergleich der In-situ-Messung der Sauerstoffisotope mit den beiden anderen angewandten Methoden in Abbildung 27 wird ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden verglichenen Methoden sichtbar. Trotz einem Abweichen der drei negativsten Messwerte (beider Methoden) weist die In-Situ-Methode einen starken linearen Zusammenhang mit der Tütenmethode auf, der zudem keinen systematischen Unterschied zwischen den Methoden zeigt. Außerdem ist hierbei zu beachten, dass es sich um die Messwerte aus Riegel handelt, deren Kalibration sich, wie schon erwähnt, schwierig gestaltete. Trotz Berücksichtigung dieser Werte korrelieren die  $\delta^{18}$ O-Werte der beiden Methoden stark (Kor: 0.887). Dieser klare Zusammenhang ist bei dem Vergleich mit der kryogenen Extraktion nicht gegeben. Eine Punktewolke mit einer leichten linearen Korrelation von 0.697 zeigt im Vergleich systematisch schwerere Werte für die In-situ-Methode. Die die  $\delta^{18}$ O-Werte weisen also eine stärkere Abweichung von der 1:1-Beziehung und eine stärkere Streuung auf.

Bei der Gegenüberstellung der Tütenmethode mit den beiden anderen Methoden in Abbildung 28 ist der lineare Zusammenhang der Messergebnisse angegeben.



Abbildung 28: Graphische Darstellung der  $\delta$ -<sup>18</sup>O Werte der Tütenmethode gegen die Methoden Insitu (links) und der kryogenen Extraktion (rechts) mit 1:1-Linie und Angabe der Korrelation.

Beim Vergleich der Tütenmethode mit der In-situ-Methode ist ein deutlicher lineare Zusammenhang (Kor: 0.887) der Punktwolke zu erkennen, welche um die 1:1-Linie angesiedelt ist. Auch beim Vergleich der  $\delta^{18}$ O-Werte von Tütenmethode und kryogener Extraktion ist ein deutlicher linearer Zusammenhang mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.849 zu sehen. Jedoch weist dieser Zusammenhang eine deutliche Abweichung von der 1:1-Beziehung auf. Dabei weichen die Werte bei weniger negativen  $\delta^{18}$ O-Ergebnissen der Tütenmethode stärker eingezeichneten Linie von der ab als bei kleineren <sup>18</sup>O-Isotopenverhältnissen.

Der Vergleich der  $\delta^{18}$ O-Werte der kryogenen Extraktion mit den  $\delta^{18}$ O-Werten der anderen Methoden ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Korrelation der Messwerte zwischen kryogener Extraktion und In-situ-Methode (links) ist mit einem Koeffizienten von 0.697, wie bereits beschrieben nicht sehr stark ausgeprägt. Auch die deutlicher ausgebildete Korrelation zwischen den  $\delta^{18}$ O-Werten der kryogenen Extraktion und den  $\delta^{18}$ O-Werten der Tütenmethode (rechts, Kor: 0.849) wird erneut abgebildet.



**Abbildung 29:** Graphische Darstellung der  $\delta^{-18}$ O Werte der kryogenen Extraktionsmethode gegen die Methoden "Tüten" (links) und "In-situ"(rechts) mit 1:1-Linie und Angabe der Korrelation.

Aus dem Vergleich der kryogenen Extraktion geht die Lage der Punkte auf der Seite der 1:1-Beziehung der In-situ- bzw. Tütenmethode hervor. Bei beiden Vergleichen liegen alle Messwerte und damit die gesamte Punktewolke auf der Seite der Tüten- bzw. In-situ-Methode. Die kryogene Extraktion liefert somit für alle Stechzylinder die leichtesten Isotopenverhältnisse für <sup>18</sup>O. Außerdem weist die kryogene Extraktion kleinere Korrelationskoeffizienten in den  $\delta^{18}$ O-Werten zu den anderen Methoden auf, als diese untereinander. Zudem weichen im Vergleich sowohl In-situ- (links) als auch Tütenmethode (rechts) deutlich von der 1:1-Linie mit der kryogenen Extraktion ab.

Das Verhalten der Methoden zueinander muss gesondert für die beiden Isotope <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H betrachtet werden, da die verschiedenen Einflussparameter, die einen Unterschied zwischen den Methoden hervorrufen, sich isotopenspezifisch verhalten können. Beim Vergleich der  $\delta^2$ H-Werte der In-situ-Methode mit den  $\delta^2$ H-Messwerten der anderen Methoden in Abbildung 30 sind deutlich die an den Proben des Standorts Riegel gemessenen Ausreißer zu erkennen. Die Ausreißer sind in einer kleinen Punktewolke versammelt, die deutlich von der 1:1-Linie abweicht und leichtere Isotopensignaturen als die In-situ-Methode aufweist. Diese Abweichung beeinflusst auch die Korrelationskoeffizienten zwischen den Methoden negativ. Bei dem Vergleich zwischen In-situ- und Tütenmethode (links) liegen die schwereren Isotopenwerte in einem engen Band um die 1:1-Beziehung, durch die Ausreißer ergibt sich

jedoch nur ein Korrelationskoeffizient von ca. 0.67. Eine Berechnung ohne die Werte aus Riegel ergibt einen Wert von 0.966 und damit einen deutlich stärkeren linearen Zusammenhang.



**Abbildung 30:** Graphische Darstellung der  $\delta^{-2}H$  Werte der In-situ-Methode gegen die Methoden Tüten (links) und kryogene Extraktion (rechts) mit 1:1-Linie und Angabe der Korrelation.

Auch beim Vergleich der In-situ-Methode mit der kryogenen Extraktion (rechts) ergibt sich durch die Ausreißer ein geringer linearer Zusammenhang (Kor: 0.72). Ohne die Ausreißer liegt der berechnete Korrelationskoeffizient bei 0.95. Die starke lineare Beziehung lässt sich auch im Vergleich erkennen. Dabei weicht dieser Zusammenhang aber zu leichteren Isotopenwerten bei der kryogenen Extraktion von der 1:1-Beziehung ab.

In Abbildung 31 ist der Vergleich der Tütenmethode mit der In-situ-Methode (links) und der kryogenen Extraktion (rechts) dargestellt. Die Korrelationskoeffizienten für den Vergleich mit In-situ (0.67) und mit der kryogenen Extraktion (0.93) unterscheiden sich stark. Die Verteilung der Punkte ist bei der Gegenüberstellung mit der In-situ-Methode mit Ausnahme der stark abweichenden Werte der Stechzylinder aus Riegel in einem engen Bereich um die 1:1-Beziehung. Beim Vergleich der Tütenmethode mit der kryogenen Extraktion liegen die Punkte auf einer schmalen Verteilung, die einen Korrelationskoeffizienten von 0.93 aufweist.



Abbildung 31: Graphische Darstellung der  $\delta^{-2}$ H Werte der Tütenmethode gegen die Methoden Insitu (links) und der kryogene Extraktion (rechts) mit 1:1-Linie und Angabe der Korrelation.

Die Messwerte zeigen jedoch kein 1:1-Verhältnis zwischen den beiden Methoden und liegen oberhalb der eingezeichneten 1:1-Linie. Die kryogene Extraktion liefert für alle Stechzylinder negativere Resultate in den  $\delta^2$ H-Werten als die Tütenmethode.



**Abbildung 32:** Graphische Darstellung der  $\delta^{-2}$ H Werte der kryogenen Extraktionsmethode gegen die Methoden Tüten (links) und In-situ (rechts) mit 1:1-Linie und Angabe der Korrelation.

In Abbildung 32 ist die kryogene Extraktion der In-situ- (links) und der Tütenmethode (rechts) gegenübergestellt. Ohne Berücksichtigung der Ausreißer bei der In-situ-Messung, liegen die Korrelationskoeffizienten zu beiden Methoden bei 0.95 (In-situ) und 0.93 (Tütenmethode). Dieser starke lineare Zusammenhang wird auch durch die Verteilung der

Punkte in Abbildung 32 widergespiegelt. Dabei weichen aber beide Methoden im Vergleich zur kryogenen Extraktion in ihren  $\delta^2$ H-Werten positiv vom 1:1-Verhältnis ab.

### 4.4 Abweichung

#### 4.4.1 Abweichung von der kryogenen Extraktion

Die kryogene Extraktion liefert die leichtesten Werte für alle Proben, wenn wie im Folgenden die In-situ-Werte des Standorts Riegel als Fehlwerte angesehen werden. Darum wurde bei der Darstellung der Abweichung der beiden anderen Methoden von der kryogenen Extraktion in Abbildung 33 die  $\delta^{18}$ O- und  $\delta^{2}$ H-Werte der kryogenen Extraktion auf den Nullpunkt beider Achsen gelegt.



**Abbildung 33:** Abweichung der  $\delta$ -Werte des <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H der Tütenmethode (=) und der In-situ-Methode (•) von den kryogen gewonnenen Messwerten.

Aus Abbildung 33 gehen die Abweichung der Tüten und der In-situ-Methode von der kryogenen Extraktion in den  $\delta$ -Werten beider stabiler Wasserisotope hervor. Die Abweichungen für die Tütenmethode liegen für  $\delta^{18}$ O zwischen 0.59 ‰ und 4.04 ‰ VSMOW und für  $\delta^2$ H zwischen 5.88 ‰ und 24.26 ‰ VSMOW. Die Werte der Tütenmethode weisen bei der Abweichung ein lineares Verhalten (Kor: 0.93) zwischen den Isotopen auf. Dieses lineare Verhalten wird durch eine Gerade mit dem Achsenabschnitt 3.4 ‰  $\Delta\delta^2$ H und mit einer Steigung von 5.15 beschrieben. Die  $\Delta\delta^{18}$ O- und  $\Delta\delta^2$ H-Werte der In-situ-Methode liegen zwischen 0.21 ‰ und 4.1 ‰ bzw. 11.17 ‰ und 26.02 ‰ VSMOW. Sie zeigen einen weniger linear ausgeprägten Zusammenhang (Kor: 0.56) mit dem Achsenabschnitt von 12.4 ‰  $\Delta\delta^2$ H und einer Steigung von 2.01. Die Abweichung der In-situ- und Tütenmethode ist für alle betrachteten Stechzylinder positiv und beschreibt für die beiden Isotope <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H lineare Beziehungen. In Abbildung 34 wird lineare Zusammenhang wird durch die 27 Messwerte der Tütenmethode besser dargestellt als durch die 18 Datenpunkte der In-situ-Methode.



**Abbildung 34:** Abweichung der  $\delta$ -Werte des <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H der Tütenmethode von den kryogen gewonnenen Messwerten mit linearer Regression (--) und der GMWL (--).

Der Vergleich zwischen der Abweichung der Tütenmethode zu den Werten der kryogenen Extraktion und der GMWL wird in Abbildung 34 verdeutlicht. Das lineare Verhalten bei der Abweichungen im Wertebereich von  $\Delta \delta^{18}$ O (0.59 ‰ bis 4.04 ‰ VSMOW) und für  $\delta^{2}$ H (5.88 ‰ bis 24.26 ‰ VSMOW) hat einen hohen Korrelationskoeffizienten von 0.93. Eine lineare Regression mit dem Achsenabschnitt 3.4 ‰  $\Delta \delta^{2}$ H und mit einer Steigung von 5.15 beschrieben ist im Schaubild eingezeichnet und erklärt ca. 86 % der Abweichungen (kor. R<sup>2</sup>: 0.863). Die lineare Regression weicht signifikant (Signifikanzniveau 5 %) von der Steigung und dem Achsenabschnitt der GMWL ab, welche die Isotopensignatur des Niederschlagswasser widerspiegelt (siehe 2.4 GMWL, LMWL und d-excess).

