Professur für Hydrologie Fakultät für Umwelt und Natürliche Ressourcen der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i.Br.

Franziska Zieger

Dynamik des Phosphortransports in einem bewaldeten Quellgebiet

Conventwald, Schwarzwald

Masterarbeit unter Leitung von Prof. Dr. Markus Weiler Freiburg i.Br., August 2015

Professur für Hydrologie Fakultät für Umwelt und Natürliche Ressourcen der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i.Br.

Franziska Zieger

Dynamik des Phosphortransports in einem bewaldeten Quellgebiet

Conventwald, Schwarzwald

Referent: Prof. Dr. Markus Weiler Korreferentin: Prof. Dr. Friederike Lang Wissenschaftliche Betreuung: Jakob Sohrt

Masterarbeit unter Leitung von Prof. Dr. Markus Weiler Freiburg i.Br., August 2015

Danksagung

Ganz herzlich möchte ich mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich in den letzten sechs Monaten beim Erstellen dieser Arbeit unterstützt haben:

Für die fachliche Betreuung dieser Masterarbeit, die Bereitstellung des interessanten Themas, sowie hilfreichen Diskussionen, Ideen und Vorschlägen danke ich Jakob Sohrt, der immer ein offenes Ohr für mich hatte.

Vielen Dank an Prof. Dr. Weiler und Prof. Dr. Lang für die Übernahme des Referats bzw. Korreferats.

Bedanken möchte ich mich auch herzlich bei Barbara Herbstritt, Harald Unrein, Petra Küfner und Emil Blattmann für deren Unterstützung im Labor und in der Werkstatt.

Ein weiterer Dank geht an Birgit Müller, die mit viel Mühe die Isotopenproben vorbereitet hat.

Meiner Weggefährtin Lara. Schön, dass wir diesen Weg solange zusammen gehen konnten!

Danke Andy für deine großartige Unterstützung in jeglicher Hinsicht. Du bist der Beste ;-)

Ein Dankeschön geht auch an meine Familie und Freunde, die mich immer unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

Da	anksag	gung		i			
Inl	naltsv	erzeichr	iis	iii			
AŁ	bildu	ngsverze	eichnis	v			
Ta	beller	iverzeic	hnis	vii			
AŁ	okürzı	Ingsverz	reichnis	ix			
Ζu	Isamn	nenfassu	Ing	1			
1	Einleitung						
	1.1	Hinter	grund	1			
	1.2	Literat	urüberblick zum Stand der Forschung	3			
	1.3	Zielset	zung	5			
2	Material und Vorgehensweise						
	2.1	.1 Einzugsgebiet					
	2.2	Versuchsaufbau und Feldmethoden					
	2.3	3 Labormethoden					
		2.3.1	Analyse von Ortho-Phosphat und Gesamtphosphat	10			
		2.3.2	Analyse der Isotope ^{18}O und ^{2}H \ldots	13			
	2.4	2.4 Datenaufarbeitung					
		2.4.1	Ortho-Phosphat und Gesamtphosphat Messungen	14			
		2.4.2	Weitere Messparameter	15			
	2.5 Statistik						
		2.5.1	Ortho-Phosphat, Gesamtphosphat und weitere Messparameter	17			
		2.5.2	Isotope ¹⁸ O und ² H	18			
3	Erge	bnisse		21			

	3.1	Ortho-Phosphat und Gesamtphosphat	21
	3.2	Messungenauigkeit Gesamtphosphat und Ortho-Phosphat	27
	3.3	Messungen am Wehr	28
	3.4	Korrelationen	30
	3.5	Isotope	32
	3.6	Abflussganglinienseparation	35
4	l Diskussion		
	4.1	Unsicherheitsanalyse	37
	4.2	Elektrische Leitfähigkeit	39
	4.3	Trübung	40
	4.4	Stabile Isotope ^{18}O und ^{2}H	41
	4.5	Gesamtphosphat und Ortho-Phosphat	41
	4.6	Quantifizierung möglicher Herkunftsräume von Gesamtphosphat und Ortho-	
		Phosphat	42
5	Schl	ussfolgerung	44
Literaturverzeichnis			47
A	Anha	ang	51

Abbildungsverzeichnis

2.1	Orientierung & Einzugsgebiet der Versuchsfläche Conventwald (Schwarz-	
	wald, Deutschland)	7
2.2	Foto des V-Wehrs mit APEG	8
2.3	Totalisator des Bestandesniederschlags im EZG	8
2.4	Schematische Darstellung der Interflow-Probennahme	9
2.5	Schematische Darstellung der PO ₄ - & P _{tot} -Messung $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	11
2.6	Eichgeraden von PO_4 und P_{tot}	13
3.1	Zeitlicher Verlauf des gesamten Messzeitraumes: Q, P, P_{tot} , PO ₄ (Abfluss)	
	& Fracht P _{tot}	21
3.2	Zeitlicher Verlauf des gesamten Messzeitraumes: Mittelwert $P_{tot}\ \&\ PO_4$	23
3.3	Boxplots: $P_{tot} \& PO_4 \ldots \ldots$	24
3.4	Zeitlicher Verlauf des gesamten Messzeitraumes: Q, P, LF, P_{tot} & PO_4	
	(Interflow)	25
3.5	Zeitlicher Verlauf von zwei Ausschnitten: Q, P, LF & P_{tot} (Interflow)	26
3.6	Messungenauigkeit von $P_{tot}\ \&\ PO_4\ \ldots\ \ldots\$	27
3.7	Zeitlicher Verlauf des gesamten Messzeitraumes: Q, P, GS, LF, T_Q , pH und	
	CDOM	29
3.8	Korrelationsmatrix: GS, Q, T _Q , LF, pH, PO ₄ G, PO ₄ Q, P _{tot} G, P _{tot} Q \ldots	31
3.9	Global Meteoric Water Line (GMWL) & Local Meteoric Water Line (LMWL)	32
3.10	Zeitlicher Verlauf des gesamten Messzeitraumes: $\delta^{18} O$	33
3.11	Boxplots: δ^{18} O & δ^{2} H & DE	34
3.12	Abflussganglinienseparation $\delta^{18}O$	35
A.1	Kalibriergerade für den pH-Wert	51
A.2	p/Q Beziehung	51

Tabellenverzeichnis

2.1	Feldmessgeräte mit Messparametern und Standort	10
3.1	Ergebnisse der Abflussganglinienseparation	36

Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
AGS		Abflussganglinienseperation
APEG		Automatisches Probenentnahmegerät
CDOM	[NTU]	Coulored Dissolved Organic Matter
	(Nephelometric Turbidity Unit)	(Trübung)
DE		Deuterium Excess
EZG		Einzugsgebiet
G		Grundwasser
GMWL		Global Meteoric Water Line
GOK		Geländeoberkante
GS	[m]	Grundwasserflurabstand
HDPE		High-density Polyethylen
i		Interflow (Zwischenabfluss)
IM		Inkrementelles Mittel
LF	[µS/cm]	elektrische Leitfähigkeit
LMWL		Local Meteoric Water Line
Р	[mm/h]	Niederschlagsrate
Pb		Bestandesniederschlag
Pf		Freilandniederschlag
PFW		Präferentielle Fließwege
Q	[l/s]	Abfluss
STD		Standard
Τ _Q	[°C]	Wassertemperatur
$C_6H_8O_6$		Ascorbinsäure

Symbol	Einheit	Beschreibung	
H_2SO_4		Schwefelsäure	
² H	δ VSMOW	Deuterium	
	(Standard Mean Ocean Water)		
Na_2MoO_4		Natriummolybdat	
NaOH		Natriumhydroxid	
$(NH_4)_2S_2O_8$		Ammoniumpersulfat	
¹⁸ O	δ VSMOW	Sauerstoff-18	
	(Standard Mean Ocean Water)		
PO_{tot}		Gesamtphosphat	
PO ₄		Ortho-Phosphat	

Zusammenfassung

In einem kleinen bewaldeten Quelleinzugsgebiet (7,1 ha & Ø 21 ° Hangneigung) im Conventwald/Schwarzwald wurden über einen Zeitraum von zwei Monaten Wasserproben aus dem Quellabfluss (Q), dem Grundwasser (G), dem Zwischenabfluss (Interflow, i) und dem Bestandes- und Freilandniederschlag (Pb & Pf) genommen. Diese wurden anschließend auf die Gehalte von Gesamtphosphat (P_{tot}) und Ortho-Phosphat (PO₄), sowie teilweise auf die stabilen Wasserisotope ¹⁸O und ²H analysiert. Es wird vermutet, dass es einen Zusammenhang zwischen unterirdischen Fließwegen - hauptsächlich präferentiellen Fließwegen (PFW) - bei Starkniederschlagsereignissen und dem Phosphoraustrag in Oberflächengewässer gibt. Zur Quantifizierung dieser Fließwege wurde eine Abflussganglinienseparation (AGS) mit Hilfe von δ ¹⁸O-Signaturen durchgeführt. Im Fokus dieser Arbeit stand die räumlich/zeitliche Verteilung des Phosphats im EZG um mögliche Herkunftsräume bestimmen zu können. Schlussendlich konnte folgendes beobachtet werden. Die P_{tot}- und PO₄-Konzentrationen nehmen von i1 über i2 über i3 zu G (mit zunehmender Bodentiefe) ab. Ein erhöhter Event-Wasseranteil im Abfluss konnte zu drei Zeitpunkten festgestellt werden. Dies lässt eine Aktivierung von PFW zu diesen Zeitpunkten vermuten. Jedoch konnte keine Konzentrationszunahme von P_{tot} und PO₄ im Quellabfluss während dieser Niederschlagsereignisse festgestellt werden. Deshalb wird angenommen, dass das Phosphat, sobald es im Boden mobilisiert wurde, schnell resorbiert wird. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die mittleren P_{tot}- und PO₄-Konzentrationen von Q höher sind als die von G. Folglich muss es einen Eintragspfad des Phosphats, zusätzlich zu G, in die Quelle geben. Ob dieses aus der Nähe der Quelle eingetragen wird konnte nicht abschließend geklärt werden.

Stichworte: Phosphortransport/-austrag, Bewaldetes Einzugsgebiet, Präferentielle Fließwege, Verweilzeit, Abflussganglinienseparation

Summary

In a forested hillslope catchment area $(7,1 \text{ ha}; \text{ slope } \emptyset 21^\circ)$ in the Conventwald/Black Forest area, water samples were taken over a period of two months. Samples were taken from spring (Q), groundwater (G), interflow (i) and additionally from field- (Pf) and stock precipitation (Pb) and subsequently analysed for total phosphate (P_{tot}), orthophosphate (PO₄) and stable water isotopes 18 O and 2 H, respectively. The initial hypothesis was the close connection between subsurface flow paths – mainly preferential flow paths (PFW) – during heavy precipitation, and the phosphate export into the surface water. To quantify these flow paths, a hydrograph separation (AGS) was conducted with the aid of ¹⁸O isotopes. This study focused on the spatial/temporal distribution of phosphate in the catchment area (EZG), to identify possible origins. Eventually the main observations were that the P_{tot} - and PO_4 concentrations diminish with increasing depth (starting from i1, over i2 to i3). A higher event water content in discharge was discoverd three times. This suggests that the PFW are activated during this times. However, there was no increase in P_{tot} - or PO_4 concentrations during these precipitation events. Therefore it is hypothesised that mobilised phosphate gets resorbed quickly. Furthermore it was shown that the average concentrations of Ptot and PO4 in the surface water (Q) was higher than in the groundwater (G), thus it was presumed that the phosphate used a different pathway into the spring water than the one via the groundwater. If this phosphate inputs are coming from the surrounding area of the spring remains unclear.

Keywords: Phosphorus export, Forested catchment, Preferential flowpaths, Residence time, Hydrograph separation

1 Einleitung

Diese Masterarbeit wurde im Rahmen des DFG-geförderten Projekts SPP 1685: Ecosystem Nutrition: Forest Strategies for Limited Phosphorus Resources und innerhalb des Teilprojektes Lateral transport of phosphorus along hillslopes and its relation with water age an der Professur für Hydrologie der Universität Freiburg durchgeführt.