## 4.4.2 Einflussfaktoren auf die Abweichung der Tütenmethode von der kryogenen Extraktion

Die beobachtete Abweichung der Tütenmethode von den  $\delta$ -Werten der kryogenen Extraktion werden im Folgenden genauer betrachtet. Hierzu wurde ein Generalisiertes Lineares Modell (GLM) an die beobachteten Abweichungen für <sup>2</sup>H und <sup>18</sup>O in Abbildung 35 angepasst. Als erklärende Parameter standen die im Labor erhobenen Parameter (siehe 4.1 Bodenparameter) zur Verfügung. Die Anpassung wurde durch Erreichen eines maximalen Bestimmtheitsmaßes R<sup>2</sup>, ohne die Hinzunahme nicht signifikanter Parameter, manuell durchgeführt.



**Abbildung 35:** Modellierung der Abweichungen in den  $\delta$ -Werten des <sup>18</sup>O (oben) und <sup>2</sup>H (unten) der Tütenmethode von den Ergebnissen der kryogenen Extraktion mit Angabe des jeweiligen R<sup>2</sup>.

Die erklärenden Modellparameter sind die Bodenart und der Anteil an organischem Kohlenstoff. Dabei erklärt das Modell mit den beiden Eingangsparametern 95 % der Abweichung der  $\delta^{18}$ O-Werte zwischen der kryogenen Extraktion und der Tütenmethode. Die Werte der Abweichungen liegen bei 0.59 ‰ und 4.04 ‰ für  $\Delta\delta^{18}$ O und für  $\Delta\delta^{2}$ H zwischen 5.88 ‰ und 24.26 ‰ VSMOW. Die Bodenart ist ein sehr integrativer Parameter, da er von Standort, Entnahmetiefe und vielen weiteren Parametern abhängig ist. Die konstant höheren Abweichungen sowohl bei  $\delta^{18}$ O als auch  $\Delta\delta^{2}$ H am Standort Riegel werden somit auch ohne den Parameter Standort vom Modell gut abgebildet. Auch der Parameter C<sub>org</sub> ist abhängig von der Bodenart, verbessert aber die Güte des Modells signifikant.

### 4.5 Abweichung durch Lagerung

Die im Labor der Professur für Hydrologie oft angewante Tütenmethode wurde auf zeitliche Veränderlichkeit durch den Einfluss einer Lagerung hin untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Tütenmethode vor und nach der Lagerung besprochen. Zudem werden die Abweichungen der  $\delta^{18}$ O- und  $\delta^{2}$ H-Werte zwischen den zwei Messzeitpunkten und mögliche Einflussfaktoren betrachtet.

Die Tüte sechs der sechs Probenreplikate der ersten Entnahmetiefe und Entnahmeortes am Standort Kirchzarten wies nach der Lagerung bei Raumtemperatur Isotopenwerte von 155.6  $\infty \delta^{18}$ O VSMOW und -398.8  $\infty \delta^{2}$ H VSMOW auf. Diese Werte liegen außerhalb plausibler Wertebereiche und werden bei den weiteren Betrachtungen der Ergebnisse als Fehlerwert nicht berücksichtigt.

## 4.6 Isotopensignatur vor und nach der Lagerung

#### 4.6.1 Werte vor und nach der Lagerung

Die Verteilung der mit der Tütenmethode gewonnenen  $\delta^{18}$ O und  $\delta^{2}$ H-Messwerte vor der Lagerung sind in Abbildung 36 dargestellt. Der Wertebereich für <sup>18</sup>O liegt zwischen -11.8 ‰ und -4.3 ‰ VSMOW. Alle gemessenen  $\delta^{2}$ H-Werte liegen zwischen -92.8 ‰ und -36 ‰ VSMOW.



**Abbildung 36:** Die  $\delta$ -Werte für <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H der Tüten bei der ersten Messung(•) zusammen mit der GMWL(--) in einem Dual-Isotope-Plot abgebildet.

Ein großer Teil der Proben befindet sich in einem Wertebereich von -60 ‰ bis -35 ‰  $\delta^{18}$ O und -8 ‰ bis -4 ‰  $\delta^{2}$ H VSMOW. Deutlich leichtere Isotopenwerte weist ein zweiter Teil der Messergebnisse in Bereich von -12 ‰ bis -10 ‰ für  $\delta^{18}$ O und -85 ‰ bis -95 ‰ für  $\delta^{2}$ H auf.

Die Verteilung der Messwerte zeigt eine lineare Beziehung der Isotope mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.97. Die Punktewolke aus 162 Messwerten liegt unterhalb der GMWL und hat eine Steigung von 7.5.

Die Verteilung der  $\delta^{18}$ O- und  $\delta^{2}$ H-Messwerte, die nach der Lagerung gewonnen wurden, sind in Abbildung 36 dargestellt. Der Wertebereich für <sup>18</sup>O liegt zwischen -12.13 ‰ und 2.13 ‰ VSMOW. Alle gemessenen  $\delta^{2}$ H-Werte liegen zwischen -95.1 ‰ und -35.97 ‰ VSMOW.



**Abbildung 37:** Die  $\delta$ -Werte für <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H der Tüten bei der Messungnach der Lagerung (•) zusammen mit der GMWL(--).

Die Verteilung der 161 Punkte ist linear mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.83. Die Verteilung weist eine Streuung im oberen Teil auf. Die Punkte weichen in Richtung positiverer  $\delta^{18}$ O-Werte vom Rest der Messwerte ab. Die Punkte befinden sich bis auf zwei unterhalb der GMWL. Der lineare Zusammenhang, den die Werte aufweisen, beschreibt eine Steigung von 4.5 (GMWL: 8).

Bei einer Darstellung beider Verteilungen vor und nach der Lagerung in Abbildung 38, werden die Unterschiede zwischen den Verteilungen sichtbar. Der Wertebereich aller Punkte im Schaubild liegt für  $\delta^{18}$ O zwischen -12.13 ‰ und 2.13 ‰ VSMOW und für die  $\delta^{2}$ H-Werte zwischen -95.1 ‰ und -35.97 ‰ VSMOW. Bis auf drei der 363 Messwerte liegen alle Punkte unterhalb der GMWL.



**Abbildung 38:** Die  $\delta$ -Werte für <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H der Tüten bei der ersten Messung(•) und der zweiten Messung nach der Lagerung (•) zusammen mit der GMWL(--) in einem Dual-Isotope-Plot abgebildet.



4.6.2 Gegenüberstellung der Werte vor und nach der Lagerung

**Abbildung 39:** Die  $\delta^{18}$ O-Werte (links) und  $\delta^{2}$ H-Werte (rechts) der Tüten vor und nach der Lagerung gegeneinander aufgetragen mit Visualisierung der 1:1-Beziehung.

In Abbildung 39 ist sind die Ergebnisse der Isotopenanalyse vor und nach Lagerung auf die beiden Isotope <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H dargestellt. Bei beiden Isotopen sind Messwerte in einen leichteren und einen schwereren Bereich zweigeteilt. Während der lineare Zusammenhang der Tütenproben bei den  $\delta^{18}$ O-Werten bei einer teilweisen Abweichung von der 1:1-Beziehung eine Korrelation von 0.81 aufweist, ist der lineare Zusammenhang bei den  $\delta^{2}$ H-Werten deutlich stärker (Kor: 098) und liegt in einem schmalen Wertebereich um die 1:1-Linie.

#### 4.6.3 Direkter Vergleich der Lagerungsarten

Im Folgenden ist die Gegenüberstellung der  $\delta^{18}$ O-Messungen für die unterschiedlichen Lagerungsbedingungen (siehe 3.8.3 Lagerung) getrennt aufgeführt. Dabei ist in Abbildung 40 die Lagerung bei Raumtemperatur und im Keller der Professur für Hydrologie abgebildet. Der Korrelationskoeffizient der Messwerte vor und nach der Lagerung beträgt bei Raumtemperatur 0.80 und bei Lagerung im Keller 0.77. Die Punktewolke der Lagerung bei Raumtemperatur besteht aus 54 Messwerten, die bei den leichten  $\delta^{18}$ O-Werten kaum von der 1:1-Beziehung abweichen. In den schwereren Wertebereichen von -8 ‰ bis 2 ‰ streuen die Werte hin zu angereicherten <sup>18</sup>O-Messergebnissen nach der Lagerung. Die Ergebnisse der Proben im Keller weisen ein ähnliches Muster auf. In den schweren Bereichen der Isotopenwerte weicht die Verteilung Richtung höherer Werte nach der Lagerung von der 1:1-Linie ab.



**Abbildung 40:** Vergleich der  $\delta^{18}$ O Werte vor und nach der Lagerung der Proben bei Raumtemperatur (links) und im Keller (rechts).



Abbildung 41: Vergleich der  $\delta^{18}$ O-Werte vor und nach der Lagerung der Proben bei -20°C.

Die Gegenüberstellung der  $\delta^{18}$ O-Werte vor und nach der Lagerung bei einer Temperatur von -20°C im Gefrierschrank ist in Abbildung 41 dargestellt. Die Punktewolke aus 54 Messungen weicht mit einer Steigung von 1.05 leicht von der 1:1-Linie in Richtung der Messung nach der Lagerung ab. Die Streuung der Werte ist gering und weist eine lineare Beziehung mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.91 auf.

### 4.6.4 Standortspezifische Abweichung der δ-Werte durch Lagerung

Im Folgenden wurden die Unterschiede der Messwertverteilung beider stabiler Isotope, welche sich aus der Lagerung der Tüten ergeben haben, durch die Darstellung mit Boxplots betrachtet. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Proben der drei verschiedenen Standorte unterschiedlich lange gelagert wurden (siehe 3.8.3 Lagerung). Bei der Betrachtung der Verteilungen der  $\delta^{18}$ O-Werte der Tütenproben in Abbildung 42 sind die Boxplots nach Standorten und dem Zeitpunkt der Messung, also vor (Frisch) und nach der Lagerung (Gelagert), sortiert.



**Abbildung 42:** Die Boxplots (n=54 bzw. 53) der  $\delta^{18}$ O-Werte der Tütenproben nach Standorten sortiert vor (Frisch) und nach der Lagerung (Gelagert) mit keinem signifikanten Unterschied des Mittelwertes durch die Lagerung innerhalb des Standortes (\*) bei einem Signifikanzniveau von 1%.