1.1 Hintergrund

Phosphor ist für Organismen ein essentielles Element. Es ist Baustein von Phospholipiden, Nukleinsäuren und Energieüberträgern wie z.B. Adenosintriphosphat (ATP) (CAMPBELL & REECE, 2006; BLIEFERT, 2002). Zudem ist Calciumphosphat ein wichtiger Bestandteil von Knochen (BLIEFERT, 2002). Unter normalen Umweltbedingungen kommt Phosphor nur in einer biologisch wichtigen anorganischen Form vor, und zwar als Phosphat (CAMPBELL & REECE, 2006; BLIEFERT, 2002). Je nach pH-Wert treten verschiedene Phosphat-Anionen in wässriger Lösung auf. Diese sind von stark sauer bis stark alkalisch: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} und PO_4^{3-} (im Folgenden $PO_4/Ortho-$ Phosphat genannt) (MORTIMER & MÜLLER, 2007). PO₄ wird von Pflanzen absorbiert und für die Synthese organischer Verbindungen verwendet (CAMPBELL & REECE, 2006; BLIEFERT, 2002). Im Vergleich zu anderen wichtigen Nährstoffen gehört Phosphor zu denen, die unter den meisten Bodenbedingungen am wenigsten mobil und verfügbar für Pflanzen sind. Außerdem ist es einer der wichtigsten limitierenden Faktoren für Pflanzenwachstum (HINSINGER, 2001).

Der Phosphorkreislauf setzt sich aus einem terrestrischen und einem aquatischen Teil zusammen. Diese sind durch einen geringen Austausch (Abfluss, Auswaschung, Wind, Feuer und Tiere) miteinander verbunden (BLIEFERT, 2002; BUENDÍA *et al.*, 2010). Da es keine nennenswerten phosphorhaltigen Gase gibt, spielt der atmosphärische Transport im Zusammenhang mit dem Phosphorkreislauf kaum eine Rolle (CAMPBELL & REECE, 2006; BLIEFERT, 2002). Allerdings können durch die Atmosphäre phosphorhaltige Staubpartikel in das terrestrische System transportiert werden (BUENDÍA *et al.*, 2010). Der Phosphoreintrag in ein terrestrisches Ökosystem erfolgt über das verwit-

ternde Ausgangsgestein, welches langsam Phosphat an den Boden abgibt. Nachdem es in die Biomoleküle der Produzenten eingebaut wurde, wird es von Konsumenten in dieser organischen Form aufgenommen. Durch die phosphathaltigen Ausscheidungen von Tieren, tote organische Substanz und die Aktivität von Destruenten gelangt es wieder in remineralisierter Form zurück in den Boden (CAMPBELL & REECE, 2006; BLIE-FERT, 2002). Daher findet man Phosphat vorwiegend an der Verwitterungszone des Ausgangsgesteins sowie in der lebenden und toten Biomasse vor. Je weiter die Bodenbildung vorangeschritten ist, desto schwerer wird es für die Biosphäre neues Phosphat durch Wurzeln in die Zone der biologischen Aktivität zu überführen. Deshalb ist das Wiederverwerten des Phosphats aus der biologischen Auflage sehr wichtig für Ökosysteme, um sich weiterhin selbst mit Phosphor versorgen zu können (WALKER & SYERS, 1976). Somit zirkuliert der größte Teil des Phosphats lokal begrenzt zwischen Boden, Pflanzen und Konsumenten und dem parallel laufenden Sedimentzyklus (im aquatischen System). In diesem Zyklus wird der terrestrische Phosphor über geologische Zeiträume angereichert und wieder freigegeben (CAMPBELL & REECE, 2006). Da in der Landwirtschaft durch die Ernte die mögliche organische Biomasse dem Boden

zum recyclen entzogen wird, wird diesem Entzug mit Phosphordünger entgegengewirkt. Dieser wird allerdings auch zum Teil in die angrenzenden Oberflächengewässer ausgetragen und kann dazu führen, dass es (teils wegen Überdüngung) zu Eutrophierungen dieser Gewässer kommt (BLIEFERT, 2002).

Aufgrund dieser Problematik und im Zusammenhang mit der Tatsache, dass die wirtschaftlich nutzbaren Ressourcen von Phosphor immer geringer werden (BLIEFERT, 2002), wurden bislang mehr Untersuchungen auf landwirtschaftlich genutzten Flächen als in bewaldeten Hanggebieten durchgeführt. Eine Auflistung mehrerer Studien auf landwirtschaftlichen Nutzflächen ist in HART *et al.* (2004) zu finden.

Die hydrologischen Prozesse in einem Einzugsgebiet setzen sich aus verschiedensten Fließwegen zusammen. Um den P-Transport innerhalb des hydrologischen Systems verstehen zu können, ist es wichtig eine Abschätzung des Schwellenwertes vorzunehmen, bei dem die verschiedenen hydrologischen Fließwege aktiviert werden. Diese Fließwege werden durch verschiedene Kriterien aktiviert. Die vorhergehende Bodenfeuchte, die Topographie oder die Niederschlagsintensität bzw. -dauer können solche Kriterien sein. Es ist wichtig diese Schwellenwerte zu bestimmen, um festzustellen unter welchen Bedingungen

- unterirdische zu oberflächlichen Fließwege verschoben werden
- Matrix- oder Makroporenfluss stattfindet

• Infiltrationsüberschuss-Oberflächenabfluss statt Sättigungs-Oberflächenabfluss eintritt.

Nach HEATHWAITE & DILS (2000) sind diese Aspekte der Schlüssel für den P-Transport und bestimmen letztendlich wie viel Phosphor in das Gewässer gelangt.

Da Hänge insbesondere durch präferentielle Fließwege bei Niederschlagsereignissen dominiert werden (WILSON *et al.*, 1990), wird vermutet, dass der P-Austrag aus bewaldeten Hanggebieten dadurch bestimmt wird.

1.2 Literaturüberblick zum Stand der Forschung

Um den P-Transport innerhalb eines hydrologischen Systems nachvollziehen zu können, ist zum einen die Kenntnis über das Verhalten von Phosphor im Bodenwasser und zum anderen über die Bedingungen unter denen bestimmte Fließwege aktiviert werden, wichtig (HEATHWAITE & DILS, 2000).

Bei HEATHWAITE & DILS (2000) werden die unterirdischen Fließprozesse in zwei Hauptfließwege bei dem P-Transport unterschieden. Es wird zwischen Matrix- und Grundwasserfluss, sowie dem Makroporen (präferentielle Fließwege) - und Drainageabfluss differenziert. Beim Matrix- und Grundwasserfluss maximiert die langsame Perkolation die Wechselwirkung mit der Bodenmatrix, wohingegen beim Makroporen- und Drainageabfluss - ähnlichen wie beim Oberflächenabfluss - die Wasser-Boden Interaktion geringer ist (HEATHWAITE & DILS, 2000). Bei BACKNÄS *et al.* (2012) wird eine Unterteilung der Präferentiellen Fließwege (PFW) in Bezug auf die Dynamik des P-Transports im Boden durchgeführt. Danach wird Phosphor einerseits durch große präferentielle Porenräume (Oberflächen von Steinen) durch das Bodenprofil ausgetragen. Andererseits kann sich Phosphor in kleineren präferentiellen Porenräumen (grobe Körner und Wurzeln) akkumulieren, denn in diesen sind die Fließgeschwindigkeiten kleiner und die Sorptionswechselwirkungen höher (BACKNÄS *et al.*, 2012).

In den meisten Böden kommt anorganisches Phosphat nur in sehr geringen Konzentrationen im Bodenwasser vor, da ein großer Teil mehr oder weniger stark an Bodenmineralien gebunden ist (partikulärer Phosphor). Phosphationen können sowohl an positiv geladene Mineralien wie Fe- und Al-Oxide absorbiert werden, als auch eine Reihe von Mineralien in Verbindung mit Metallen bilden (Ca, Fe, & Al). Diese Adsorptions-/Desorptions- und Fällungs-/Lösungsgleichgewichte bestimmen die Konzentrationen von Phosphat in der Bodenlösung und dadurch die chemische Mobilität und die biologische Verfügbarkeit. Die wesentlichen Faktoren, die diese Gleichgewichte beeinflussen, sind der pH-Wert, die Konzentrationen der Anionen, welche mit den Phosphationen um Ligandaustauschreaktionen konkurieren, und die Konzentrationen der Metalle (Ca, Fe & Al), die mit Phosphationen ausgefällt werden (HINSINGER, 2001). Zudem gibt es gelöstes Phosphat (PO₄ bzw. je nach pH-Wert: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} und PO_4^{3-}) (MORTIMER & MÜLLER, 2007), welches direkt pflanzenverfügbar ist (CAMPBELL & REECE, 2006; BLIEFERT, 2002). Oberflächen- und Interflowfließwege werden überwiegend von gelösten Formen von Phosphor dominiert, wohingegen in tieferen Bodenschichten die partikulären Formen überwiegen (BACKNÄS *et al.*, 2012; HAYGARTH *et al.*, 1998).

Welche Fließwege bei einem Niederschlagsereignis aktiviert werden, hängt von verschieden Kriterien ab. Die Topographie, die vorhergehende Bodenfeuchte, die Niederschlagsintensität oder -dauer sowie die Permeabilität des Bodens und des Ausgangsgesteins beeinflussen die Fließwege stark. Die Infiltrationskapazität des Bodens - die das Verhältnis an Ausbildung und Aktivität der oberflächlichen- oder unterirdischen Fließprozesse bestimmt - wird durch die Bodenart, die Bodenmächtigkeit, die drainierbare Porosität, die Fließwege und den Feuchtigkeitsgehalt definiert (HEATHWAITE & DILS, 2000; WEILER & MCDONNELL, 2004; UCHIDA *et al.*, 2006).

Da bisher im Bezug auf P-Transport vermehrt Studien auf landwirtschaftlich genutzten Flächen und nur wenige in bewaldeten Hanggebieten durchgeführt wurden, nimmt dieses Versuchsdesign eine besondere Rolle ein. Denn es ist fragwürdig, ob man die Ergebnisse aus Studien mit landwirtschaftlich geprägten EZG auf bewaldete Hangeinzugsgebiete übertragen kann. HAYGARTH et al. (1998) konnte im Oberflächenabfluss einer Weide bis zu $232 \,\mu g/l P_{tot}$ und im Interflow bis $30 \,\mathrm{cm}$ Tiefe $152 \,\mu g/l P_{tot}$ nachweisen. Im Vergleich dazu konnte MULHOLLAND (2004) in einem bewaldeten EZG Schwankungen zwischen $0.5 \,\mu g/l$ und $5-6 \,\mu g/l$ PO₄ im Abfluss feststellen. Dass es Unterschiede des P-Transports in Bezug auf die Landnutzungsart gibt, konnten auch ELLISON & BRETT (2006) zeigen. In ihrer Studie wurden die Phosphatkonzentrationen im Abfluss von insgesamt 16 EZG verglichen. Dabei wurde zwischen bewaldeten, urban geprägten, landwirtschaftlich genutzten und gemischten EZG unterschieden. Zusätzlich wurden bei allen EZG Zeiträume mit starken Niederschlagsereignissen getrennt betrachtet. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Konzentrationen von P_{tot} in den bewaldeten Gebieten am geringsten sind ($\emptyset 30 \,\mu g/l$) und dass die Konzentrationen bei einem starken Niederschlagsereignis mit durchschnittlich $155 \,\mu g/l$ deutlich höher liegen als bei Niedrigwasserabfluss(ELLISON & BRETT, 2006). Bei SIMARD et al. (2000) wurde festgestellt, dass der P-Transport durch PFW nach starken Niederschlagsereignissen in Folge auf längere Trockenperioden besonders wichtig sein könnte. SCHNEIDER (2007) hat sich mit dem Zusammenhang der Fließwege und dem P-Transport in einem landwirtschaftlich geprägten EZG beschäftigt. Hierfür wurden Tracerversuche (Uranin & Gülle) an einem Hang durchgeführt. Er kam zu dem Schluss, dass der P-Transport begrenzt wird durch die geringe Phosphorverfügbarkeit, die zurückzuführen ist auf die hohe Sorptionskapazität der nicht phosphorgesättigten Böden.

Um zu testen, ob schnelle PFW bei einem starken Niederschlagsereignis aktiviert waren, kann man mit Hilfe der stabilen Wasserisotope ¹⁸O und ²H eine Einteilung des Wassers in Preevent (altes) und Event (junges) Wasser vornehmen. Eine AGS in einem benachbarten EZG im Conventwald wurde bei HANGEN *et al.* (2001) durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Abflussspitzen in Folge von starken Niederschlagsereignissen zu einem kleinen Teil aus direkten Abflusskomponenten bestehen und durch schnell reagierendes Grundwasser ergänzt werden. Nach BURNS (2002) gibt es viele Studien, die bestätigen, dass kleine bewaldete EZG bei starken Niederschlagsereignissen durch Preevent-Wasser dominiert werden.

Bis jetzt gibt es keine spezifischen Studien, die sich mit dem P-Austrag in einem bewaldeten Hanggebiet auseinandergesetzt haben, sowie den vermuteten Zusammenhang zwischen unterirdischen Fließwegen bei starken Niederschlagsereignissen und dem P-Austrag in Oberflächengewässer untersucht haben.

1.3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, den oben genannten Zusammenhang zwischen unterirdischen Fließwegen bei Starkniederschlagsereignissen und dem P-Austrag in Oberflächengewässer zu untersuchen. Um dies zu testen wurden die Konzentrationen von Gesamtphosphat (P_{tot})- und Ortho-Phosphat (PO_4), sowie die stabilen Wasserisotope (¹⁸O & ²H) vom Abfluss an der Quelle, des Grundwassers, des Zwischenabflusses (Interflow) und des Niederschlags beprobt. Diese Daten wurden innerhalb einer selbst durchgeführetn Messkampagne (26.02.2015 bis 20.04.2015) in einem EZG im Conventwald im Schwarzwald erhoben, analysiert und ausgewertet. Zur Quantifizierung der Fließwege wie bei HANGEN *et al.* (2001) wurde anschließend mit Hilfe der stabilen Wasserisotope eine Abflussganglinienseparation (AGS) durchgeführt.

Im Fokus dieser Arbeit stand die räumlich/zeitliche Verteilung des Phosphats im EZG, um mögliche Herkunftsräume bestimmen zu können.

Hierfür wurde folgende Hypothese aufgestellt:

Der Transport von P_{tot} und PO_4 wird wesentlich durch die gegenwärtige Verweilzeit bestimmt.

2 Material und Vorgehensweise

Die Messungen fanden in einem Einzugsgebiet (EZG) im Conventwald (Schwarzwald) statt. Hierfür wurden im Zeitraum vom 26.02.2015 bis 20.04.2015 Wasserproben aus dem Quellabfluss (Q), des Grundwassers (G), des Zwischenabflusses (im Folgenden Interflow (i) genannt), des Bestandesniederschlags (Pb) und des Freilandniederschlags (Pf) gesammelt und anschließend auf die Gesamtphosphat (P_{tot})- und Ortho-Phosphat (PO_4)- Konzentrationen, sowie die stabilen Wasserisotope ¹⁸O und ²H analysiert.

2.1 Einzugsgebiet

Das EZG "Conventwald" liegt 18 km östlich von Freiburg im Breisgau, am Westabfall des mittleren Schwarzwaldes im Übergangsbereich zwischen submontaner und montaner Höhenstufe (v. WILPERT, 2008). Es befindet sich in einer Höhenlage von 710-870 m ü. NN, hat eine mittlere Hangneigung von 21°, ist süd-süd-west exponiert und die Größe beträgt 7,1 ha (vgl. Karte 2.1). Das EZG grenzt direkt an den Bannwald Conventwald (15,4 ha) an (BUNDESAMT FÜR LANDWIRTSCHAFT UND ERNÄHRUNG, 2007). In dem Gebiet um den Bannwald Conventwald befindet sich seit 1991 eine Versuchsfläche der Forstlichen Versuchsanstalt Baden-Württemberg (FVA), auf der Stoff- und Wasserhaushalt von Waldökosystemen untersucht werden (v. WILPERT, 2008). Nach V. WILPERT (2008) ist der Conventwald durch ein atlantisch montanes Klima geprägt. Das bedeutet, dass der Niederschlag demnach relativ konstant über das Jahr verteilt ist. Die Jahresdurchschnittstemperatur beträgt 8,3 °C (1992 - 2002) und der durchschnittliche Jahresniederschlag liegt bei 1399 mm (1992 - 2002) (V. WILPERT, 2008). Das Ausgangsgestein ist ein dunkler, feinkörniger Paragneis, der überwiegend aus Plagioklas und Quarz mit variablen Biotit und Orthoklas Beimengungen besteht. Periglaziale Fließerden bilden das Ausgangssubstrat, woraus sich tiefgründige Braunerden entwickelt haben (PUHLMANN & V. WILPERT, 2009). Diese weisen überwiegend eine sandige Lehmtextur mit hohen Porositäten von 50-70 Vol $\cdot\%$ und extrem hohen gesättigte Wasserleitfähigkeiten von 0,7-1,7 cm/s auf. Die Feldkapazität ist mit 55-100 mm/m sehr gering und der Skelettanteil beträgt 30–60 % (PUHLMANN & V. WILPERT, 2009). Die Vegetation ist ein von Buchen (*Fagus sylvatica*) dominierter Mischbestand mit einzelnen Weißtannen (*Abies alba*) und Fichten (*Picea abies*) (PUHLMANN & V. WILPERT, 2009).



Abbildung 2.1: a): Lage des EZGs Conventwald im Südwesten Deutschlands (Schwarzwald);
 b): EZG und Versuchsaufbau mit: Messturm (inkl. Freilandniederschlag (Pf)-Messung), Bestandesniederschlag (Pb)-Messung, Wehr (Messung von elektrischer Leitfähigkeit (LF), pH-Wert, Abfluss (Q), Wassertemperatur (T_Q), & der Trübung (CDOM)), Interflow & GW (Grundwassermessstelle mit GS (Grundwasserflurabstand)), sowie digitalem Gelände Modell (DGM) im Hintergrund; Die Höhenlinien sind in einem Abstand von zehn Höhenmetern (schwarze Linien) angegeben.

2.2 Versuchsaufbau und Feldmethoden

In Abbildung 2.1 ist der räumliche Versuchsaufbau im EZG dargestellt. Am Gebietsauslass - unmittelbar an der Quelle - wurde ein V-Wehr installiert (vgl. Abb. 2.2 a). Das Wehr bestand aus einer Box, welche vor dem Überfall über einen definierten Fließquerschnitt verfügte. Hier wurde die Trübung als Coulored Dissolved Organic Matter (CDOM) [NTU], der pH-Wert [-], die elektrische Leitfähigkeit (LF) [μ S/cm], der Druck [mbar] und die Wassertemperatur (T_Q) [°C] in 5-minütiger Auflösung gemessen. Zusätzlich wurde an dieser Stelle ein automatisches Probenentnahmegerät (APEG) installiert (vgl. Abb. 2.2 b). Dieses füllte im Messzeitraum vom 26.02.2015 bis 13.04.2015



Abbildung 2.2: a): Foto der Messstation am V-Wehr (inkl. LF, pH, Q, CDOM und T_Q-Messgeräten in der Box) mit Loggerkasten und APEG; b): Foto eines APEG mit Steuerungselement (mit Uhr), Batterie, Pumpe und Ansaugschlauch, welcher in das Wasser im Wehr führt; aufgenommen am: 02.07.2015.

alle vier Stunden, um 0, 4, 8, 12, 16 und 20 Uhr, eine 100 ml HDPE-Flasche ab. Zwischen 13.04.2015 18:00 Uhr und 20.04.2015 12:00 Uhr wurden alle sechs Stunden (0, 6, 12 und 18 Uhr) Proben aus der Quelle entnommen.



Abbildung 2.3: Totalisator des Bestandesniederschlags im EZG mit Rinnen für die P-Sammlung

Für die Messungen des Grundwasserstandes wurde eine Drucksonde in einer Tiefe von 11 m unter der Geländeoberkante (GOK) in einem Bohrloch installiert. Des weiteren wurde eine Pumpe, welche immer um 24 Uhr in Verbindung mit einem APEG 100 ml HDPE-Flaschen abfüllte, in das Bohrloch abgelassen. Der 35 m hohe Messturm mit dem Totalisator für die Pf-Messungen befand sich wenige Meter außerhalb des EZGs. Für die Messungen des Pb wurde ein Totalisator unter einer Buche im

unteren Drittel des EZG aufgestellt (vgl. Abb. 2.3). In der Mitte des Trichters lag eine Linse, die vor Verdunstung schützte, da die Niederschlagsproben lediglich alle zwei bis drei Tage abgeholt werden konnten. Um eine gewisse Menge an Niederschlag zu



Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Interflow-Probennahme: Wasser floss über Rohre und Kippwaagen in Behälter. Nach drei Kippungen wurde es abgepumpt und über einen Sammelbehälter und einen APEG in eine Flasche abgefüllt. Es befand sich immer nur eine Probe in dem Sammelbehälter.

sammeln, wurden zwei ein Meter lange Rinnen, welche direkt in den Trichter führen, installiert. Daten über die Niederschlagsmenge (P) wurden von der FVA bezogen. Diese wurden mit Kippwaagen an drei verschiedenen Beprobungspunkten (unterm Kronendach, am Rand vom Kronendach und in einer Kronendachlücke) alle 30 min in der Nähe des Messturms aufgezeichnet. Aus diesen drei Werten wurde der Mittelwert gebildet. Der Interflow (i) wurde in drei verschiedene Tiefen gegliedert: i1 von GOK bis 20 cm, i2 von 20–150 cm und i3 von 150–320 cm. i1 entspricht der organischen Auflage. Wenn Wasser in den verschiedenen Schichten vorhanden war, floss es über drei verschiedene Rohre und je eine Kippwaage in einen Behälter. Nach einer bestimmten Anzahl an Kippungen (hier: drei Kippungen entsprechen 270 ml) wurde die Pumpe aktiviert und leitete das Wasser in einen Sammelbehälter, von wo es dann in einem APEG in eine 100 ml HDPE-Flasche abgefüllt wurde. Die Proben aus i1–i3 wurden nie gleichzeitig in den Sammelbehälter abgefüllt. Eine schematische Darstellung der Interflow-Probennahme ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

In Tabelle 2.1 sind die verschiedenen Messgeräte mit den dazugehörigen Messparametern sowie den Standorten aufgelistet. Tabelle 2.1: Verwendete Messgeräte im Feld, deren Messparameter und Standort (vgl. Abb. 2.1). Trübung (CDOM) [NTU] (Nephelometric Turbidity Unit), el. Leitfähigkeit (LF) [μS/cm], Druck [mbar], Wassertemperatur (T_Q) [°C] sowie Druck bei GW [hPa].

Messgerät und Hersteller	Messparameter und Einheit	Standort
Cyclops 7, Turner Designs	CDOM [NTU]	Wehr
CTD, Decagon Devices	LF [μ S/cm]; Druck [mbar]; T _Q [°C]	Wehr
ISFET pH-Sensor, Campell Scientific Ltd.	pH [-]	Wehr
CTD, OTT Hydromet GmbH	Druck [hPa]	GW

2.3 Labormethoden

Für die Analyse der Wasserproben kann zwischen zwei verschiedenen Methoden unterschieden werden. Einerseits die Analyse auf Ortho-Phosphat und Gesamtphosphat, andererseits auf die stabilen Wasserisotope ¹⁸O und ²H.

2.3.1 Analyse von Ortho-Phosphat und Gesamtphosphat

Man kann zwischen gelöstem Phosphat (PO_4) und partikulär gebundenem Phosphat unterscheiden. Für die Analyse von PO_4 ist vor dem Messdurchgang keine Vorbereitung nötig. Um die partikulär gebundenen Phosphate von ihren Bindungen zu lösen, wird ein Persulfat - Aufschluss vorgenommen, damit die Gesamtphosphat-Konzentration (P_{tot}) bestimmt werden kann.

Die Proben zur Ermittlung der PO_4 - und P_{tot} -Gehalte wurden von einem AutoLAB 4 von EnviroTech Instruments analysiert. Die verwendete Ausführung besitzt zwei verschiedene Detektoren für die photometrische Messung, einen für die PO_4 Messung und einen für die Bestimmung von Silikat (SiO₄). Da dieses Messgerät für den Feldeinsatz entwickelt wurde, wurde ein Autosampler konstruiert, welcher mit dem AutoLAB gekoppelt wurde um auch im Labor Messungen durchführen zu können (vgl. Abb. 2.5). Pro Messdurchgang konnten 17 Proben analysiert werden. Das AutoLAB wurde über Batch-Skripte angesprochen.

Die Ermittlung des Phosphorgehalts beruht auf der Methode von DRUMMOND & MAHER (1995). Bei dieser Methode wird der gelöste Phosphor durch die Bildung ei-



Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der PO₄- & P_{tot}-Messung mit Kombination aus Autosampler (links) und AutoLAB (rechts). Über Druckventile gelangen die Proben über einen Kolben zu den Detektoren im AutoLAB.

nes Phosphor-Antimonyl-Molibtat-Komplexes ("Phosphormolybdän-Blau") bestimmt. Zuerst reagiert das Ortho-Phosphat mit Molybdat (hier: Natriummolybdat) zu 12-Molybdatphosphorsäure (gelb gefärbter Komplex). Danach wird die 12-Molybdatphosphorsäure durch Ascorbinsäure und in Gegenwart von Antimon zu Phosphor-Antimonyl-Molibdat ("Phosphormolybdän-Blau") reduziert (DRUMMOND & MAHER, 1995). Für dieses Verfahren werden drei verschiedene Reagentien am AutoLAB benötigt. Diese sind: eine Natriummolybdat (Na₂MoO₄)-Lösung, eine Ascorbinsäure (C₆H₈O₆)-Lösung und eine Waschlösung die aus 25 % Isopropanol und 75 % entionisiertem Wasser hergestellt wurde.