Die Wertebereiche des  $\delta^{18}$ O für den Standort Riegel betragen für die Messung vor der Lagerung (Frisch) zwischen -11.77 ‰ und -5.42 ‰ und für die Messung nach der Lagerung (Gelagert) zwischen -12.13 ‰ und -1.69 ‰ VSMOW. Dabei liegt der in der Abbildung als schwarze Linie eingezeichnete Median bei -6.65 ‰ (Frisch) und -6.05 ‰ VSMOW (Gelagert). Die Mittelwerte der Messwerte vor und nach der Lagerung liegen für "Frisch" bei -8.03 ‰ und "Gelagert" bei -7.11 ‰ VSMOW. Für die Tüten vom Standort Riegel unterscheiden sich die  $\delta^{18}$ O-Mittelwerte der Messwerte vor und nach der Lagerung nicht signifikant (Signifikanzniveau 5 %). Die  $\delta^{18}$ O-Wertebereiche für den Standort Kirchzarten sind vor der Lagerung zwischen -8.79 ‰ und -4.31 ‰ und danach zwischen -7.83 ‰ und 2.14 ‰ VSMOW. Dabei liegt der Median für die Messung "Frisch" bei -5.76 ‰ und für die Messung "Gelagert" für bei -5.20 ‰ VSMOW. Die Mittelwerte liegen vor der Lagerung und nach der Lagerung bei -5.97 ‰ bzw. -4.92 ‰ VSMOW. Für Kirchzarten unterscheiden sich die  $\delta^{18}$ O-Mittelwerte vor und nach der Lagerung signifikant (Signifikanzniveau 5 %). Der Standort Schönberg weist  $\delta^{18}$ O-Werte für die Messung der frischen Proben zwischen -8.94 ‰ und -4.67 ‰ und die Messung der gelagerten Proben zwischen -8.83 ‰ und 1.18 ‰ VSMOW auf. Der Median der beiden Lagerungsbedingungen liegt bei -7.0 ‰ (Frisch) und -5.73 ‰ VSMOW (Gelagert). Der Mittelwert der  $\delta^{18}$ O-Werte liegt für Frisch bei -6.97‰ und Gelagert bei -5.52 ‰ VSMOW. Auch beim Standort Schönberg weichen die  $\delta^{18}$ O-Mittelwerte der der In-situ- und Tütenmethode nicht ab (Signifikanzniveau 5 %), die kryogene Extraktion weist jedoch signifikant kleinere Mittelwerte auf. Die Verteilung der  $\delta^{2}$ H-Werte der Standorte und Zeitpunkte wird in Abbildung 43 aufgezeigt.



**Abbildung 43:** Die Boxplots (n=54 bzw. 53) der  $\delta^2$ H-Werte Proben nach Standorten sortiert vor (Frisch) und nach der Lagerung (Gelagert) ohne signifikanten Unterschied des Mittelwertes durch die Lagerung(\*).

Die  $\delta^2$ H-Messwerte der Bodenproben aus Riegel lagen vor der Lagerung (Frisch) zwischen -92.8 ‰ und -48.4 ‰ und bei der Messung nach der Lagerung (Gelagert) zwischen -95.1 ‰ und -46.0 ‰ VSMOW. Dabei liegt die in der Abbildung als schwarze Linie eingezeichnete Median bei -51.4 ‰ bzw. -52.7 ‰ VSMOW. Die Mittelwerte der Messwerte vor und nach der Lagerung liegen für "Frisch" bei -64.3 ‰ und "Gelagert" bei -64.0 ‰ VSMOW.

Die  $\delta^2$ H-Wertebereiche für den Standort Kirchzarten betragen vor der Lagerung -60.6 ‰ bis -36.0 ‰ und danach -58.8 ‰ bis -36.0 ‰ VSMOW. Dabei liegt der Median für "Frisch" bei -44.2 ‰ und für "Gelagert" für bei -46.2 ‰ VSMOW. Die Mittelwerte liegen vor der Lagerung und nach der Lagerung bei -46.6 ‰ bzw. -47.2 ‰ VSMOW. Der Standort Schönberg weist  $\delta^2$ H -Werte für die Messung der frischen Proben zwischen -67.7 ‰ und -38.8 ‰ und nach der Lagerung zwischen -66.7 ‰ und -37.4 ‰ VSMOW auf. Der Median der beiden Lagerungsbedingungen liegt bei -49.9‰ (Frisch) und -49.0 ‰ VSMOW (Gelagert). Der Mittelwert der  $\delta^2$ H-Werte liegt für Frisch bei -51.0 ‰ und Gelagert bei -49.5 ‰ VSMOW. Kein Standort weist signifikante Änderungen im Mittelwert von  $\delta^2$ H durch die Lagerung auf (Signifikanzniveau 5 %).

## 4.6.5 Tiefenspezifische Abweichung der $\delta^{18}$ O-Werte durch Lagerung

Die signifikante Auswirkung der Entnahmetiefe auf die Abweichung in den  $\delta^{18}$ O-Werten durch eine Lagerung ist in Abbildung 44 für die einzelnen Standorte veranschaulicht.



**Abbildung 44:** Die Boxplots (n=18 bzw. 17) der  $\Delta\delta$  <sup>18</sup>O-Werte nach Standorten und Tiefenstufe sortiert nach der Lagerung mit einem signifikanten Unterschied des Mittelwertes von jeweils B und C von A durch die Lagerung (\*) bei einem Signifikanzniveau von 5 %.

Die  $\Delta \delta^{18}$ O-Werte der einzelnen Entnahmetiefen am Standort Riegel variieren für A zwischen -0.07 ‰ und 3.89 ‰, für B zwischen -0.78 ‰ und 5.21 ‰ und für die Entnahmestufe C zwischen -0.54 ‰ und 5.70 ‰ VSMOW. Dabei weisen A, B und C Mediane von 1.27 ‰, 0.68 ‰ sowie 0.22 ‰ und Mittelwerte von 1.53 ‰, 0.68 ‰ und 0.53 % VSMOW auf. Die  $\delta^{18}$ O-Abweichung der Tütenreplikate am Standort Kirchzarten lag für A bei 0.22 ‰ bis 6.87 ‰, für B bei -1.73 ‰ bis 2.68 ‰ und für C bei -1.16 ‰ bis 1.54 ‰ VSMOW. Der Median der Abweichungen liegt bei 2.09 ‰ (A), bzw. 0.43 ‰ (B) und 0.03 ‰ (C) und der Mittelwert bei 2.8 ‰ (A) bzw. 0.43 ‰ (B) und 0.09 ‰ VSMOW (C). Die Bodenproben des Standorts Schönberg weisen durch Lagerung in ihren  $\Delta \delta^{18}$ O-Werten zwischen 0.31 ‰ und 7.11 ‰ für A, zwischen 0.15 ‰ und 2.28 ‰ für B und zwischen -0.66 ‰ und 1.59 ‰ VSMOW für die Entnahmestufe C auf. Die Verteilungen haben einen Median von 1.97 ‰ (A), 1.15 ‰ (B) und 0.70 ‰ VSMOW (C). Zuletzt betragen die Mittelwerte der  $\delta^{18}$ O-Abweichungen der Proben vom Schönberg für die Tiefenstufe A 2.49 ‰, für B 1.13 ‰ und für C 0.74 ‰ VSMOW. An allen Standorten unterschied sich der Mittelwert der Abweichungen in "B" und "C" nicht (Signifikanzniveau 5 %) voneinander. Die mittlere Abweichung der  $\delta^{18}$ O-Werte durch die Lagerung war für die Entnahmestufe A für alle Standorte und Lagerungsarten signifikant höher.

## 4.7 Einflussgrößen

Um den Einfluss der verschiedenen Parameter auf die  $\delta^{18}$ O-Abweichung durch die Lagerung zu untersuchen, wurde ein Generalisiertes Lineares Modell (GLM) an die Ergebnisse angepasst. Die Anpassung ist in Abbildung 45 dargestellt. Das Modell erklärt 93 % der Abweichungen und obwohl die eingehenden Parameter nicht gänzlich voneinander unabhängig sind, erscheint die Betrachtung der erklärenden Parameter im Modell für weitere Forschungsbemühungen lohnend.



**Abbildung 45:** Abweichung der  $\delta^{18}$ O-Werte der Tüten durch die Lagerung (•) und das GLM (-) mit dem Parameter Bodenart angepasst.

Der Grafik in Abbildung 45 ist neben der Modellanpassung an die Daten auch der Standort der Proben zu entnehmen. Die wichtigsten Prädiktoren für das Modell sind, in dieser Reihenfolge, der gemessene  $\delta^{18}$ O-Wert und die Bodenart. Zuletzt hat die Hinzunahme der Bodenfeuchte zu den Modellparametern die Modellvorhersage, wenn auch nur geringfügig aber signifikant verbessert. Der Parameter Bodenart scheint ursächlich für einen Großteil der durch die  $\delta^{18}$ O-Werte noch nicht erklärten Abweichungen. Als Parameter verhält sich die Bodenart jedoch extrem integrativ und lässt wenige Aussagen über die Bedeutung der einzelnen Bodenfunktionen für die Abweichung bei der Lagerung zu.

Darum wurde bei einer zweiten Anpassung eines GLM, welche in Abbildung 46 dargestellt ist, auf die Verwendung des so signifikanten Prädiktors verzichtet. Um eine ähnliche Güte zu erzielen, mussten diverse zusätzliche Parameter in das Modell aufgenommen werden.



Abbildung 46: Abweichung der  $\delta^{18}$ O-Werte der Tüten durch die Lagerung (•) und das GLM (--) ohne den Parameter Bodenart angepasst.

In die Regression der Abbildung 46 gingen als erklärende Parameter der Standort, die Entnahmetiefe, der Anteil an organischem Kohlenstoff und die Lagerungsart an Stelle des Parameters Bodenart ein. Die einzelnen Parameter erklären jeweils deutlich weniger Anteile (ca. 10 %) der Abweichung.

## 5 Diskussion

### 5.1 Methodenvergleich

Die Ergebnisse dieser Arbeit weisen darauf hin, dass die In-situ-Beprobung und die Beprobung über die Equilibrierungsmethode bei korrekter Handhabung vergleichbare Ergebnisse produzieren. Davon abweichend liefert die kryogene Extraktion bei identischen Bodenproben niedrigere  $\delta$ -Werte, sowohl für <sup>18</sup>O als auch <sup>2</sup>H, als die anderen beiden Methoden. Eine mögliche Erklärung ist die systematische Beprobung unterschiedlicher Bereiche des Bodenwassers. Die kryogene Extraktion könnte Wasser aus den Proben extrahieren, das aus Porenräumen stammt die sehr hohen Saugspannungen entsprechen. In Anlehnung an MCDONNELL (2014) gewähren die Methoden somit Einblicke in unterschiedliche "Wasserwelten". Wie die Abweichungen in dieser Wasserwelt von Fraktionierungsprozessen, den Extraktionsbedingungen oder der Vorgeschichte des Bodens beeinflusst werden, ist unklar. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass im vorliegenden Fall die Abweichungen der beiden Wasserwelten für die beiden Isotope auf einer Geraden liegen, die sich deutlich von der GMWL unterschiedet (siehe Abbildung 47).



Abbildung 47: Abweichung der  $\delta$ -Werte des 180 und 2H der Tütenmethode von den kryogen gewonnenen Messwerten mit der Korrelation der Abweichungen auf einer Geraden und der GMWL.

Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass dieser Effekt nicht nur durch das zusätzliche fraktionierte Niederschlagswasser in den Feinporen erklärt werden kann – zumindest nicht bei den vorherrschenden klimatischen Bedingungen. Ein verstärkendes Moment für diese Argumentation ist die Tatsache, dass auch bei Versuchen mit Wiederbefeuchtungen diese Phänomene beobachtet wurden. Bestrebungen, die Forschung in diese Richtung voran zu

treiben, zeigen interessante aber noch nicht endgültige Ergebnisse. STOLL ET AL. (2014) weisen auf die unterschiedlichen isotopischen Signaturen verschiedener Fraktionen des **Bodenwassers** hin. Bei getrockneten, wiederbefeuchteten und homogenisierten Feinbodenproben (kleiner als 2 mm) konnten für verschiedene Bodenarten Unterschiede festgestellt werden, die nicht allein auf einen Einfluss von Restwasser nach der Trocknung zurückzuführen sind. Um die Einflüsse verschiedener biologischer, physikalischer und chemischer Prozesse zu quantifizieren, ist die Extraktionsmethode (hier: Zentrifugation) weiterzuentwickeln, um die Auftrennung der Bodenwasseranteile belastbarer zu gestalten (STOLL ET AL., 2014). Der Einfluss des Bodensubstrats, insbesondere Ton mit seinen großen und geladenen Oberflächen, wurde von OERTER ET AL. (2014) in praktischen Versuchen nachgewiesen. Hierbei wurde der Einfluss auf die Isotopensignatur der Gasphase bei einer Beprobung mit Equilibrierung (CO<sub>2</sub>) untersucht. Der Einfluss der Wasserchemie bei Untersuchungen mit dem Schichtsilikat Montmorillonit, der in Abbildung 48 dargestellt ist, kann auch bei der Equilibrierung in den Metalltüten erwartet werden.



Abbildung 48: Der Einfluss der Wasserchemie bzw. Ionen auf die Isotopenwerte in der Dampfphase (aus: OERTER ET AL., 2014).



**Abbildung 49:**  $\delta$ -Werte des <sup>2</sup>H (blaue Boxplots) und des <sup>18</sup>O (schwarze Boxplots) nach der Extraktion mit den Isotopenwerten des für die Wiederbefeuchtung verwendeten Wassers (durchgezogene Linien).

Bei einer Destillation des Bodenwassers ändert sich die Wasserchemie mit fortschreitender Extraktion stark und der Effekt der Aktivitäten der gelösten Salze (SOFER & GAT, 1972) könnte eine zunehmende Rolle spielen. Das erklärt jedoch nicht die Abweichungen im <sup>18</sup>O bei den hohen Wiedererhalten von KOENIGER ET AL. (2011). Hierbei wurde das Wasser kryogen extrahiert und weicht, wie Abbildung 49 zu entnehmen, insbesondere in tonhaltigem Material (Ut2) vom ursprünglichen Wassersignal ab, obwohl der Wiedererhalt bei 99.61 %  $\pm$  0.10 liegt. In dieser Studie liegt die Steigung der Abweichung mit ca. 7 deutlich näher an der GMWL als in den hier gewonnen Daten in Abbildung 47. Da es sich hierbei jedoch um künstliche Proben handelt, ist dieser Vergleich nicht sehr aussagekräftig. Zudem ist zu prüfen, ob die Zeit nach der Wiederbefeuchtung ausreicht, um alle sich bei der Befeuchtung ausbildenden Isotopengradienten im Boden zu entfernen. Besonders bei tonhaltigem Material ist dies zu hinterfragen, da die Ausgleichsreaktionen gegen Spannungszustände (z.B. Isotopengradienten) hier auf Grund der kleineren Poren deutlich langsamer ablaufen. Die höhere Abweichung der kryogenen Extraktion bei Proben vom Standort Schönberg könnte ein Indiz für den Einfluss der Porenräume auf die Methoden sein. GRAHLER (2009) weist darauf hin, dass bei der Equilibrierungsmethode durch diesen Effekt nicht das gesamte Bodenwasser im Austausch mit der Gasphase in der Metalltüte steht.

Die Methoden wirken sich unterschiedlich auf das Auftreten von Verunreinigungen aus, die bei einer Messung durch Laserspektroskopie relevant werden. Dies sind insbesondere kleine gasförmig vorliegende Moleküle, die in ähnlichen Bereichen des Spektrums Absorptionsbanden aufweisen (siehe 3.6.1 Cavity Ring-Down Spectroscopy). Bei der Identifikation von Einflussgrößen ist deren Auswirkung auf verschiedene Messmethoden zu überprüfen (MS, CRDS).

### 5.2 Lagerung

Da bei der Tütenmethode natürliche Böden analysiert werden, können während der Lagerung viele denkbare Prozesse die Isotopensignatur verändern. Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass die Tüten bereits zwei Tage vor der Messung equilibrieren und verschiedene Prozesse in diesem Zeitraum bereits einen Einfluss auf die Messergebnisse haben können. Die Vorgänge, die während der Lagerung ablaufen, könnten also auch Aufschluss über grundlegende Prozesse geben, die nicht nur bei der Lagerung eine Rolle spielen. Der Boden wird bei der Probenahme aus seinen natürlichen Randbedingungen genommen. Durch die Wahl von N2 als Gasphase wurden in dieser Arbeit so zum Beispiel anoxische Bedingungen in der Tüte geschaffen. Das Gleiche ist auch bei schlecht belüfteten Böden denkbar, die dann im Labor mit Pressluft inkubiert werden. Durch solche Änderungen können sich die mikrobiellen Vorgänge von denen im ungestörten Boden stark unterscheiden. Da die Parameter bei der statistischen Auswertung nicht unabhängig sind, lassen sich keine kausalen Zusammenhänge aus den in dieser Arbeit betrachteten Daten gewinnen. Die Verteilungen beider Isotope vor und nach der Lagerung in Abbildung 38 weisen bereits auf einen unterschiedlichen Einfluss der Lagerung auf die Isotope <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H hin. Durch die Lagerung der Metalltüten kommt es insbesondere zu Abweichungen der  $\delta^{18}$ O-Werte. Diese Aussage wird auch durch den direkten Vergleich in Abbildung 39 gestärkt. Dass diese Abweichung von der Entnahmetiefe abhängig ist, lässt sich Abbildung 44 entnehmen. Dies lässt einen Einfluss auf die  $\delta^{18}$ O-Werte im Oberboden vermuten. Mögliche Einflussfaktoren sind z.B. die organische Substanz und die mikrobielle Aktivität. Die Lagerung der Proben bei niedrigen Temperaturen scheint die Abweichung zu verringern, wie in den Abbildungen 40 und 41 zu erkennen ist.

Dabei ist zu beachten, dass neben biologischen Prozessen auch die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen und temperaturabhängiger physikalischer Prozesse herabgesetzt wird.

Die grundsätzliche Abweichung sollte auch auf ihre zeitliche Komponente hin überprüft werden, um diesen Einfluss mit mehr als zwei Messungen zu erfassen. Die Lagerungseffekte könnten die maximale Dauer der Equilibrierung ohne deutliche Abweichungen definieren. Möglicherweise ist nach der entsprechenden Equilibrierungszeit aber noch nicht das gesamte Bodenwasser im isotopischen Gleichgewicht mit dem Dampfraum des geschlossenen Systems. Ein besseres Verständnis des Zusammenspiels dieser beiden Prozesse könnte zu einer signifikanten Verbesserung der Methode und somit zu weiteren Einsatzmöglichkeiten führen. Neben einer besseren Wahl des Beprobungszeitpunkts wäre auch eine Sterilisierung der Proben in künftigen Laborroutinen denkbar. Eine Sterilisierung wäre besonders in Kombination mit dem in dieser Arbeit praktizierten Einfrieren lohnend. Da es sich um eine handelsübliche Gefriertruhe handelte, war das wiederholte Einfrieren nicht im erwünschten Maße kontrollierbar. Es war nicht zu verifizieren, ob die mikrobielle Aktivität ausreichend gehemmt wurde.

## 5.3 Standards

Die Verhältnisse der stabilen Wasserisotope in einem Standard sollten bekannt sein. Dieser Ansatz ist in der vorliegenden Arbeit insbesondere durch die Standards mit reinem Wasser bzw. wiederbefeuchtetem Sand repräsentiert. Es kann in den verwendeten Tüten (Wasser) als auch in den In-situ-Standards (Sand und Wasser) davon ausgegangen werden, dass sich eine Gleichgewichtsfraktionierung zwischen den Phasen im System einstellt, die den empirischen Zusammenhängen von MAJOUBE (1971) folgt. Wie weit diese Annahme für natürliche Bodenstrukturen mit komplexen Porenverteilungen und Wasserreservoiren übertragbar ist, bleibt fraglich.

Ein anderes und durchaus sinnvolles Bestreben ist die Generierung eines Standards, welcher die komplexen Eigenschaften der Umweltprobe widerspiegelt. Da das Bodensubstrat eine Auswirkung auf die Fraktionierung zwischen flüssiger und Gasphase hat, ist der Ansatz naheliegend. Es ist aber sehr kritisch zu beurteilen, ob ein Standard aus wiederbefeuchtetem Bodenmaterial diese Ansprüche erfüllt. Es besteht immer eine gewisse Unsicherheit durch im Boden verbleibendes, stark gebundenes Wasser. Unter der Annahme, dass ein Boden vor der Wiederbefeuchtung unter Saugspannungen entwässert wurde, bis zu welchen im Anschluss Wasser extrahiert wird, ist trotzdem nicht ausgeschlossen, dass in diesem Bereich der "Bodenwasserwelt" eine Fraktionierung beim Wiederbefeuchten stattfindet. Es ist zu überlegen, welche Prozesse bei den verschiedenen Bereichen der Saugspannung, und entsprechenden Porendurchmessern, wichtig für die Verteilung der Wasserisotope werden. Die Schwierigkeiten bei der Generierung verlässlicher und bekannter Bodenstandards während dieser Arbeit zeigen die fehlenden Laborroutinen auf. Die Arbeit mit den verwendeten Standards war jedoch möglich und führte bei korrekter Handhabung zu plausiblen Isotopensignaturen des Bodenwassers im Probenmaterial. Die tatsächliche Isotopensignatur des Bodenwassers in den Standards ist dabei aber nicht bekannt.

Obwohl in dieser Arbeit nicht untersucht, ist bei der Analyse von sehr trockenen Bodenproben über die Gasphase fraglich, ob eine Korrektur mit den hier verwendeten Annahmen zulässig ist. Bei sehr geringen absoluten Wassermengen ist in den geschlossen Systemen keine stationäre Gleichgewichtsfraktionierung zu erwarten, sondern eine Änderung in der Isotopensignatur der flüssigen Phase durch die Sättigung der trockenen Gasphase wie durch RAYLEIGH (1902) beschrieben.

# 6 Schlussfolgerung

### 6.1 Methodenvergleich

Es bestehen deutliche Unterschiede in den Ergebnissen der mit kryogener Extraktion gemessenen Isotopensignaturen zu den Ergebnissen der In-situ- und der Tütenmethode. Dabei konnte aber nicht geklärt werden, was diesen Unterschied zwischen den Methoden bedingt. Es lässt sich vermuten, dass die Messprinzipien der Methoden zu den Unterschieden führen. Sowohl bei der In-situ- als auch der Tütenmethode wird die Aussage über das Bodenwasser über die Gasphase getroffen. Hierbei ist die zu beleuchtende Fragestellung, welcher Teil des Bodenwassers sich im isotopischen Gleichgewicht mit der Gasphase befindet.

Ist die in Feinporen beobachtete Abweichung (KOENIGER ET AL., 2011; STOLL ET AL., 2014) von der Vorgeschichte des Bodens abhängig oder systematisch? Hier ist die schrittweise Herangehensweise an die Fragestellung sehr wichtig. Da Abweichungen bereits bei technischen Substraten sichtbar sind, ist hier der Einsatz verschiedener Methoden eine Möglichkeit die zugrundeliegenden Prozesse besser zu verstehen. Die Untersuchung der verschiedenen Einflüsse muss Hand in Hand mit der Entwicklung aussagekräftiger Standards geschehen.