Vor jedem Messvorgang werden die Probenbehälter im Autosampler (vgl. Abb. 2.5 links) mit entionisiertem Wasser befüllt und anschließend mit Hilfe der Druckventile entleert. In den Schläuchen, die zu den Druckventilen führen, herrscht geringer Überdruck. Wurde ein Ventil geöffnet, leitet der Überdruck die Probe über die Schläuche weiter. Die Druckventile werden über eine Arduino-Computing-Plattform gesteuert.

Messvorgang

Zu Beginn werden die Wasserproben in die Probenspritzen gefüllt und mit einem Deckel, der mit je einem Druckventil pro Spritze versehen ist, verschlossen. Daraufhin beginnt der Messvorgang. Der Kolben wird mit entionisiertem Wasser aus dem Kanister gespült und anschließend entleert. Der Kolben wird nochmals mit entionisiertem Wasser gefüllt, um die Schläuche zwei Mal zu spülen. Das Restwasser wird abgelassen. Dann öffnet sich das Druckventil von Probe 1 und das Probenwasser wird in den Kolben geleitet. Die Schläuche werden mit dem Probenwasser zweimal gespült und abgelassen. Es folgen drei Messdurchläufe, bei denen die Proben zwischen Kolben und Spritze durch einen Filter mit einer Porengröße von 70 μ m geleitet werden. Ein Messdurchlauf besteht aus zwei Messungen. Bei der ersten Messung wird die Absorption der Probe ohne Reagentien festgestellt (blank-Wert). Die zweite Messung erfolgt nach Zugabe der Reagentien (reaction-Wert). Durch die Zugabe dieser Reagentien wird der pH-Wert der Probe auf 0,91 herabgesetzt. Die Berechnung des Absorptionswertes erfolgt gemäß Gleichung 2.1. Der "Abfall", der bei der Analyse anfällt, wird in einen separaten Abfallkanister gesammelt. Dieser Vorgang wiederholt sich für jede Messprobe. Die gewonnen Daten werden auf einem Laptop gespeichert.

$$Absorptions wert = LOG10 \left[\frac{blank}{reaction} \right]$$
(2.1)

blank = Absorptionswert der Probe ohne Reagentien [-] reaction = Absorptionswert der Probe mit Reagentien [-]

Eichgeraden

Da das AutoLAB Werte der Absorption und nicht der Konzentration liefert, müssen die Absorptionswerte geeicht werden. Hierfür wurden bei jedem Messvorgang zwei bis drei Standards (STDs) mitgemessen, um später eine Eichgerade zu ermitteln mit der die Absorptionswerte umgerechnet werden konnten (vgl. Abb. 2.6).

PO_4

Zur Ermittlung der PO_4 -Gehalte wurden die unbehandelten und ungefilterten Wasserproben direkt in die Probenspritzen am AutoLAB überführt. Danach folgte der Messvorgang wie oben beschrieben.

$\underline{P_{tot}}$

Um den Gesamtphosphatanteil der Probe zu bestimmen wurde ein Persulfat-Aufschluss nach ESS (1992) durchgeführt. Hierfür wurden 40 ml der Probe und 2,5 ml Reagenz in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Das Reagenz besteht aus einer Schwefelsäure (H_2SO_4) -Lösung (16,6 % H_2SO_4 & 83,4 % entionisiertes H_2O) und einer Ammonium-



Abbildung 2.6: Eichgeraden von PO₄ und P_{tot} mit linearer Regressionsgleichung und r²; Konzentrationen der STDs: 0, 6,52, 13,05, 26,09 und 52,18 µg/l gegen den jeweiligen Absorptionswert.

persulfat ($(NH_4)_2S_2O_8$)-Lösung (32% (NH_4) $_2S_2O_8$ & 68% entionisiertes H₂O). Das Mischungsverhältnis ist 1:1. Danach wurden die verschlossenen Erlenmeyerkolben mit den Proben für 30 min bei 121 °C im Autoklav erhitzt, um den gesamten Phosphoranteil in der Probe in PO₄ umzuwandeln. Nach dem Autoklavieren wurden die Proben, mit Natriumhydroxid (NaOH) auf einen pH-Wert zwischen 7,0 und 8,0 neutralisiert. Auch hier erfolgte oben beschriebener Messdurchlauf.

2.3.2 Analyse der Isotope ¹⁸O und ²H

Die Wasserproben wurden in der längeren Trockenperiode (06.03. - 24.03.2015) stichprobenartig und zu Niederschlagsereignissen vermehrt auf die stabilen Wasserisotope ¹⁸O und ²H analysiert. Da die Niederschlagstotalisatoren alle zwei bis drei Tage geleert wurden, wurden diese Proben als Mischproben analysiert. Vor der Analyse mit einem Piccaro L2130-i (Cavity Ring-Down Spectroscopy) wurden alle Niederschlagsproben mit Spritzenfiltern (0,45 μ m Porengröße) gefiltert. Die G-, Q- und i-Proben wurden bei sichtbarer Verunreinigung gefiltert. Da es einfacher ist, den relativen oder absoluten Unterschied zwischen zwei Proben zu messen als ihren absoluten ¹⁸O und ²H Gehalt, misst das Spektrometer das Isotopenverhältnis in Bezug auf einen definierten Standard (DANSGAARD, 1964). Der verwendete Standard wurde nach dem *Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)* kalibriert. Die δ^{18} O und δ^{2} H Standardwerte sind als 0‰ definiert (KENDALL & MCDONNELL, 1998). Die Ergebnisse der Isotopenverhältnisse erfolgen nach der Berechnung der relativen Abweichung zum Standard (vgl. Formel 2.2) (DANSGAARD, 1964).

$$\delta_{\rm P} = \left(\frac{R_{\rm P} - R_{\rm S}}{R_{\rm S}}\right) \cdot 1000 \tag{2.2}$$

 $\delta_{\rm P} = \delta^{18} {\rm O}/\delta^2 {\rm H}\text{-Isotopenverhältnis} \ [\%]$

 $\rm R_{\rm P}=\delta^{18}O/\delta^{16}O$ bzw. $\delta^2 \rm H/\delta^1 \rm H\text{-} Isotopenverhältnis der PROBE$

 $\rm R_S = \delta^{18}O/\delta^{16}O$ bzw. $\delta^2 \rm H/\delta^1 \rm H\text{-} \rm Isotopenverhältnis des STANDARDS$

wobei die Referenzstandards

$$R = \left(\frac{{}^{18}O}{{}^{16}O}\right)_{\rm VSMOW} = (2005, 5 \pm 0, 45) \cdot 10^{-6}$$
(2.3)

(BAERTSCHI, 1976) und

$$R = \left(\frac{{}^{2}H}{{}^{1}H}\right)_{\rm VSMOW} = (155, 76 \pm 0, 05) \cdot 10^{-6}$$
(2.4)

(HAGEMANN et al., 1970) entsprechen.

Die Messgenauigkeit liegt für δ^{18} O bei +/- 0,16 ‰ und für δ^{2} H bei +/- 0,6 ‰ des Messwerts. Bis zur Analyse wurden alle Proben im Kühlschrank gelagert. Die Analyse fand im Isotopenlabor der Professur für Hydrologie der Universität Freiburg statt.

2.4 Datenaufarbeitung

Die Verwaltung der erhobenen Daten fand mit Microsoft Excel und die Datenauswertung mit R statt.

2.4.1 Ortho-Phosphat und Gesamtphosphat Messungen

Datenaufbereitung

Die Erlenmeyerkolben mit eingefüllter Probe wurden vor und nach dem Autoklavieren gewogen, um bei der Berechnung der Konzentrationen von PO_4 und P_{tot} mögliche Verdunstungsverluste im Autoklav zu berücksichtigen. Des Weiteren wurden die Zugaben

der Menge der Säure vor dem Autoklavieren und die Menge der NaOH-Lsg. beim Neutralisieren nach dem Autoklavieren in die Bestimmung der Endkonzentration von P_{tot} bzw. PO₄ miteinbezogen. Alle Messungen im AutoLAB wurden drei Mal wiederholt. Die folgenden Berechnungen wurden pro Probe mit dem Mittelwert dieser drei Werte durchgeführt. Zuerst wurden alle 0-Werte aus den Daten entfernt, da man hier davon ausgehen kann, dass es sich um einen Fehler des Messgerätes handelt. Außerdem wurde der Standardfehler des Mittelwerts (SEM) von jeder Probe berechnet (vgl. Gleichung 2.5). Entspricht der SEM mehr als 25 % des Mittelwertes, so wurde der Wert, der den SEM am meisten beeinflusst, entfernt. Blieben dann zwei Werte übrig, wurde der Mittelwert dieser für die folgenden Berechnungen verwendet. Gab es am Schluss nur noch einen Messwert, so wurden alle Messungen an der jeweiligen Probe verworfen.

$$SEM = \frac{SD}{\sqrt{n}} \tag{2.5}$$

 $\mathrm{SD}=\mathrm{Standardabweichung}$ der drei Messwerte

 $\mathbf{n}=\mathbf{A}\mathbf{n}\mathbf{z}\mathbf{a}\mathbf{h}\mathbf{l}$ der Messwiederholungen

Eichung

Die Umrechnung der Absorptions- in Konzentrationswerte wurde mit den beiden linearen Regressionsgleichungen aus Abbildung 2.6 durchgeführt. Diese sind für P_{tot} und für PO_4 :

$$P_{\text{tot-K}} = 2,89 + 1839, 21 \cdot P_{\text{tot-A}} \tag{2.6}$$

$$PO_{4-K} = 2,90 + 2170,97 \cdot PO_{4-A} \tag{2.7}$$

$$\begin{split} P_{tot-K}/PO_{4-K} &= Konzentration \ von \ P_{tot}/PO_4 \ [\mu g/l] \\ P_{tot-A}/PO_{4-A} &= Absorptionswert \ von \ P_{tot}/PO_4 \ Messung \ [-] \end{split}$$

2.4.2 Weitere Messparameter

Die Niederschlagsraten wurden von 30 min- auf Stunden-Werte aufsummiert. Alle anderen Parameter (GS, LF, CDOM, pH, Q und T_Q) wurden von 5 min- auf 30 min-Werte aggregiert.

p/Q-Beziehung

Da der Druck am Wehr in mbar gemessen wurde, folgt die Umrechnung unter der Annahme, dass ein mbar 10 mm Wassersäule [mmWS] entsprechen. Für die Umrechnung des Abflusses [l/s] wurde eine p/Q-Beziehung erstellt (vgl. Abb. A.2). Die Umrechnung erfolgt mit Gleichung 2.8.

$$Q = 0,434 - 0,0196 \cdot p + 0,0003 \cdot p^2 \tag{2.8}$$

Q = Abfluss [l/s]

 $p = gemessener Wasserdruck [mbar] \cdot 10 [mmWS]$

pH-Wert

Die Werte der pH-Messung am Wehr wurden nachträglich mit Gleichung 2.9 kalibriert (vgl. Gleichung A.1).

$$pH_{\rm K} = -3,54 + 1,21 \cdot pH_{\rm G} \tag{2.9}$$

 $pH_K = kalibrierte pH-Konzentration am Wehr [-]$ $pH_G = gemessene pH-Konzentration am Wehr [-]$

Grundwasserflurabstand

Die Berechnung des Grundwasserflurabstand (GS) erfolgte mit Gleichung 2.10 und dem Wissen, dass die Drucksonde 11 m unter GOK befestigt war und 1 kPa 10 mWS entsprechen.

$$GS = 11 - \frac{(p \cdot 0, 1)}{10} \tag{2.10}$$

GS = Grundwasserflurabstand [m]p = Druck [hPa]

Phosphatfracht

Für die Berechnung der Fracht des Phosphats wurde nachstehende Formel verwendet (vgl. Gleichung 2.11).

$$Fracht = Q \cdot C \tag{2.11}$$

$$\begin{split} & Q = Abfluss \; [l/s] \\ & C = Konzentration \; P_{tot} \; [\mu g/l] \end{split}$$

2.5 Statistik

Die statistischen Auswertungen wurde mit der Programmiersprache "R" vorgenommen.