### 6.2 Lagerung

Der Einfluss einer Lagerung auf die Isotopensignaturen bei der Tütenmethode konnte in dieser Arbeit nachgewiesen werden. Es ist zudem zulässig anzunehmen, dass bei einer Lagerung die Bodenart und die Lagerungsmethode die Abweichungen des  $\delta^{18}$ O-Wertes bestimmen. Die Einflussfaktoren müssen jedoch eingehender untersucht werden. Weitere Messkampagnen mit unterschiedlichen Böden sind notwendig. Zudem sollte neben der Lagerungsart insbesondere das Substrat variiert werden. Eine Hinzunahme von technischen Substraten und sterilen Proben ließe erste Aussagen über den Einfluss von mikrobieller Aktivität zu. Außerdem ist eine Analyse der Gasphase auf Verunreinigungen, im Sinne der Wasserisotopenmessung, anzustreben.

## 6.3 Laborkommunikation

Diese und andere Arbeiten (z.B. SCHLOTTER, 2012) haben die Bedeutung der Probenvorbereitung für die Bodenwasseranalyse verdeutlicht. Um bei der Weiterentwicklung dieser praktischen Aspekte Synergien zu schaffen und Ressourcen zu schonen, ist ein Austausch zwischen den forschenden Einrichtungen notwendig. Es sind zudem Vergleiche zwischen Laboren innerhalb einzelner Methoden mit guten Standards erstrebenswert. Auf diese Weise können Unterschiede zwischen Laborroutinen aufgedeckt und gegeben falls eliminiert werden. Auch Fehlinterpretationen von Daten, bei denen der Einfluss der Methode unterschätzt wurde, werden so verhindert.

Dafür ist nicht nur die Zusammenarbeit der verschiedenen Arbeitsgruppen der Isotopenhydrologie, sondern auch die interdisziplinäre Einbindung assoziierter Wissenschaftler notwendig. Neben einer transparenten und präzisen Beschreibung der eigenen Arbeitsweise sollte eine möglichst direkte Kommunikation angestrebt werden, da praktische Probleme bei der Laborarbeit so deutlich schneller gelöst werden können.

Eine Möglichkeit neben der Kommunikation über Veröffentlichungen in Fachzeitschriften ist der Austausch in anderweitig organisierten Strukturen. Eine solche Möglichkeit stellt exemplarisch die Jahrestagung der Arbeitsgemeinschaft für Stabile Isotope e.V. dar. Dieses dreitägige Treffen (15.-17.10.2014) von Forschern verschiedener Disziplinen wurde im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit besucht um einen Eindruck zu gewinnen.

## 6.4 Review

Um die zugrundeliegenden Prozesse besser verstehen und beschreiben zu können, sind viele weitere Anstrengungen im Feld der Isotopenhydrologie und im Laboralltag notwendig. Die Herausforderungen von wissenschaftlicher Seite machen auch eine ausführliche Zusammenstellung der bisherigen Erkenntnisse notwendig. Die Aufarbeitung der zahlreichen Ergebnisse und Theorien ist nur durch die Erstellung von Reviews möglich, welche in ihrem wiederum Themenbereich einen gemeinsamen Ausgangspunkt für die weiteren gemeinschaftlichen Forschungsbestrebungen bilden. Zudem wurden viele Aspekte des grundsätzlichen theoretischen Verständnisses der Isotopenhydrologie bereits diskutiert. Durch die aufkommenden Möglichkeiten in der Modellierung und Messtechnik müssen alte Fragestellungen erneut bearbeitet und geklärt werden.

## 6.5 Modellierung

Die vorhandenen numerischen Modelle, wie sie z.B. von MUELLER ET AL. (2014) verwendet wurden, müssen noch stärker mit hierfür erhobenen Labordaten verifiziert werden. Hierzu sind für diese Fragestellung geeignete Messkampagnen zu designen, in welchen alle nötigen Parameter erfasst werden. Dabei sollten die Modelle Prozesse abbilden können, die bei der Bewertung von Bodenstandards untersucht werden. Neben möglichen biologischen ist Einflussfaktoren dies zum Beispiel die Equilibrierung unterschiedlicher Bodenwasserreservoire über die Gasphase. Um die Einflüsse im Modell zu validieren, müssen hierfür auch praktische Versuche zum Einfluss der mikrobiellen Aktivität bzw. Biomasse auf die Isotopenverteilung im Boden konzipiert werden.

## 6.6 Natürliche Bodenproben

Das für diese Arbeit entworfene Probenahmekonzept konnte erfolgreich durchgeführt werden und lieferte die gewünschte Vielfalt in den betrachteten Parametern. Auch die Handhabung der Probenteilung und Homogenisierung kann als erfolgreich beurteilt werden. Die Abweichung zwischen den Tütenreplikaten ist fast so niedrig wie die Messgenauigkeit. Dies führte zu einer sehr interessanten Proben- und Datengrundlage. Bei kommenden Vergleichen von Methoden zur Isotopenbestimmung des Bodenwassers ist das hier praktizierte Vorgehen sinnvoll. Um Aussagen mit mehr statistischem Gewicht treffen zu können ist die Beprobung von deutlich mehr natürlichen Proben notwendig. Eine höhere Anzahl an Replikaten und Parameter ist also anzustreben, lässt sich aber nur im Rahmen Forschungsarbeiten realisieren. Weitere und detaillierte größerer Messungen Parametererfassungen z.B. der Korngrößenverteilung sind erforderlich. Außerdem sollte die Wasserchemie der unterschiedlichen Porenräume bei verschiedenen Extraktionsschritten untersucht werden.

Der während der Arbeit betriebene hohe Aufwand war angesichts der gewonnenen Einblicke gerechtfertigt. Das generierte Wissen kann auch zu einer Auswertung bestehender Daten genutzt werden. Fehlende Parameter müssen hierbei erhoben oder abgeschätzt werden.

## 6.7 Standards

Es ist anzustreben, einheitliche Standards für die Isotopenanalyse von natürlichen Bodenproben zu erstellen. Bevor jedoch ein Verfahren für die Herstellung von Laborstandards entwickelt werden kann, sollte ein noch größeres Grundlagenwissen aufgebaut werden. So sollte die schrittweise Entwicklung und Erforschung von Standards mit technischen Substraten begonnen werden. Erst wenn alle hier auftretenden Abweichungen zwischen dem bei der Wiederbefeuchtung hinzugefügten und dem im Anschluss extrahierten Wassers erklärt werden können, sollte die Komplexität des Standards erhöht werden. Denkbar wäre ein Standard, bei welchem die Isotopensignatur für alle Saugspannungen bekannt ist. Im Anschluss an eine Untersuchung der angewandten Extraktionsmethode auf deren Saugspannungsbereich, sollte sich die Signatur des extrahierten Wassers kumulativ über die Porenräume ergeben. Zudem ist der Einfluss der Wiederbefeuchtungsdauer auf die Isotopenverteilung im Boden zu untersuchen. Ansonsten könnte die Ausbildung eines möglichen Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Porenräumen und -oberflächen im Bodensubstrat falsch eingeschätzt werden. Um einzig physikalische und chemische Prozesse zu betrachten, sollten diese Versuche zunächst mit sterilem, technischem Substrat und ohne organische Substanz durchgeführt werden.

# 6.8 Weitere Forschungsfragen

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die verschiedenen Einflussfaktoren noch nicht ausreichend identifiziert und untersucht sind. Dies stellt eine potentielle Gefahr für die verschiedenen Methoden dar, da ihre Ergebnisse somit an Gewicht einbüßen. Es sind weitere Untersuchungen notwendig, um die Einflussfaktoren zu identifizieren und auch zu quantifizieren. Damit kann ein einfacher Einsatz der Methoden ermöglicht und die Anwendung auf weitere Fragestellungen ausgeweitet werden. Die Auseinandersetzung mit den verschiedenen Methoden und Einflussfaktoren während dieser Arbeit haben die Notwendigkeit weiterer intensiver Forschung in diesem Feld aufgezeigt.

## Literaturverzeichnis

- Aggarwal, P. K., Froehlich, K., Gonfiantini, R., & Gat, J. R. (2005). Isotope hydrology: a historical perspective from the IAEA. Springer, Netherlands. 3-8.
- Araguás-Araguás, L., Rozanski, K., Gonfiantini, R., & Louvat, D. (1995). Isotope effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analyses. Journal of Hydrology, 168(1), 159-171.
- Barnes, C. J., & Allison, G. B. (1983). The distribution of deuterium and 180 in dry soils: 1. Theory. Journal of Hydrology, 60, 141-156.
- Barnes, C. J. & Allison, G. B. (1988). Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen. Journal of Hydrology, 143, 143-176.
- Bear, J. (2013). Dynamics of fluids in porous media. Elsevier, New York.
- Bisutti, I., Hilke, I., & Raessler, M. (2004). Determination of total organic carbon–an overview of current methods. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 23(10), 716-726.
- Blume, H.-P., Brümmer, G.W., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K. & Wilke, B.-M (2010). Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Braud, I., Bariac, T., Gaudet, J. P., & Vauclin, M. (2005). SiSPAT-Isotope, a coupled heat, water and stable isotope (HDO and H218O) transport model for bare soil. Part I. Model description and first verifications. Journal of Hydrology, 309, 277-300.
- Brooks, J. R., Barnard, H. R., Coulombe, R., & McDonnell, J. J. (2009). Ecohydrologic separation of water between trees and streams in a Mediterranean climate. Nature Geoscience, 3(2), 100-104.
- Clark, I.D. & Fritz, P. (1997). Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers, New York.
- Cohn, M., & Urey, H. C. (1938). Oxygen exchange reactions of organic compounds and water. Journal of the American Chemical Society, 60(3), 679-687.
- Craig, H. (1961a). Variations in Meteoric Waters. Science 133, 1702-1703.
- Craig, H. (1961b). Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters. Science 133, 1833-1834.
- Criss, R.E. (1999). Principles of Stable Isotope Distribution. Oxford University Press, New York.
- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. Tellus 16, 436-468.
- Epstein, S. & Mayeda, T. (1953). Variation of O18 content of waters from natural sources. Geochimica et Cosmochimica Acta, 4. 213-224.