2.5.1 Ortho-Phosphat, Gesamtphosphat und weitere Messparameter

Berechnung von Korrelationen

Für die Korrelationen wurde der Datensatz jedes Parameters mit einem *Shapiro-Wilk*-Test auf Normalverteilung getestet. Der Test hat gezeigt, dass kein Parameter einer Normalverteilung unterliegt. Deshalb wird die Rangkorrelation nach Spearman angewendet. Für jede Korrelation wird das Signifikanzniveau (p-Wert) and Spearman's rho (ρ) bestimmt. Die Umsetzung der Korrelationsmatrix erfolgte mit dem R-Package "IDPmisc" von LOCHER & RUCKSTUHL (2012).

Berechnung der Messungenauigkeit von Gesamtphosphat und Ortho-Phosphat

Um eine Messgenauigkeit der PO₄- und P_{tot}-Messungen mit dem AutoLAB angeben zu können, wurde das 25 % Quantil, der Median und das 75 % Quantil der STDs errechnet. Eine lineare Geradengleichung dieser drei Werte über alle STDs wurde erstellt. Mit Hilfe der Geradengleichungen für das 25 % Quantil, den Median und das 75 % Quantil wurden die Fehlerbalken (whiskers) für die Abflusskonzentrationen berechnet. Die Gleichungen für P_{tot} und PO₄ sind folgende:

$$P_{\text{tot-25}} = -0,70 + 1756,76 \cdot P_{\text{tot}} \tag{2.12}$$

$$P_{\text{tot-M}} = 0,12 + 2057,66 \cdot P_{\text{tot}}$$
(2.13)

$$P_{\text{tot-75}} = 0,57 + 2469, 19 \cdot P_{\text{tot}} \tag{2.14}$$

$$PO_{4-25} = -2,27 + 2268,69 \cdot PO_4 \tag{2.15}$$

$$PO_{4-M} = -2,78 \cdot 10^{-17} + 2339,91 \cdot PO_4 \tag{2.16}$$

$$PO_{4-75} = -1, 11 \cdot 10^{-16} + 3032, 56 \cdot PO_4 \tag{2.17}$$

 $P_{tot}/PO_4-25 = Konzentration von P_{tot}/PO_4$ für das 25 % Quantil [$\mu g/l$]

 $\rm P_{tot}/\rm PO_4\text{-}M$ = Konzentration von $\rm P_{tot}/\rm PO_4$ für den Median $[\mu g/l]$

 $\rm P_{tot}/\rm PO_4\text{-}75$ = Konzentration von $\rm P_{tot}/\rm PO_4$ für das 75 % Quantil $[\mu g/l]$

 $P_{tot}/PO_4 = Mittelwert der Absorptionswerte für <math>P_{tot}/PO_4$ [-]

2.5.2 Isotope ^{18}O und ^{2}H

Die Isotope von O und H gehören zu den natürlich auftretenden Isotopen der Elemente, die in großer Anzahl in der Umwelt vorkommen. Die stabilen Isotope (¹⁸O, ¹⁶O, ²H und ¹H) fungieren unter anderem als Tracer von Wasser. Der relative Masseunterschied und die physikalischen Eigenschaften zwischen den Isotopen verursachen eine Fraktionierung bei physikalischen Prozessen (Verdunstung, Kondensation und Gefrieren). Der Effekt der Isotopenfraktionierung bedeutet, dass das Isotopenverhältnis über die Zeit und den Raum variiert (CLARK & FRITZ, 1997). Dies bildet die Grundlage für die Verwendung als verweilzeitorientierter Tracer. Auf Grund der Isotopenfraktionierung wird zwischen dem Kontinental-, Höhen-, Breiten-, Jahreszeiten- und Mengeneffekt unterschieden (CLARK & FRITZ, 1997; KENDALL & MCDONNELL, 1998).

Abflussganglinienseparation

Um das Verhältnis von "altem" (Preevent) Wasser (G bzw. i) und "neuem" (Event) Wasser (P) bestimmen zu können wurde eine Abflussganglinienseparation mit δ^{18} O Werten nach PEARCE *et al.* (1986) und MCDONNELL *et al.* (1990) durchgeführt. Hierbei handelt es sich um ein Zwei-Komponenten-Modell, welches auf der Massenbilanzgleichung von Wasser und Tracerflüssen in einem EZG beruht (SKLASH & FARVOLDEN, 1979). Der Anwendung dieser Gleichungen liegen folgende Annahmen zugrunde (SKLASH & FARVOLDEN, 1979):

- 1. Der Isotopengehalt der Event-Komponente unterscheidet sich signifikant von der Preevent-Komponente.
- 2. Die Event-Komponente verfügt über einen konstanten Isotopengehalt.
- 3. Das Grundwasser (G) und das Wasser aus der ungesättigten Zone ist isotopisch gleichwertig oder der Beitrag des Wasser der ungesättigten Zone zum Abfluss ist wegen hydrogeologischer Beschränkungen vernachlässigbar.
- 4. Wasser aus dem Oberflächenspeicher steuert nur minimal zum Abflussereignis bei.

Die Event-Komponente ist als der Teil vom Abfluss definiert, der in das hydrologische System während des Niederschlagsereignisses eingebracht wird. Wohingegen die Preevent-Komponente als der Teil des Abflusses definiert ist, der bereits im EZG gespeichert ist (HOEG *et al.*, 2000). Hier wurden als Preevent-Wasser die δ^{18} O Werte des Grundwassers verwendet. Für die Event-Komponente wurden, wie bei BRODERSEN *et al.* (2000) beschrieben, die Signaturen von Pb für die Berechnung herangezogen. Die Berechnung der δ^{18} O Gehalte des Event-Wassers folgte der Methode des Inkrementellen Mittels (IM) des Niederschlags nach MCDONNELL *et al.* (1990) (vgl. Gl. 2.18) und wurde mit den Niederschlagsraten der jeweils vorhergehenden drei Tage berechnet.

$$\delta^{18}O = \frac{\sum_{i=1}^{n} Pi \cdot \delta i}{\sum_{i=1}^{n} Pi}$$
(2.18)

Pi = Niederschlagshöhe über drei Tage [mm]

 δ i $=\delta^{18} {\rm O}$ Wert bei Zeitschritt

Schließlich wurde das Verhältnis zwischen Event- und Preevent-Wasser, sowie der Abfluss des Preevent-Wassers nach PEARCE *et al.* (1986) berechnet:

$$Q_{\rm o} = \left[\frac{(C_{\rm s} - C_{\rm n})}{(C_{\rm o} - C_{\rm n})}\right] \cdot Q_{\rm s} \tag{2.19}$$

$$\begin{split} \mathbf{Q}_{\mathrm{o}} &= \mathrm{Abfluss} \ \mathrm{des} \ \mathrm{Preevent\text{-}Wassers} \ [l/s] \\ \mathbf{C}_{\mathrm{s}} &= \delta^{18} \mathrm{O} \ \mathrm{Wert} \ \mathrm{des} \ \mathrm{Abfluss} \\ \mathbf{C}_{\mathrm{n}} &= \delta^{18} \mathrm{O} \ \mathrm{Wert} \ \mathrm{des} \ \mathrm{Event\text{-}Wasser} \ (\mathrm{hier:} \ \mathrm{P}) \\ \mathbf{C}_{\mathrm{o}} &= \delta^{18} \mathrm{O} \ \mathrm{Wert} \ \mathrm{des} \ \mathrm{Preevent\text{-}Wasser} \ (\mathrm{hier:} \ \mathrm{G}) \\ \mathbf{Q}_{\mathrm{s}} &= \mathrm{Abfluss} \ [l/s] \end{split}$$

Für C_s gab es zu jedem berechneten Zeitpunkt einen δ^{18} O Wert. Die C_n Werte wurden mit dem IM (vgl. Gl. 2.18) aus Niederschlagssammelproben über zwei bis drei Tage ermittelt. Wenn zum Zeitpunkt der Berechnung keine δ^{18} O Gehalte für C_o vorlagen, wurde der vorherige Wert des G verwendet.

Zum Schluss wurde mit folgender Formel der Abfluss mit Event-Wasser Anteil berechnet (PEARCE *et al.*, 1986):

$$Q_{\rm n} = Q_{\rm s} - Q_{\rm o} \tag{2.20}$$

 $Q_n = Abfluss des Event-Wassers [l/s]$

$$Q_s = Abfluss [l/s]$$

 $Q_o = Abfluss des Preevent-Wassers [l/s]$

Global und Local Meteoric Water Line (GMWL & LMWL)

Der Berechnung der LMWL liegt die GMWL von CRAIG (1961) zugrunde. Demnach sind die Isotope des weltweiten Niederschlags korreliert, wenn δ_2 H gegen δ_{18} O aufgetragen wird. Daraus ergibt sich folgende Geradengleichung:

$$\delta^2 H = 8 \cdot \delta^{18} O + 10 \tag{2.21}$$

Wobei der Schnittpunkt mit der y-Achse als Deuterium Excess (DE) bezeichnet wird. Die LMWL entspricht dieser Geraden mit einer räumlichen Begrenzung. Anhand einer LMWL kann die Herkunft des Wasserdampfs und folgende Änderungen durch sekundäre Prozesse durch Rückverdampfung und Durchmischung nachvollzogen werden (CLARK & FRITZ, 1997). Für die Berechnung der LMWL wurden die gemessenen δ^2 H gegen δ^{18} O Niederschlagswerte aufgetragen.

3 Ergebnisse

3.1 Ortho-Phosphat und Gesamtphosphat

In Abbildung 3.1 a) ist der Niederschlag (grau) und der Abfluss (schwarz) dargestellt. In b) sind die P_{tot} (dunkelblau) und PO_4 (hellblau) -Konzentrationen abgebildet. Die Fracht (orange) von P_{tot} wurde in µg/s berechnet und ist in Plot c) veranschaulicht. Alle drei Grafiken erstrecken sich über den gesamten Messzeitraum vom 26.02.2015 16:00 Uhr bis 20.04.2015 12:00 Uhr.



Abbildung 3.1: Zeitlicher Verlauf des gesamten Messzeitraumes (26.02.2015 16:00 Uhr - 20.04.2015 12:00 Uhr); a) Abfluss (Q) [I/s] und Niederschlag (P) [mm/h], b) P_{tot} (\circ) & PO₄ [µg/l] (\circ) im Abfluss, c) berechnete Fracht von P_{tot} [µg/s] (\circ).

Die Niederschlagsrate überschreitet selten einen Wert von 2 mm/h. Außerdem tritt in der Zeit von 6. März bis 29. März 2015 kein Niederschlag auf, der das Abflussverhalten maßgeblich beeinflusst. In diesem Zeitraum sinkt der Abfluss kontinuierlich bis zu seinem Minimum von 0,20 l/s. In der Zeit ab dem 29. März bis zum 6. April 2015 steigt der Abfluss aufgrund von drei intensiven Niederschlagsereignissen in Folge (28.03. - 04.04.2015, gesamt: 62,80 mm) auf einen Abfluss von 3,97 l/s an. Daraufhin erfolgt am 10. April um 19:30 Uhr ein Abfall des Abfluss von 2,30 l/s auf 0,90 l/s.

Bei den Phosphatmessungen ist zu erkennen, dass die Messwerte von P_{tot} meist über denen von PO_4 liegen. Die Konzentrationen liegen zwischen knapp unter fünf bis knapp $35 \,\mu g/l$. Des Weiteren ist ein leicht abnehmender Trend der Konzentrationen vom Anfang der Messungen bis zum Einsetzen des Niederschlags (29.03.2015) und ein leicht steigender Trend vom Einsetzen des Niederschlags bis zum Ende des Messzeitraums zu erkennen.

Die Ergebnisse der Berechnung der Fracht spiegeln das Abflussverhalten wieder. Ist der Abfluss hoch ist auch die Fracht höher, ist der Abfluss geringer ist die Fracht niedriger. Die Werte bewegen sich in einem Bereich von fast null bis knapp $50 \,\mu\text{g/s}$. Es ist zu erkennen, dass die Fracht bei dem ersten Abflusspeak (21/s) Werte um die $30 \,\mu\text{g/s}$ erreicht und bei dem zweiten Abflusspeak (41/s, doppelt so viel wie beim ersten) Werte um die $40 \,\mu\text{g/s}$ erreicht.

Um das Rauschen der P_{tot} und PO_4 -Konzentrationen aus Abbildung 3.1 etwas zu verringern sind in Abbildung 3.2 b) diese Konzentrationen mit einem Mittelwert (moving window) über je drei Messwerte für den gesamten Messzeitraum dargestellt. Bei dieser Berechnung wurden die vier Werte über 20 μ g/l nicht mit einbezogen, damit diese vermuteten Ausreißer nicht das Ergebnis verfälschen. Im Vergleich zu Abbildung 3.1 ist deutlicher zu sehen, dass die P_{tot} -Konzentrationen fast immer über denen vom PO_4 liegen. Ebenso ist der abnehmende und zunehmende Trend wie bei Abbildung 3.1 b) beschrieben besser ersichtlich. Die Abnahme der Konzentrationen scheint bis zum Peak des Abfluss (04.04.2015) zu gehen. Nach diesem Zeitpunkt ist ein Trend in der Zunahme der Konzentrationen zu beobachten.



Abbildung 3.2: Zeitlicher Verlauf des gesamten Messzeitraumes (26.02.2015 16:00 Uhr - 20.04.2015 12:00 Uhr); a) Abfluss (Q) [I/s] und Niederschlag (P) [mm/h]; b) Mittelwert (moving window) über 3 Messwerte; P_{tot} (•) & PO₄ [μg/l] (•) im Abfluss.

Die Konzentrationen von P_{tot} (dunkelblau) und PO_4 (hellblau) sind in der nachfolgenden Abbildung 3.3 je getrennt und für die verschiedenen Interflowschichten (i1, i2 und i3), sowie das Grundwasser (G) und den Abfluss (Q) als Boxplot dargestellt. Weil die Konzentrationsbereiche bei i1 und i2 deutlich höher sind als bei i3, G und Q, wurden diese in einem getrennten Bereich dargestellt. Außerdem ist die Anzahl der Werte unter jedem Boxplot mit n=Anzahl abgebildet. Da bei i2 für PO_4 nur zwei Werte vorlagen, wurde kein Boxplot erstellt. Zu sehen ist, dass im Mittel immer die P_{tot} -Konzentrationen über denen der PO_4 -Konzentrationen liegen. Gut ersichtlich ist auch, dass die Konzentrationen von i1 über i2 über i3 zu G abnehmen. Q befindet sich im Wertebereich zwischen i3 und G. Liegen die Konzentrationen bei i3, G und Q zwischen $5 \mu g/l$ und $35 \mu g/l$, reichen sie bei i1 bis zu $500 \mu g/l$ und sind damit deutlich höher. Die Konzentrationen von i2 können Werte bis zu $200 \mu g/l$ erreichen. Außerdem fällt auf, dass die Konzentrationen von G geringfügig unter denen von Q liegen. Die Konzentrationen von G und Q weisen beide die gleiche Begrenzung der geringeren Werte auf, wohingegen die höheren Konzentrationen variieren.



Abbildung 3.3: Boxplots (25- & 75 % Quantil, Median & Ausreißer (> 1,5 x Interquantilabstand)): P_{tot} (dunkelblau) & PO₄ [µg/I] (hellbau); a): Interflowschichten 1 & 2 (i1, i2); b): i3, Grundwasser (G) & Abfluss (Q); n ist die Anzahl an Proben.

In Abbildung 3.4 sind der Abfluss (Q) [l/s], der Niederschlag (P) [mm/h] sowie die el. Leitfähigkeit (LF) [μ S/cm] dargestellt (a). In den Grafiken 3.4 b & c sind für die Interflowschicht 1 (i1) und die Interflowschicht 2 (i2) jeweils die analysierten P_{tot} und PO₄-Werte [μ g/l] dargestellt. Die Konzentrationen von P_{tot} & PO₄ sind bei i1 deutlich höher als die bei i2 und weisen jeweils eine hohe Variabilität auf. Grün hinterlegt sind die beiden Zeiträume (1 & 2), bei denen vermehrt Interflowproben gesammelt werden konnten. Diese beiden Ausschnitte sind in Abbildung 3.5 getrennt voneinander dargestellt. Allerdings wurden die meisten dieser Proben nur auf P_{tot} analysiert, daher sind in folgenden Grafiken nur diese für i1 und i2 abgebildet.



Abbildung 3.4: Zeitlicher Verlauf des gesamten Messzeitraumes (26.02.2015 16:00 Uhr - 20.04.2015 12:00 Uhr); a) Abfluss (Q) [I/s] (schwarz), Niederschlag (P) [mm/h] (grau) & el. Leitfähigkeit (LF) [μS/cm] (orange); b) P_{tot} (o) & PO₄ [μg/l] (o) Interflowschicht 1 (i1); c) P_{tot} (o) & PO₄ [μg/l] (o) Interflowschicht 2 (i2); Ausschnitt 1 & 2 (grün).



Abbildung 3.5: Zeitlicher Verlauf von zwei Ausschnitten; a): Zeitraum von 01.04.2015 08:00 - 03.04.2015 08:00 Uhr; b): Zeitraum von 17.04.2015 schwarzen Pfeil gekennzeichnet. 02:00 - 18.04.2015 16:00 Uhr; je Oben: Abfluss (Q) [l/s] & Niederschlag (P) [mm/h] und el. Leitfähigkeit (LF) [μS/cm], Mitte: P_{tot} (ο) [μg/l] in Interflowschicht 1 (i1), Unten: P_{tot} (ο) [μg/l] Interflowschicht 2 (i2); die Konzentrationsabnahmen sind je mit einem

In Abbildung 3.5 a) ist der Zeitraum von 01.04.2015 08:00 - 03.04.2015 08:00 Uhr (vgl. Abb. 3.4 a, 1) und in b) der Ausschnitt von 17.04.2015 02:00 - 18.04.2015 16:00 Uhr (vgl. Abb. 3.4 a, 2) dargestellt. In beiden Abbildungen ist zu sehen, dass die LF im Abfluss abnimmt und der Abfluss zunimmt. In beiden Zeiträumen ist Niederschlag gefallen. Im ersten Zeitausschnitt (a) kann man sehen, dass die P_{tot} -Konzentrationen zweimal in Folge bei i1 sinken. Zwischen diesen beiden Abnahmen hat es für kurze Zeit aufgehört zu regnen. Im zweiten Zeitraum (b) ist sowohl bei i1 als bei i2 eine deutliche kontinuierliche Abnahme der P_{tot} -Konzentrationen nach einsetzen des Niederschlages zu sehen. Die P_{tot} -Konzentrationen bei a) und i2 sind vernachlässigbar, da es zu wenig Proben sind. Des Weiteren liegen die Konzentrationen bei i1 deutlich über denen von i2.

3.2 Messungenauigkeit Gesamtphosphat und Ortho-Phosphat

Eine grafische Darstellung der Messungenauigkeit der P_{tot} (a) & PO_4 (b) Messungen des Abflusses ist in Abbildung 3.6 dargestellt.



Abbildung 3.6: Messungenauigkeit von a) P_{tot} & b) PO₄ [μg/l] mit Median (Punkt), 25 % & 75 % Quantil (Whiskers) der Abflusskonzentrationen über den Messzeitraum (vgl. Kapitel 2.5.1, Berechnung der Messungenauigkeit).

Zu sehen sind der berechnete Median, sowie das 25% & 75% Quantil für die Messwerte vom Abfluss über den gesamten Messzeitraum. Es ist zu erkennen, dass bei geringeren Konzentrationen das 25% & 75% Quantil näher an dem Median liegt als bei höheren Werten. Außerdem befindet sich der Interquartilabstand bei den geringsten Messwerten bei $3\mu g/l$ und bei den höchsten bei $10\mu g/l P_{tot}$. Des Weiteren ist zu beachten, dass es sich um einen Interquartilabstand von 50% handelt. Diese Darstellungsform ist übersichtlicher.

3.3 Messungen am Wehr

In Abbildung 3.7 sind in a) der Abfluss (Q) [l/s] und der Niederschlag (P) [mm/h], in b) der Grundwasserflurabstand (GS) [m] und in c) - f) die Messparameter dargestellt, die am Wehr gemessen wurden. Dies sind die el. Leitfähigkeit (LF) [μ S/cm], die Wassertemperatur (T_Q) [°C], der pH-Wert und die Trübung (CDOM) [NTU]. Alle Grafiken erstrecken sich über den gesamten Messzeitraum vom 26.02.2015 16:00 Uhr bis 20.04.2015 12:00 Uhr. Ausnahmen sind der Grundwasserflurabstand und die Trübung, welche erst ab 06.03.2015 00:00 Uhr bzw. 19.03.2015 00:00 Uhr abgebildet sind. Der Abfluss und der Niederschlag verhalten sich wie bei Abbildung 3.1 beschrieben.

Der GS befindet sich in einem Wertebereich zwischen 5 und 7,8 m unter der Geländeoberkante (GOK). Es ist auffällig, dass er nie über 5 m ansteigt. Deutlich zu sehen sind die Absenkungen im GS an jedem Tag um 24 Uhr. Zu dieser Zeit wurden die Grundwasserproben aus dem Bohrloch gepumpt. Des Weiteren kann beobachtet werden, dass der GS leicht verzögert (im Vergleich zu Q) reagiert. Dies ist sowohl beim langsamen Auslaufen des Grundwasserspeichers während der längeren Trockenperiode als auch bei dem nachfolgenden Niederschlagsereignis und dem einhergehenden Anstieg zu sehen.

Die LF variiert in einem Bereich zwischen 50 und $80 \,\mu\text{S/cm}$. Hier lässt sich ein negativer Zusammenhang zwischen LF und Q erkennen. Steigt Q an, sinkt die LF und vice versa. Zwei rapide Abfälle der LF sind bei dem Niederschlagsereignis nach der längeren Trockenperiode (ab 30.03.2015) und am 3. März 2015 zu beobachten. Danach folgt ein kleinerer Abfall am 5. April 2015.

Die Wassertemperatur schwankt zwischen 7,5 und 8,3 °C. Diese nimmt ab dem 03.03.2015 bis 03.04.2015 ab und steigt danach wieder an.

Der pH-Wert unterliegt Schwankungen im Bereich von 5,5 bis 9,1 über den gesamten Messzeitraum gesehen. An den meisten Tagen ist ein deutlicher Tagesgang zu beobachten. Hier können die Differenzen der Werte bis zu 2,5 betragen. Ist der Tagesgang nicht so ausgeprägt, ist meist Niederschlag gefallen. Allgemein kann noch beobachtet werden, dass der pH-Wert im Mittel bis zu dem Niederschlagsereignis nach der längeren Trockenperiode steigt und danach leicht abfällt.

Die Trübung wurde in NTU (Nephelometric Turbidity Unit) erfasst. Hierbei spielt der Wertebereich eine untergeordnete Rolle, da hier nicht die absoluten sondern relative Werte wiedergegeben werden. Klar zu erkennen sind fünf Peaks, bei denen die Trübung im Abfluss deutlich erhöht ist. Diese fünf Peaks treten immer während und nach Niederschlagsereignissen auf.



Abbildung 3.7: Zeitlicher Verlauf des gesamten Messzeitraumes (26.02.2015 16:00 Uhr - 20.04.2015 12:00 Uhr): a) Abfluss (Q) [l/s] & Niederschlag (P) [mm/h], b) Grundwasserflurabstand (GS) [m], c) el. Leitfähigkeit (LF) [μS/cm], d) Wassertemperatur (T_Q) [°C], e) pH und f) Trübung (CDOM) [NTU] (Nephelometric Turbidity Unit).