- Friedman, I. (1953). Deuterium content of natural waters and other substances. Geochimica et Cosmochimica Acta, 4. 89-103.
- Froehlich, K., Gibson, J. J., & Aggarwal, P. (2002). Deuterium excess in precipitation and its climatological significance. Study of Environmental Change Using Isotope Techniques. Proc. Intern. Conf., 54-66.
- Gat, J. R., & Dansgaard, W. (1972). Stable isotope survey of the fresh water occurrences in Israel and the northern Jordan Rift Valley. Journal of Hydrology, 16(3), 177-211.
- Giauque, W.F. & Johnston, H.L. (1929a). An Isotope of Oxygen, Mass 18. Interpretation of the atmospheric absorption bands. Journal of the American Chemical Society, 51. 3528-3534.
- Giauque, W.F. & Johnston, H.L. (1929b). An Isotope of Oxygen, Mass 17, In the Earth's Atmosphere. Journal of the American Chemical Society, 51. 3528-3534.
- Gilfillan Jr, E. S. (1934). The isotopic composition of sea water. Journal of the American Chemical Society, 56(2), 406-408.
- Gonfiantini, R. (1986). Environmental isotopes in lake studies. Handbook of environmental isotope geochemistry, 2, 113-168.
- Gonfiantini, R., Stichler, W., & Rozanski, K. (1995). Standards and intercomparison materials distributed by the International Atomic Energy Agency for stable isotope measurements. Report: International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria); 165 p; ISSN 1011-4289. 13-29.
- Gralher, B. (2009). Isotopenprofile in der flüssigen und gasförmigen Phase im Boden Messung und Auswertung. Diplomarbeit am Institut für Hydrologie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.
- Gralher, B., & Stumpp, C. (2014). Evaluation of soil water stable isotope analysis by H2O (liquid)-H2O (vapor) equilibration method. EGU General Assembly Conference Abstracts, 16, 4217.
- Herbstritt, B., Gralher, B., & Weiler, M. (2012). Continuous in situ measurements of stable isotopes in liquid water. Water Resources Research, 48, W03601.
- Ignatev, A., Velivetckaia, T., Sugimoto, A., & Ueta, A. (2013). A soil water distillation technique using He-purging for stable isotope analysis. Journal of Hydrology, 498, 265-273.
- Ingraham, N. L., & Shadel, C. (1992). A comparison of the toluene distillation and vacuum/heat methods for extracting soil water for stable isotopic analysis. Journal of Hydrology, 140(1), 371 387.
- Ingraham, N. L., & Criss, R. E. (1993). Effects of surface area and volume on the rate of isotopic exchange between water and water vapor. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 98, 20547-20553. In: Criss, R.E. (1999).
- Ingraham, N. L., & Criss, R. E. (1998). The effect of vapor pressure on the rate of isotopic exchange between water and water vapor. Chemical geology, 150, 287-292.
- Jusserand, C. (1980). Extraction De L'Eau Interstitielle Des Sediments Et Des Sols: Comparaison Des Valeurs De L'Oxygene 18 Par Differentes Methodes Premiers Resultats. Catena, 7(1), 87-96.
- Kerstel, E. T., Gagliardi, G., Gianfrani, L., Meijer, H. A. J., Van Trigt, R., & Ramaker, R. (2002). Ratios in water by means of tunable diode laser spectroscopy at 1.39 mm. Spectrochimica Acta Part A, 58, 2389-2396.
- Kessler, A. (2013). Vergleichende bodenkundliche Charakterisierung von zwei Versuchsflächen im Raum Freiburg. Bachelorarbeit am Institut für Bodenökologie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.
- Koeniger, P., Marshall, J. D., Link, T., & Mulch, A. (2011). An inexpensive, fast, and reliable method for vacuum extraction of soil and plant water for stable isotope analyses by mass spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 25, 3041-3048.
- Landon, M. K., Delin, G. N., Komor, S. C., & Regan, C. P. (1999). Comparison of the stableisotopic composition of soil water collected from suction lysimeters, wick samplers, and cores in a sandy unsaturated zone. Journal of Hydrology, 224(1), 45-54.
- Majoube M. (1971). Fractionment en oxygene-18 et en deuterium entr'e l'eau at sa vapeur. Journal de Chimie Physique 10, 1423–1436. In: Clark, I.D. & Fritz, P. (1997).
- Manheim, F. T. (1966). A hydraulic squeezer for obtaining interstitial water from consolidated and unconsolidated sediments. US Geol. Surv. Prof. Pap, 550, 171-174.
- McDonnell, J. J. (2014). The two water worlds hypothesis: ecohydrological separation of water between streams and trees? Wiley Interdisciplinary Reviews: Water.
- Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg & Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hg.) (2004). Wasser und Bodenatlas Baden-Württemberg.
- Mueller, M. H., Alaoui, A., Kuells, C., Leistert, H., Meusburger, K., Stumpp, C., Weiler, M. & Alewell, C. (2014). Tracking water pathways in steep hillslopes by δ< sup> 18</sup> O depth profiles of soil water. Journal of Hydrology, 519, 340-352.
- Munksgaard, N. C., Wurster, C. M., & Bird, M. I. (2011). Continuous analysis of δ18O and δD values of water by diffusion sampling cavity ring-down spectrometry: a novel sampling device for unattended field monitoring of precipitation, ground and surface waters. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 25, 3706-3712.
- Niedrig, H., & Sternberg, M. (2013). Das Ingenieurwissen: Physik. Springer Berlin.
- Oerter, E., Finstad, K., Schaefer, J., Goldsmith, G. R., Dawson, T., & Amundson, R. (2014). Oxygen isotope fractionation effects in soil water via interaction with cations (Mg, Ca, K, Na) adsorbed to phyllosilicate clay minerals. Journal of Hydrology, 515, 1-9.

- O'Keefe, A., & Deacon, D. A. (1988). Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. Review of Scientific Instruments, 59(12), 2544-2551.
- Ottow, J. C. (2011). Mikrobiologie von Böden. Mikrobiologie von Böden: Biodiversität, Ökophysiologie und Metagenomik. Springer-Verlag, Heidelberg.
- Patel, C. K. N., Burkhardt, E. G., & Lambert, C. A. (1974). Spectroscopic measurements of stratospheric nitric oxide and water vapor. Science, 184(4142), 1173-1176.
- Rayleigh, Lord (1902). On the distillation of binary mixtures. Philosophical Magazine 4, 521-537.
- Revesz, K., & Woods, P. H. (1990). A method to extract soil water for stable isotope analysis. Journal of Hydrology, 115(1), 397-406.
- Rothfuss, Y., Vereecken, H., & Brüggemann, N. (2013). Monitoring water stable isotopic composition in soils using gas-permeable tubing and infrared laser absorption spectroscopy. Water Resources Research, 49, 3747-3755.
- Schlotter, D., Hildebrand, E. E., & Schack-Kirchner, H. (2009). Die Bodenlösung Monitor für den Boden oder für die Methode ihrer Gewinnung? Tagungsbeitrag zu: Jahrestagung der DBG, Symposium Kom. I/III. DBG, Bonn.
- Schlotter, D. (2012). Die Bodenlösung Monitor für den Boden oder für die Methode ihrer Gewinnung? Dissertation an der Fakultät für Umwelt und Natürliche Ressourcen der Universität Freiburg.
- Scrimgeour, C. M. (1995). Measurement of plant and soil water isotope composition by direct equilibration methods. Journal of Hydrology, 172(1), 261-274.
- Soddy, F. (1911). The Chemistry of Mesothorium. Journal of the Chemical Society, Transactions 99, 72-83.
- Soderberg, K., Good, S. P., Wang, L., & Caylor, K. (2012). Stable isotopes of water vapor in the vadose zone: A review of measurement and modeling techniques. Vadose Zone Journal, 11(3).
- Sofer, Z., & Gat, J. R. (1972). Activities and concentrations of oxygen-18 in concentrated aqueous salt solutions: analytical and geophysical implications. Earth and Planetary Science Letters, 15(3), 232-238.
- Steig, E. J., Gkinis, V., Schauer, A. J., Schoenemann, S. W., Samek, K., Hoffnagle, J., Dennis, K. J. & Tan, S. M. (2014). Calibrated high-precision <sup>17</sup>O<sub>excess</sub> measurements using cavity ring-down spectroscopy with laser-current-tuned cavity resonance. Atmospheric Measurement Techniques, 7(8), 2421-2435.
- Stoll, M., Hissler C., Legout A. (2014). Isotope fractionation in different types of soil water. AGU Chapman Conference on Catchment Spatial Organization and Complex Behavior.

- Thoma, G., Esser, N., Sonntag, C., Weiss, W., Rudolph, J., & Leveque, P. (1978). New technique of insitu soil moisture sampling for environmental isotope analysis applied at'Pilat-dune'near Bordeaux. International symposium on isotope hydrology; Neuherberg/Muenchen, Germany.
- Urey, H.C., Brickwedde, F.G. & Murphy, G.M. (1932). A hydrogen isotope of mass 2. Physical review, 39, 164-165.
- Urey, H.C. (1935): Einige thermodynamische Eigenschaften von Wasserstoff und Deuterium. Nobelvortrag. Angewandte Wissenschaften 48, 315-320.
- Urey, H.C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. Journal of the Chemical Society (1947), 562-581.
- Van Genuchten, M.Th. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Science Society of America Journal 44, 892-898.
- Volkmann, T. H. M., & Weiler, M. (2014). Continual in situ monitoring of pore water stable isotopes in the subsurface. Hydrology and Earth System Sciences, 18(5), 1819-1833.
- Walker, G.R., Woods, P.H. & Allison, G.B. (1994). Interlaboratory comparison of methods to determine the stable isotope composition of soil water. Chemical Geology 111, 297-306.
- Wang, W. E., Michel, A. P. M., Wang, L., Tsai, T., Baeck, M. L., Smith, J. A., & Wysocki, G. (2014). A quantum cascade laser-based water vapor isotope analyzer for environmental monitoring. Review of Scientific Instruments, 85(9), 093103.
- Wassenaar, L.I., Hendry, M.J., Chostner, V.L. & Lis, G.P. (2008). High resolution pore water  $\delta^2 H$  and  $\delta^{18} O$  measurements by H2O(liquid)–H2O(vapor) equilibration laser spectroscopy. Environmental Science & Technology 42, 9262-9267.
- West, A. G., Patrickson, S. J., & Ehleringer, J. R. (2006). Water extraction times for plant and soil materials used in stable isotope analysis. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 20(8), 1317-1321.
- Wheeler, M. D., Newman, S. M., Orr-Ewing, A. J., & Ashfold, M. N. (1998). Cavity ringdown spectroscopy. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 94(3), 337-351.
- Zimmermann, U., Münnich, K.O. & Roether, W. (1967): Downward movement of soil moisture traced by means of hydrogen isotopes. Geophysical Monograph Series 11, 26-36.

# Anhang

# X.I Liste der verwendeten Symbole

Absolute Atommasse	[u] ca.1,66 10 <sup>-27</sup> kg	u
Absoluten Temperatur	[K]	Т
Aktivität eines chemischen Stoffes X		[X]
Anorganischer Kohlenstoff	[%]	Can
Anreicherungsfaktor	[-]	3
Anteile von Kohlenstoff und Stickstoff	[-]	C/N
Auslenkung	[m]	x
Bestimmtheitsmaß	[-]	$\mathbf{R}^2$
Boltzmann-Konstante	$[J \cdot K^{-1}]$	$k_B$
Cavity ring-down spectroscopy		CRDS
Chemischer Stoff		Χ, Υ
Deuterium		$^{2}H$
Deuterium excess	[‰]	d
δ-Wert eines Elementes	[‰]	$\delta_X$
δ-Wert von <sup>18</sup> O zum Standard	[‰ VSMOW]	$\delta^{18}O$
δ-Wert von <sup>2</sup> H zum Standard	[‰ VSMOW]	$\delta^2 H$
Diffusionsgeschwindigkeit	$[m^{-2} \cdot s^{-1}]$	$v_D$
Diffusionskoeffizient	$[m^2 \cdot s^{-1}]$	D
Energieniveau	[-]	n
Federkonstante	$[kg \cdot s^{-2}]$	k
Fraktionierung	[-]	f
Fraktionierungsfaktor	[-]	α
Frequenz	[Hz]	v
Gesamtkohlenstoff	[%]	Ctotal
Gleichgewichtslage	[-]	Κ
Gleichgewichtstrennfaktor		$\alpha_e$
Gleichgewichtsreaktion		⇒
Isotope eines chemischen Stoffes		X*, Y*
Isotopenverhältnis	[-]	R
Isotopenverhältnis des Stoffes X in der Flüssigphase	[-]	$R_{aq,x}$
Isotopenverhältnis des Stoffes X in der Gasphase	[-]	$R_{g,x}$
Kraft	$[kg \cdot m \cdot s^{-2}]$	F
Local Meteoric Water Line		LMWL
Liter	$[dm^3]$	1
Masse	[kg]	т