3.4 Korrelationen

Um mögliche Zusammenhänge zwischen den Parametern aus Abbildung 3.7 und den P_{tot} und PO₄ Konzentrationen zu verdeutlichen, wurde eine Korrelationsmatrix mit der Berechnung des Korrelationskoeffizienten (ρ) nach Spearman erstellt (vgl. Abb. 3.8). Im oberen Teil der Grafik befinden sich jeweils die Plots der einzelnen Parameter gegeneinander aufgetragen. Die Angabe über eine zunehmende Dichte der Wertepaare erfolgt über Farben (türkis, grün, gelb, orange, rot, lila). In der Diagonalen ist die Werteverteilung der einzelnen Parameter als Histogramm dargestellt. Spearmans Rankorrelationskoeffizient (ρ) sowie das Signifikanzniveau (p-Wert) sind mit Sternen im unteren Teil der Grafik abgebildet. Bei den Signifikanzniveaus wurde folgende Unterteilung der p-Werte vorgenommen: *** < 0,001 ** = 0,001-0,01 * = 0,01-0,05. Ist kein Stern abgebildet, liegt das Signifikanzniveau außerhalb des zulässigen Wertebereiches. Da es nur sehr wenige Interflow Messungen gibt, wurden diese Werte bei der Korrelationsmatrix ausgeschlossen. Außerdem ist in der untenstehenden Grafik die Trübung und der Niederschlag nicht mit abgebildet. Von oben nach unten folgen die Parameter: der Grundwasserflurabstand (GS) [m], der Abfluss (Q) [l/s], die Wassertemperatur (T_Q) [°C], die el. Leitfähigkeit (LF) [µS/cm], der pH-Wert, sowie die Konzentrationen von $PO_4G [\mu g/l], PO_4Q [\mu g/l], P_{tot}G [\mu g/l], P_{tot}Q [\mu g/l] (G=Grundwasser \& Q=Abfluss).$ Der deutlichste Zusammenhang ergibt sich zwischen Q und LF, mit einem ρ von -0,94 und einer sehr starken signifikanten (***) negativen Korrelation. Außerdem ist eine deutliche Korrelation zwischen GS und Q ($\rho = -0.75$) zu sehen. Wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist, sinkt der Grundwasserspiegel (der GS steigt) während der Abfluss ebenfalls sinkt. Des Weiteren korreliert der GS mit T_Q negativ mit einem ρ von -0,72 und mit der LF positiv mit einem ρ von 0,74. Alle drei beschriebenen Korrelationen sind höchstsignifikant (***). Ein weiterer hochsignifikanter (***) Zusammenhang mit $\rho = -0.66$ besteht zwischen den beiden Parametern pH und PO₄Q. Die Parameter T_O und $P_{tot}G$ korrelieren mit einem ρ von 0,51 signifikant (**). Zudem ist die Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten von $\rho = 0.49$ zwischen PO₄Q und P_{tot}Q ebenfalls höchstsignifikant (***).





3.5 Isotope

Die Global Meteoric Water Line (GMWL) nach CRAIG (1961) und die Local Meteoric Water Line (LMWL) sowie alle gemessenen Isotopenverhältnisse sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Hierbei werden die δ^{18} O-Werte [‰] gegen die δ^{2} H-Werte [‰] aufgetragen.



Abbildung 3.9: $\delta^2 H$ [‰] gegen $\delta^{18}O$ [‰]; Global Meteoric Water Line (GMWL) nach CRAIG (1961) (schwarz): $\delta^2 H = 8 \cdot \delta^{18}O + 10$ ‰ & Local Meteoric Water Line (LMWL) (türkis): $\delta^2 H = 8, 5 \cdot \delta^{18}O + 15,8$ ‰; Isotopenwerte: Grundwasser ($\bigtriangledown G$), Interflowschicht 1 (\diamond i1), Interflowschicht 2 (\ast i2), Interflowschicht 3 (\diamond i3), Bestandesniederschlag ($\blacktriangle Pb$), Freilandniederschlag ($\blacksquare Pf$), Abfluss ($\bullet Q$).

Die Geradengleichung der GMWL (schwarz) ist $\delta^2 H = 8 \cdot \delta^{18}O + 10$ (CRAIG, 1961) und die der LMWL (türkis) ist $\delta^2 H = 8, 5 \cdot \delta^{18}O + 15, 8$. Außerdem ist ersichtlich, dass die Isotopenverhältnisse von Pb und Pf über die ganze Spannbreite der Grafik (-15,38 – -3,82 ‰) reichen, wohingegen die Werte von G und Q alle in dem selben Wertebereich (in der Mitte der Spannbreite) liegen. Die Werte von i1 befinden sich in der Nähe der Niederschlagssignale. Die des Niederschlags (Pb & Pf) variieren viel stärker als die von G und Q. Zudem ist zu sehen, dass sich die Isotopensignale von Pb und Pf unterscheiden und die meisten Signaturen über der GMWL liegen.



Abbildung 3.10: Zeitlicher Verlauf des gesamten Messzeitraumes (26.02.2015 16:00 Uhr - 20.04.2015 12:00 Uhr) δ¹⁸O [‰]; Isotopenwerte: Grundwasser (⊽G), Interflowschicht 1 (◇i1), Interflowschicht 2 (*i2), Interflowschicht 3 (◆i3), Bestandesniederschlag (▲Pb), Freilandniederschlag (■Pf), Abfluss (•Q).

Der zeitliche Verlauf der δ^{18} O [‰] Werte ist in Abbildung 3.10 über den gesamten Messzeitraum aufgetragen. Auffällig ist, dass sich die δ^{18} O Isotopensignaturen von Q immer auf einem ähnlichen Level befinden (zwischen -9.5 und -10,2‰). Die Werte von G sind zwischen -9.6 und -9,8‰ und liegen somit bei ähnlichen Werten wie die von Q. Die Werte von i1 befinden sich meist bei denen vom Niederschlag.



Abbildung 3.11: Boxplots (25- & 75 % Quantil, Median & Ausreißer (> 1,5 × Interquantilabstand)); a): δ¹⁸O b): Deuterium Excess (DE); je für Abfluss (Q), Grundwasser (G), Interflowschichten 2 & 1 (i2, i1), Bestandesniederschlag (Pb) & Freilandniederschlag (Pf); n ist die Anzahl an Proben.

Zur Übersicht sind der Deuterium Excess (DE) (Abb. 3.11 a) und die Isotopenanteile von δ^{18} O (Abb. 3.11 b) für den Abfluss (Q), das Grundwasser (G), die Interflowschichten 1 & 2 (i1 & i2), sowie den Bestandes- und Freilandniederschlag (Pb & Pf) als Boxplot dargestellt. Die Anzahl der Werte ist unter jedem Boxplot mit n=Anzahl abgebildet. Da bei i3 nur ein Wert vorlag, konnte hierfür kein Boxplot erstellt werden.

Der Wertebereich des DE (a) liegt zwischen 7 und 19. Die Variabilität nimmt von Q, G und i2 zu i1, Pb und Pf zu. Zudem ist der Wertebereich von Q und G, sowie von Pb und Pf sehr ähnlich. Darüber hinaus befinden sich die Mediane von Q, G und i1 auf einem ähnlichen Niveau und nehmen über i2, Pf und Pb ab. Der Wertebereich ist bei i1 größer.

Bei den Boxplots von δ^{18} O (b) ist in Abbildung 3.10 zu erkennen, dass die Variabilität der Werte von Q und G über i2, i1, zu Pb und Pf zunimmt. Außerdem befinden sich die Verhältnisse von Q und G in ähnlichen Bereichen. Im Vergleich zu Q und G sind die Isotopenverhältnisse beim Median von i2 und i1 positiver (schwerer). Die von Pb und Pf eher negativer (leichter). Pb und Pf weisen beide ähnliche Wertebereiche auf. Des Weiteren befinden sich alle δ^{18} O Werte zwischen -4 und -15‰.

3.6 Abflussganglinienseparation

Im Folgenden ist das Ergebnis der Berechnung der Abflussganglinienseparation (vgl. Kapitel 2.5.2 Abflussganglinienseparation & Tab. 3.1) grafisch dargestellt (vgl. Abb. 3.12). Abgebildet ist der Niederschlag (P) [mm/h] (grau), sowie der Abfluss (Q) [l/s] (schwarz) und die Berechnung des Preevent-Wasser-Anteils mit 44 Punkten (•) [l/s].



Abbildung 3.12: Abflussganglinienseparation mit δ¹⁸O Werten [‰] für gesamten Messzeitraum (26.02.2015 16:00 Uhr - 20.04.2015 12:00 Uhr); Niederschlag (P) [mm/h], Abfluss (Q) [l/s] & Preevent/Event Wasser Grenze (•) berechnet mit dem Incremental Mean (IM) von McDONNELL et al. (1990) über drei Tage (vgl. Kapitel 2.5.2, Abflussganglinienseparation); Bei Punkten wurden Berechnung mit Isotopenwerten durchgeführt; dazwischen nicht.

Deutlich zu sehen ist, dass nach dieser Berechnung an zwei Stellen ein Anteil an Event-Wasser im Abfluss vorhanden sein muss. Vom 30.03.15 04:00 - 02.04.15 00:00 Uhr schwanken die Werte laut Berechnung zwischen 50 und 88 % und am 05.04.15 00:00 Uhr beträgt der Preevent-Anteil 72 % (vgl. Tab. 3.1). Der Preevent-Anteil liegt bei 14 Punkten über 100 %. Die Ergebnisse der Berechnung aus Kapitel 2.5.2 Abflussganglinienseparation sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Berechnet wurde der Preevent-Anteil zu den angegebenen Datums- und Uhrzeiten. Hierfür lagen immer gemessene Isotopenverhältnisse des Abflusses vor. Außerdem ist in dieser Tabelle der Abfluss (Q) [l/s], sowie der Preevent-Anteil in Prozent und in l/s angegeben. Werte des Preevent-Anteils, die nach der Berechnung bei über 100 % liegen, wurden orange markiert.

Datum & Uhrzeit	Q [l/s]	Preevent-Anteil [%]	Preevent-Anteil [l/s]
27.02.15 00:00	$1,\!47$	102	1,50
$28.02.15\ 00:00$	$1,\!28$	100	$1,\!27$
$01.03.15 \ 00:00$	$1,\!41$	101	$1,\!43$
$02.03.15 \ 00:00$	$1,\!68$	99	$1,\!67$
$03.03.15 \ 00:00$	$2,\!00$	104	2,08
$04.03.15 \ 00:00$	$1,\!91$	111	$2,\!12$
$05.03.15 \ 00:00$	$1,\!59$	97	1,55
$06.03.15 \ 00:00$	$1,\!35$	99	1,34
$07.03.15 \ 00:00$	$1,\!17$	102	$1,\!19$
$08.03.15 \ 00:00$	$1,\!03$	100	1,03
$09.03.15 \ 00:00$	0,94	100	0,94
$12.03.15\ 00:00$	$0,\!63$	100	0,63
$15.03.15\ 00:00$	$0,\!49$	100	$0,\!49$
$18.03.15\ 00:00$	$0,\!39$	100	$0,\!39$
$21.03.15\ 00:00$	0,32	100	0,32
$24.03.15\ 00:00$	$0,\!28$	101	$0,\!28$
$27.03.15\ 00:00$	$0,\!23$	94	0,22
29.03.15 20:00	$0,\!24$	93	$0,\!23$
$30.03.15\ 00:00$	0,31	88	$0,\!27$
30.03.15 04:00	$0,\!36$	76	$0,\!28$
$30.03.15\ 08:00$	$0,\!55$	63	$0,\!35$
30.03.15 12:00	$0,\!57$	73	$0,\!42$
$31.03.15\ 12:00$	$0,\!60$	88	$0,\!52$
01.04.15 04:00	$0,\!60$	88	$0,\!53$
$02.04.15 \ 00:00$	0,76	50	$0,\!38$
02.04.15 12:00	$0,\!84$	107	$0,\!90$
$03.04.15 \ 00:00$	1,51	113	1,71
$03.04.15\ 12:00$	$1,\!93$	108	2,09
$04.04.15 \ 00:00$	$2,\!35$	106	$2,\!49$
$04.04.15\ 12:00$	$2,\!62$	111	$2,\!90$
$05.04.15 \ 00:00$	$3,\!21$	72	2,31
$05.04.15\ 12:00$	3,77	88	3,33
$05.04.15\ 20:00$	$3,\!90$	97	3,77
$06.04.15 \ 00:00$	$3,\!97$	96	3,82
$06.04.15\ 12:00$	$3,\!94$	97	3,84
$07.04.15 \ 00:00$	$3,\!78$	97	$3,\!65$
$08.04.15 \ 00:00$	$3,\!38$	96	3,26
$09.04.15 \ 00:00$	$3,\!19$	98	3,11
$10.04.15\ 00:00$	$3,\!00$	96	$2,\!89$
$12.04.15\ 00:00$	0,73	101	0,74
$13.04.15\ 00:00$	$0,\!63$	90	$0,\!57$
$16.04.15\ 00:00$	$0,\!47$	100	$0,\!47$
$17.04.15\ 12:00$	$0,\!45$	104	$0,\!47$
$18.04.15\ 00:00$	$0,\!55$	103	$0,\!57$

Tabelle 3.1: Ergebnisse der Abflussganglinienseparation; Abfluss (Q) [I/s], Preevent-Anteil [%]& [I/s] zu jedem Zeitpunkt

4 Diskussion

4.1 Unsicherheitsanalyse

Durch die Probennahme, sowie die verschiedenen Analysemethoden ergeben sich verschiedene Unsicherheitsfaktoren.