Konzentrationsgradient in x-Richtung	$[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{m}^{-1}]$	$\frac{dn}{dx}$
Nullpunktenergie	$[J]; [kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}]$	NPE
Organischer Kohlenstoff	[%]	Corg
Plancksches Wirkungsquantum	[J·s]	h
Protium		$^{1}\mathrm{H}$
reduzierte Masse	[kg]	μ
Sauerstoff – 16		<sup>16</sup> O
Sauerstoff – 17		<sup>17</sup> O
Sauerstoff – 18		<sup>18</sup> O
Schwefel		S
Standard Isotopenverhältnis für Deuterium	[-]	$R_{std,^2H}$
Standard Isotopenverhältnis für Deuterium	[-]	$R_{std,^{18}O}$
Standard Mean Ocean Water		SMOW
Stickstoff		$N_2$
Stickstoffanteil	[%]	Ν
Stoffmengenkonzentration	$[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$	С
Teilchenstromdichte	$[m^{-2} \cdot s^{-1}]$	j
Teilchenzahl des leichten Isotops	[mol]	$x_l$
Teilchenzahl des leichten Isotops	[mol]	$x_h$
Teile von einer Million		ppm
Intensität des eingestrahlten Lichtes	$[kg \cdot s^{-3}]$	$I_0$
Intensität des transmittierten Lichtes	$[kg \cdot s^{-3}]$	$I_1$
Unterschied zwischen zwei $\delta$ -Werten	[‰]	$\Delta\delta$
Vibrationsenergie	$[J]; [kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}]$	$\varepsilon_{HO}$
Vienna Standard Mean Ocean Water		VSMOW
Volumetrische Bodenfeuchte	[%]	θ
Wassermolekül		$H_2O$
Wassermolekül in der Flüssigphase		$H_20(aq)$
Wassermolekül in der Gasphase		$H_2O\left(g ight)$
Weglänge im Medium	[m]	d
Wellenlänge	[m]	λ
Wellenlängenspezifischen Extinktionskoeffizient	[-]	$\varepsilon_{\lambda}$
Wellenlängenspezifische Absorbanz eines Stoffes	[-]	$E_{\lambda}$

#### X.II Abbildungen





**1 2 3 Abbildung A.2:** δ-Werte der Isotope <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H im Bodenwasser der Stechzylinder des Standortes Kirchzarten aller drei Methoden.



## X.III Tabellen

Probe	Rieg	Riegel		Kirchzarten		Schönberg	
	Tiefe unt	er GOK	Tiefe un	ter GOK	Tiefe unt	Tiefe unter GOK	
	von	bis	von	bis	von	bis	
1 A	0	12	0	12	0.0	12	
1 B	15	27	15	27	13.0	25	
1 C	31	43	32	44	27.0	39	
2 A	0	12	0	12	0.0	12	
2 B	20	32	15	27	13.0	25	
2 C	35	47	30	42	28.0	40	
3 A	0	12	0	12	0.0	12	
3 B	23	35	15	27	13.0	25	
3 C	40	52	28	40	28.0	40	

Tabelle A.1: Entnahmetiefen der Bodenproben der Standorte in cm.

Stechzylinder	Leergewicht [g]	Frischgewicht [g]	Trockengewicht [g]	Bodenfeuchte [%]	Probe
532	100.7	226.1	203	23.1	3 A 1
539	101.8	240.8	224.1	16.7	3 C 1
541	101	247.9	229.4	18.5	2 C 1
584	99.9	265.4	236.6	28.8	2 A 2
586	100.7	278.2	249.8	28.4	2 B 1
588	101.8	245	227.7	17.3	1 C 1
590	99.6	226.3	204.3	22	3 A 2
591	101.1	250.7	237.4	13.3	2 C 3
593	99.7	261.6	235.6	26	2 B 2
595	102.3	273.3	245.7	27.6	1 B 3
597	100.1	245	234.8	10.2	1 C 3
598	97.8	254.9	230.9	24	3 B 2
682	97.6	278.1	247.6	30.5	1 B 1
683	96.4	270.6	240.4	30.2	2 A 3
684	94.4	244.4	218.9	25.5	3 A 3
685	96.2	250.5	221.1	29.4	1 A 2
700	113.2	268.7	243.5	25.2	3 B 1
701	112.1	265.7	236.2	29.5	1 A 3
702	112.7	230.4	201.6	28.8	1 A 1
703	111.1	272	248.8	23.2	3 B 3
704	110.8	249.6	234.9	14.7	3 C 2
705	109.2	253.6	236.4	17.2	2 C 2
706	110.2	271.2	244.6	26.6	1 B 2
707	112.2	251.2	240.9	10.3	3 C 3
708	111.4	265.7	241.8	23.9	2 B 3
709	114.8	280.4	250.4	30	2 A 1
710	112.8	250.4	233.6	16.8	1 C 2

Tabelle A.2: Messergebnisse der 100 ml Stechzylinder des Standortes Riegel.

Stechzylinder	Leergewicht [g]	Frischgewicht [g]	Trockengewicht [g]	Bodenfeuchte [%]	Probe
532	100.7	272.8	233.5	39.3	2 B 1
539	101.8	278.4	243.4	35	2 B 2
541	101	273	240	33	2 B 3
584	99.9	278.3	234.1	44.2	2 A 1
586	100.7	277.9	234.4	43.5	2 A 2
588	101.8	277.9	236.7	41.2	2 A 3
590	99.6	270.7	235.8	34.9	2 C 1
591	101.1	276.8	238.9	37.9	2 C 2
593	99.7	261.9	225.5	36.4	2 C 3
595	102.3	261.9	224.3	37.6	3 A 1
597	100.1	276.3	233.8	42.5	3 A 2
598	97.8	251	208.6	42.4	3 A 3
682	97.6	287.9	245.8	42.1	3 B 1
683	96.4	282.5	242.2	40.3	3 B 2
684	94.4	268.6	231.9	36.7	3 B 3
685	96.2	264.7	224.8	39.9	3 C 1
700	113.2	287.6	252.1	35.5	1 B 1
701	112.1	274.3	234.3	40	3 C 2
702	112.7	296.5	255.6	40.9	1 A 1
703	111.1	279.9	241.8	38.1	1 C 1
704	110.8	301.9	261	40.9	1 A 2
705	109.2	288.2	250.9	37.3	1 C 2
706	110.2	289.7	252.5	37.2	1 C 3
707	112.2	261.5	226.8	34.7	3 C 3
708	111.4	283.3	250.3	33	1 B 2
709	114.8	294.5	260.4	34.1	1 B 3
710	112.8	297.8	258.1	39.7	1 A 3

Tabelle A.3: Messergebnisse der 100 ml Stechzylinder aus Kirchzarten.

Stechzylinder	Leergewicht [g]	Frischgewicht [g]	Trockengewicht [g]	Bodenfeuchte [%]	Probe
532	100.7	276.4	233.4	43	1 B 1
539	101.8	265.1	225	40.1	1 B 2
541	101	275.6	234.7	40.9	1 B 3
584	99.9	247.3	201.8	45.5	1 A 1
586	100.7	283	241.1	41.9	2 C 1
588	101.8	272.8	234.8	38	2 B 1
590	99.6	252.8	210.8	42	2 A 1
591	101.1	259.8	217.5	42.3	1 A 2
593	99.7	249.1	218.3	30.8	3 B 1
595	102.3	288.6	253.7	34.9	3 C 1
597	100.1	293.2	252	41.2	1 C 1
598	97.8	272.4	230.70	41.7	2 A 2
682	97.6	295.5	261	34.5	3 C 2
683	96.4	248.6	213.7	34.9	3 A 1
684	94.4	259.9	224.5	35.4	3 B 2
685	96.2	269	228.6	40.4	2 C 3
700	113.2	270.1	236.8	33.3	3 A 2
701	112.1	282.5	243.9	38.6	2 B 2
702	112.7	278.2	235.4	42.8	1 A 3
703	111.1	295.3	253.2	42.1	1 C 2
704	110.8	272.6	238.8	33.8	3 B 3
705	109.2	263.7	225.6	38.1	2 A 3
706	110.2	302.4	260.8	41.6	1 C 3
707	112.2	301.1	266.7	34.4	3 C 3
708	111.4	264.7	230.2	34.5	3 A 3
709	114.8	293.2	252.7	40.5	2 B 3
710	112.8	301.2	258.4	42.8	2 C 3

 Tabelle A.4: Messergebnisse der 100 ml Stechzylinder aus Kirchzarten.

Standort	Stechzylinder	δ <sup>18</sup> 0	δ²Η	σ <sup>18</sup> 0	σ²Η
Riegel	1 A	-6.21	-50.56	0.11	0.50
Riegel	1 B	-6.13	-50.77	0.21	0.98
Riegel	1 C	-11.01	-87.18	0.29	1.75
Riegel	2 A	-6.68	-50.66	0.29	0.43
Riegel	2 B	-6.65	-50.68	0.28	0.89
Riegel	2 C	-11.36	-90.23	0.34	1.95
Riegel	3 A	-5.99	-49.14	0.33	0.62
Riegel	3 B	-6.71	-57.51	0.26	1.27
Riegel	3 C	-11.53	-92.15	0.11	0.46
Kirchzarten	1 A	-4.90	-39.17	0.27	1.49
Kirchzarten	1 B	-6.58	-47.66	0.64	1.44
Kirchzarten	1 C	-8.12	-59.26	0.45	1.31
Kirchzarten	2 A	-5.85	-43.20	0.30	1.52
Kirchzarten	2 B	-5.71	-43.15	0.24	1.52
Kirchzarten	2 C	-6.46	-52.74	0.57	1.59
Kirchzarten	3 A	-4.83	-39.54	0.41	2.80
Kirchzarten	3 B	-5.33	-43.01	0.10	1.02
Kirchzarten	3 C	-5.95	-51.67	0.27	0.56
Schönberg	1 A	-7.79	-53.40	0.25	1.46
Schönberg	1 B	-7.08	-48.40	0.19	1.37
Schönberg	1 C	-7.55	-53.61	0.40	1.23
Schönberg	2 A	-6.25	-47.01	0.29	1.28
Schönberg	2 B	-7.11	-50.08	0.23	1.19
Schönberg	2 C	-6.70	-51.15	0.56	1.51
Schönberg	3 A	-5.05	-40.19	0.27	1.21
Schönberg	3 B	-6.37	-49.21	0.33	1.10
Schönberg	3 C	-8.79	-65.57	0.12	1.18

**Tabelle A.5:** Die Mittelwerte und die Standardabweichung in [‰ VSMOW] von  $\delta^{18}$ O und  $\delta^{2}$ H der sechs Tütenreplikate pro 960 ml Stechzylinder.

Standort	Probe	In-situ		Metal	Metalltüten		kryogene Extraktion	
		δ <sup>18</sup> 0	δ²Η	δ <sup>18</sup> 0	$\delta^2 H$	δ <sup>18</sup> 0	$\delta^2 H$	
Riegel	1 A	-10.01	-97.45	-6.21	-50.56	-8.01	-60.19	
Riegel	1 B	-9.92	-92.20	-6.13	-50.77	-7.16	-58.18	
Riegel	1 C	-12.82	-108.09	-11.01	-87.18	-11.60	-93.06	
Riegel	2 A	-10.25	-91.08	-6.68	-50.66	-8.59	-62.37	
Riegel	2 B	-11.00	-110.33	-6.65	-50.68	-8.04	-59.42	
Riegel	2 C	-13.36	-110.06	-11.36	-90.23	-13.46	-103.03	
Riegel	3 A	-10.59	-103.12	-5.99	-49.14	-9.48	-69.45	
Riegel	3 B	-10.73	-96.56	-6.71	-57.51	-8.57	-67.85	
Riegel	3 C	-13.34	-109.33	-11.53	-92.15	-13.05	-104.01	
Kirchzarten	1 A	-5.02	-38.05	-4.90	-39.17	-7.84	-58.81	
Kirchzarten	1 B	-6.32	-46.58	-6.58	-47.66	-8.42	-62.94	
Kirchzarten	1 C	-8.11	-57.97	-8.12	-59.26	-9.23	-69.14	
Kirchzarten	2 A	-5.85	-44.76	-5.85	-43.20	-8.74	-61.40	
Kirchzarten	2 B	-6.27	-44.19	-5.71	-43.15	-8.73	-63.24	
Kirchzarten	2 C	-7.33	-49.01	-6.46	-52.74	-7.54	-67.72	
Kirchzarten	3 A	-6.10	-42.83	-4.83	-39.54	-8.87	-63.49	
Kirchzarten	3 B	-5.73	-43.90	-5.33	-43.01	-8.28	-62.04	
Kirchzarten	3 C	-7.49	-56.72	-5.95	-51.67	-9.29	-70.30	
Schönberg	1 A	-7.79	-57.80	-7.79	-53.40	-10.56	-72.56	
Schönberg	1 B	-6.01	-47.10	-7.08	-48.40	-9.71	-67.31	
Schönberg	1 C	-6.54	-48.89	-7.55	-53.61	-10.64	-74.91	
Schönberg	2 A	-5.72	-50.78	-6.25	-47.01	-9.44	-65.69	
Schönberg	2 B	-6.86	-51.25	-7.11	-50.08	-10.59	-72.90	
Schönberg	2 C	-7.09	-52.92	-6.70	-51.15	-9.17	-65.17	
Schönberg	3 A	-5.14	-44.09	-5.05	-40.19	-8.98	-64.45	
Schönberg	3 B	-6.72	-50.96	-6.37	-49.21	-9.61	-69.81	
Schönberg	3 C	-8.17	-61.22	-8.79	-65.57	-10.37	-77.74	

**Tabelle A.6:** Die Mittelwerte [‰ VSMOW] von  $\delta^{18}$ O und  $\delta^{2}$ H der in den Vergleich eingehenden Methoden pro 960 ml Stechzylinder.

Probe	e Riegel			Kirchzarten			:	Schönberg	3
	С	Ν	S	С	Ν	S	С	Ν	S
1 A	5.58	0.26	0.01	2.42	0.25	0.03	2.56	0.23	0.01
1 B	4.50	0.09	0.00	1.60	0.17	0.01	1.52	0.15	0.00
1 C	4.70	0.05	0.00	1.39	0.16	0.01	0.96	0.11	0.00
2 A	5.13	0.20	0.00	2.80	0.28	0.02	2.37	0.22	0.00
2 B	4.54	0.07	0.00	1.83	0.20	0.01	1.21	0.13	0.00
2 C	4.70	0.05	0.00	1.31	0.15	0.01	0.44	0.07	0.09
3 A	5.01	0.19	0.00	2.75	0.28	0.01	1.50	0.13	0.02
3 B	4.69	0.09	0.36	1.81	0.21	0.01	1.07	0.10	0.00
3 C	4.79	0.05	0.03	1.54	0.19	0.01	0.35	0.06	0.00
			Proben n	ach Veraschu	ng im Muf	felofen:			
1 A	3.56	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00
1 B	3.79	0.02	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00
1 C	4.35	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00
2 A	3.64	0.02	0.00	0.00	0.02	0.13	0.00	0.03	0.00
2 B	3.95	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00
2 C	4.44	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00
3 A	3.63	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00
3 B	3.94	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00
3 C	4.38	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00

Tabelle A.7: Die Ergebnisse der Elementaranalyse aller Teilproben in [‰] für C, N und S.

**Tabelle A.8:** Die statistischen Werte der Verteilung der neun Stechzylinderproben [% VSMOW] der Standorte und Methoden für die stabilen Isotope <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H.

		Riegel		Kirchzarten Schönb		Schönbe	erg			
		in-situ	Tüten	Kryo	in-situ	Tüten	Kryo	in-situ	Tüten	Kryo
	Min	-9.35	-11.53	-13.46	-8.11	-8.12	-9.29	-8.17	-8.79	-10.64
δ180	Max	-6.48	-5.99	-7.16	-5.02	-4.83	-7.54	-5.14	-5.05	-8.98
	Mittel	-7.16	-6.68	-8.59	-6.27	-5.85	-8.73	-6.72	-7.08	-9.71
	Min	-104.8	-92.15	-104	-57.97	-59.3	-70.3	-61.22	-65.6	-77.74
δ2Η	Max	-86.68	-49.14	-58.18	-38.05	-39.2	-58.8	-44.09	-40.2	-64.45
	Mittel	-97	-64.32	-75.28	-47.11	-46.6	-64.3	-51.67	-51	-70.06
lineare	Steigung	4.95	7.79	8.12	6.29	6.16	2.85	5.05	6.03	6.53
Regression	Korrelation	0.80	0.99	0.99	0.95	0.92	0.44	0.93	0.94	0.90

Proben ID	Boden [g]	Wiederehalt [%]	d <sup>18</sup> O [‰]	d²H [‰]	d-Excess
1 A	1.8049	95.71	-8.39	-62.35	4.76
1 A	1.4059	103.38	-7.81	-59.15	3.35
1 A	2.0461	99.43	-7.83	-59.06	3.62
1 B	1.7833	103.21	-6.91	-57.15	-1.88
1 B	1.5606	99.13	-7.50	-60.71	-0.69
1 B	2.088	99.59	-7.08	-56.69	-0.02
1 C	2.0181	104.03	-11.76	-92.66	1.41
1 C	1.6876	107.92	-11.51	-93.69	-1.57
1 C	1.5213	107.26	-11.52	-92.85	-0.67
2 A	1.9543	96.00	-8.67	-63.30	6.05
2 A	1.6429	101.75	-8.31	-60.68	5.77
2 A	2.5676	94.67	-8.80	-63.14	7.29
2 B	1.7382	102.21	-7.99	-59.09	4.86
2 B	1.6319	100.56	-8.37	-61.27	5.68
2 B	1.9228	103.48	-7.76	-57.90	4.18
2 C	1.8069	105.54	-12.43	-97.44	1.96
2 C	2.6082	103.16	-12.50	-97.59	2.39
2 C	2.3176	75.32	-15.46	-114.07	9.65
3 A	1.8736	84.66	-9.75	-71.35	6.62
3 A	1.9041	89.44	-9.21	-67.56	6.15
3 A	1.7459	74.57	-10.04	-71.19	9.11
3 B	2.4118	98.94	-8.32	-66.21	0.31
3 B	2.205	99.61	-8.21	-65.37	0.29
3 B	2.514	92.10	-9.19	-71.98	1.56
3 C	2.093	92.63	-14.40	-110.14	5.06
3 C	1.6751	107.43	-12.93	-101.59	1.86
3 C	1.9764	95.06	-11.83	-100.30	-5.64

**Tabelle A.9:** Ergebnisse der kryogenen Extraktion und der anschließenden Isotopenanalyse der 960 ml Stechzylinder aus Riegel.

Proben ID	Boden [g]	Wiederehalt [%]	d <sup>18</sup> O [‰]	d²H [‰]	d-Excess
1 A	2.1004	82.67	-7.92	-58.80	4.60
1 A	1.545	80.84	-8.10	-60.39	4.41
1 A	1.4805	91.93	-7.50	-57.26	2.75
1 B	2.0771	93.89	-8.54	-63.79	4.53
1 B	1.7101	95.78	-8.30	-62.09	4.34
1 B	1.7876	86.78	-9.09	-66.83	5.86
1 C	1.4062	100.84	-9.07	-68.83	3.74
1 C	1.8117	59.96	-12.19	-86.16	11.35
1 C	1.7373	99.28	-9.40	-69.45	5.73
2 A	1.3572	143.53	-8.67	-61.35	8.03
2 A	1.2208	36.96	-8.70	-60.53	9.07
2 A	1.4377	93.98	-8.85	-62.33	8.48
2 B	1.4055	-49.93	-8.65	-63.04	6.17
2 B	1.4566	172.09	-8.91	-64.39	6.92
2 B	1.4295	173.21	-8.63	-62.29	6.74
2 C	1.8935	170.64	-9.86	-73.18	5.68
2 C	1.5675	84.63	-7.54	-67.72	-7.42
2 C	1.8554	3.67	-10.41	-76.29	6.97
3 A	1.7053	66.59	-10.08	-69.66	10.97
3 A	1.5605	80.29	-9.34	-65.86	8.90
3 A	1.2552	92.79	-8.39	-61.12	6.03
3 B	1.9621	73.62	-9.77	-69.93	8.20
3 B	1.4402	22.33	-9.75	-70.38	7.61
3 B	1.7483	133.93	-8.28	-62.04	4.20
3 C	1.2561	73.56	-11.21	-81.52	8.19
3 C	1.2131	97.57	-9.28	-70.42	3.82
3 C	1.1784	95.15	-9.29	-70.19	4.16

Tabelle A.10: Ergebnisse der kryogenen Extraktion und der anschließenden Isotopenanalyse der960 ml Stechzylinder aus Kirchzarten.

Proben ID	Boden [g]	Wiederehalt [%]	d <sup>18</sup> O [‰]	d²H [‰]	d-Excess
1 A	1.7165	80.24	-10.24	-70.90	11.03
1 A	1.7768	136.11	-10.88	-74.23	12.77
1 A	1.3198	-27.65	-13.03	-86.66	17.57
1 B	1.8626	186.76	-9.58	-66.45	10.17
1 B	1.6823	-36.25	-10.50	-72.09	11.89
1 B	1.9293	83.72	-9.84	-68.18	10.56
1 C	1.5231	90.55	-10.98	-76.72	11.10
1 C	2.2771	71.92	-10.97	-77.39	10.39
1 C	1.7547	78.40	-9.97	-70.63	9.10
2 A	1.1401	-134.84	-8.95	-62.48	9.14
2 A	1.9968	206.75	-10.90	-74.53	12.65
2 A	1.9534	85.10	-9.92	-68.91	10.45
2 B	2.5014	168.26	-10.96	-74.30	13.35
2 B	2.4173	76.83	-10.20	-71.16	10.47
2 B	2.0736	-49.09	-10.61	-73.24	11.66
2 C	1.8564	0.62	-10.35	-72.65	10.16
2 C	1.2545	61.36	-9.75	-69.32	8.72
2 C	1.1534	-220.07	-8.58	-61.03	7.58
3 A	1.6873	-46.79	-9.44	-67.24	8.28
3 A	2.1992	182.75	-9.38	-66.83	8.19
3 A	2.0976	353.25	-8.13	-59.27	5.76
3 B	2.1173	-28.89	-10.35	-73.82	8.99
3 B	2.5209	256.19	-10.60	-75.98	8.82
3 B	1.7745	-39.67	-8.87	-65.80	5.16
3 C	1.8419	-47.82	-14.14	-98.51	14.62
3 C	1.4808	98.05	-10.37	-77.74	5.20
3 C	2.5894	154.60	Fehlwert	Fehlwert	Fehlwert

**Tabelle A.11:** Ergebnisse der kryogenen Extraktion und der anschließenden Isotopenanalyse der960 ml Stechzylinder vom Schönberg.

### Ehrenwörtliche Erklärung:

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

Ort, Datum

Unterschrift