Fehlerquellen bei P_{tot} und PO₄-Messungen

Eine mögliche Unsicherheit bei dem Messdurchlauf von PO_4 ist die Porengröße (70 μ m) des eingebauten Filters (vgl. Abb. 2.5). Eventuell können manche Partikel (z.B. Eisenoxide an denen PO_4 -Ionen absorbiert sind) durch den Filter gelangen. Wegen der Ansäuerung in dem AutoLAB (Prozess dauert ca. 90 s) auf einen pH von 0,91 können eventuell PO_4 -Ionen aus den Eisenoxid-Verbindungen gelöst werden und die Messergebnisse verfälschen und zu höheren Konzentrationen führen. Außerdem verbleiben aufgrund der Spritzenform ca. 0,8 ml des Spülwassers zurück. Dies führt möglicherweise zu einer Verfälschung der Probe.

Messungenauigkeit der P_{tot} und PO₄-Messungen

Die Messungenauigkeit stellt vermutlich den größten Unsicherheitsfaktor dar. Sie ist in Abbildung 3.6 mit der Berechnung des 25 & 75 % Quantil, sowie dem Median dargestellt. Da der Interquartilabstand bei kleineren Werten ($P_{tot} \& PO_4$) geringer ist als bei großen Werten, kann daraus geschlossen werden, dass die Ungenauigkeit der Messwerte mit höheren Konzentrationen zunimmt. Dies ist auch bei den Eichgeraden (vgl. Abb. 2.6) zu sehen. Hier nimmt die Streuung der STDs mit zunehmenden Konzentrationen zu. Außerdem sind die Bereiche der Interquartilabstände - mit min. $3 \mu g/l \& max$. $10 \mu g/l$ bei P_{tot} - im Vergleich zu dem eigentlichen Messbereich (meist zwischen $5 \mu g/l$ & $20 \mu g/l$) relativ groß. Somit sollte bei der Interpretation absoluter Werte vorsichtig vorgegangen werden. Um Unterscheidungen zwischen verschiedenen Messorten vorzunehmen oder um relative Werte zu betrachten, scheinen sich die Ergebnisse jedoch gut zu eignen.

Konzentrationen von P_{tot} und PO_4

Normalerweise sollten die Konzentrationen von P_{tot} im Vergleich zu PO_4 höher oder mindestens gleich hoch sein. Dies ist nicht immer der Fall und in Abbildung 3.1 b) und 3.2 b) ist deutlich zu sehen, dass manchmal die Konzentrationen von PO_4 über denen von P_{tot} liegt. Es wird vermutet, dass dies auf den oben beschriebene Messfehler zurück geführt werden kann.

Abfluss

Der Abfall im Abfluss am 10. April um 19:30 (von 2,31/s auf 0,91/s) kann nicht durch natürliche Prozesse erklärt werden (vgl. Abb. 3.1 a). Eine mögliche Ursache könnte eine temporäre Verunreinigung an der Sonde sein. Dies kann jedoch nur vermutet werden. Eine Kalibrierung von Q mit LF lieferte keine weiterführenden Ergebnisse.

Grundwasserflurabstand

Beim GS ist es auffällig und unwahrscheinlich, dass der GS nie unter 5 m sinkt (vgl. Abb. 3.7 b). Diese Tatsache ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine falsch installierte Drucksonde, die maximal 5 mWS messen kann, zurückzuführen.

pH-Wert

Der Wertebereich des pH-Wert schwankt über den gesamten Messzeitraum zwischen 5,5 und 9,1 und an den meisten Tagen ist ein ausgeprägter Tagesgang zu erkennen (vgl. Abb. 3.7 e). Dies lässt den Schluss auf schlecht abgepuffertes Wasser zu. Die hohen pH-Werte treten tagsüber auf und könnten durch starke CO_2 Absorbtion der Pflanzen zu erklären sein, auch wenn pH-Werte von 9 generell eher unrealistisch sind. Andererseits treten diese Schwankungen oftmals an Tagen mit Niederschlägen und demnach mit Bewölkung nicht auf. Eventuell ist der niedrigere pH-Wert zu diesen Zeiten durch die geringere Aktivität der Pflanzen (Photosynthese) bei Bewölkung und somit mehr CO_2 im Quellwasser, zu erklären. Um den möglichen Zusammenhang des pH-Werts mit der Bewölkung zu testen, könnten Strahlungsdaten herangezogen werden.

Trübung

Bei der Messung der Trübung (CDOM) ist zu beachten, dass die Ergebnisse nicht die absoluten sondern relativen Werte wiedergeben. Damit das Messprinzip der CDOM-Sonde einwandfrei funktionieren kann, müsste diese mehr Raum als in der Wehr-Box möglich zur Verfügung haben. Für die Interpretation von Trends können die Ergebnisse jedoch herangezogen werden.

Local Meteoric Water Line

Die Global Meteoric Water Line (GMWL) wird durch eine Gerade aller atmosphärischen Wässer weltweit gebildet. Die LMWL entspricht dieser Geraden mit einer räumlichen Begrenzung. Anhand einer LMWL kann die Herkunft des Wasserdampfs und folgende Änderungen durch sekundäre Prozesse durch Rückverdampfung und Durchmischung nachvollzogen werden (CLARK & FRITZ, 1997). Die LMWL konnte lediglich auf Basis der Niederschläge des gesamten Messzeitraums (zwei Monate) berechnet werden (vgl. Abb. 3.9). Dadurch unterscheidet sich die Steigung der LMWL um 0,5 im Vergleich zur GMWL und der y-Achsenabschnitt liegt bei der LMWL um 5,8 höher als bei der GMWL. Um die saisonalen Effekte berücksichtigen zu können wären die Isotopendaten von mindestens einem Jahr nötig um eine korrekte LMWL zu erstellen (CLARK & FRITZ, 1997).

Abflussganglinienseparation

Bei der Auswertung der AGS fällt auf, dass der berechnete Anteil von Preevent-Wasser im Abfluss manchmal größer ist als der gemessene Abfluss selbst (vgl. Abb. 3.12). Warum der Preevent-Anteil bei 14 Berechnungspunkten über 100 % des Gesamtabflusses liegt, kann nur vermutet werden (vgl. Tab. 3.1, orange markiert). Dies könnte an den verwendeten δ^{18} O-Signaturen des Niederschlags liegen, welcher nur als Mischprobe von zwei bis drei Tagen vorlag. Dadurch konnte das Isotopensignal (z.B. durch Verdunstungseffekte) verzerrt worden sein. Außerdem könnte es sein, dass die unterschiedlichen Isotopensignale aus verschiedenen Niederschlagsereignissen dadurch vermischt wurden. Zudem ist die zeitliche Auflösung der Proben mit vier Stunden eventuell zu gering. Dadurch ist es möglich, dass ein eventuell höherer Event-Wasseranteil nicht erfasst werden konnte.

4.2 Elektrische Leitfähigkeit

Anhand der LF können mögliche Rückschlüsse auf die Verweilzeit bzw. Kontaktzeit des Wassers im Boden und/oder Gestein gezogen werden. Nach LEIBUNDGUT & SEIBERT (2011) ist die LF ein einfach zu messender Parameter, welcher die Gesamtmenge der gelösten Ionen darstellt. Da das Niederschlagswasser keinen Kontakt mit Mineralien aus dem Boden und Gestein hat, kann von einer sehr geringen LF ausgegangen werden. Für diese Arbeit wurde die LF des Quellabflusses gemessen (vgl. Abb. 3.7 c). Abbildung 3.7 a) & c) zeigen, dass sich Q und LF entgegengesetzt verhalten. Deshalb ist der Korrelationskoeffizient (ρ) negativ (vgl. Abb. 3.8). Ein ρ von -0,94 spricht für einen nahezu negativen linearen Zusammenhang zwischen Q und LF. Die gleichbleibende Zunahme der LF während der dreiwöchigen Trockenperiode deutet auf konstant langsame Lösungsprozesse der Mineralien im Wasser hin. Somit liegen am Ende dieser Trockenperiode - vor Einsetzen des Niederschlags - hohe LF-Werte vor. Diese Werte lassen vermuten, dass das Wasser längere Zeit mit Mineralien in Kontakt war. Des Weiteren sind, wie in Kapitel 3.3 aufgezeigt, drei Abfälle der LF zu sehen. Durch diesen sichtbaren Verdünnungseffekt in Kombination mit dem Niederschlag kann vermutet werden, dass es zu einem Eintrag von jungem Wasser (geringen Verweilzeiten & geringer LF) gekommen ist. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass Wasser durch PFW oder oberflächennahes Wasser aus der Umgebung der Quelle eingetragen wurde.

4.3 Trübung

Die Trübung ist ein weiterer Faktor, der Schlüsse auf den Herkunftsraum des Wassers zulässt. Sie ist ein starkes Indiz dafür, dass Partikel mobilisiert werden. Die Auswertung der Messung im EZG des Conventwalds haben fünf ausgeprägte Peaks des CDOM in Abhängigkeit von Niederschlagsereignissen gezeigt (vgl. Abb. 3.7 a & f). Für die Mobilisation der Partikel zu diesen Zeitpunkten könnten zwei Optionen (eventuell auch deren Kombination) in Betracht gezogen werden:

1. Partikel kommen von der Bodenoberfläche

Durch den Niederschlag werden Partikel an der Bodenoberfläche mobilisiert und durch geringmächtige Bodenschichten (PFW) oder quellnahen Oberflächenabfluss, in die Quelle transportiert.

2. Partikel kommen aus dem Boden

Der Wasserspiegel im Boden steigt durch den Niederschlag an und kommt mit einer Bodenschicht in Berührung, die zuvor ungesättigt war. In der ungesättigten Zone können durch biotische und abiotische Zersetzungsprozesse Partikel entstehen, welche anschließend durch einen ansteigenden Wasserspiegel ausgewaschen werden können.

4.4 Stabile Isotope $^{18}\mbox{O}$ und $^{2}\mbox{H}$

Mit den δ^{18} O-Werten wurde eine AGS durchgeführt, um durch die Einteilung des Abflusses in Preevent- (altes) und Event- (neues) Wasser Schlüsse auf die Herkunft und den Transportweg des Wassers ziehen zu können. Die Ergebnisse der AGS (zwei-Komponenten-Modell) sind in Abbildung 3.12 und Tabelle 3.1 zu finden. Nach dieser Berechnung gibt es drei Zeitpunkte, an denen sich vermehrt (> 30%) Event-Wasser im Abfluss befindet. Diese sind der 30. März, der 2. April und der 4. April 2015. In etwa zu diesen Zeitpunkten sinkt auch die LF (vgl. Abb. 3.7 c) & Kapitel 4.2). Es kann nur vermutet werden, ob der Event-Wasseranteil durch PFW oder oberflächlich eingetragen wird. Während der restlichen Zeitpunkte befindet sich der Preevent-Anteil bei 100%. Dadurch ist eventuell eine Interpretation wie bei HANGEN et al. (2001) möglich. HANGEN et al. (2001) führten in einem benachbarten EZG im Conventwald eine AGS durch. Sie kamen zu dem Schluss, dass der Abfluss während eines Niederschlagsereignisses durch schnell reagierendes Grundwasser, welches durch andere Mechanismen wie den Abfluss aus gesättigten Zonen und schnelle Infiltration aus der Nähe des Baches, ergänzt werden, gebildet wird.

Abbildung 3.9, 3.10 und 3.11 kann entnommen werden, dass die Isotopensignale von G und Q sehr ähnlich sind. Dies deutet daraufhin, dass der Abfluss überwiegend vom Grundwasser gespeist werden muss. Bei einem erhöhten Eintrag von Event-Wasser, müssten deutlichere Signale von Pb und Pf in Q zu erkennen sein. Um klare Aussagen treffen zu können ist eine höhere Auflösung sowohl von Pb und Pf als auch von Q nötig.

4.5 Gesamtphosphat und Ortho-Phosphat

In Abbildung 3.3 ist zu erkennen, dass die Konzentrationen von P_{tot} in i1 mit bis zu 500 μ g/l am höchsten sind und sowohl bei P_{tot} und PO₄ über i2 und i3 zu G abnehmen. Diese Abnahme der Konzentrationen mit zunehmender Bodentiefe konnte HEATHWAI-TE & DILS (2000) unter Grasland beobachten. Vermutlich löst der Niederschlag das Phosphat aus der organischen Auflage und infiltriert mit dem Niederschlagswasser. Für die abnehmenden P-Konzentrationen bei zunehmender Bodentiefe könnten die starken Sorptionseigenschaften bzw. die geringe Mobilität des Phosphats verantwortlich gemacht werden (HINSINGER, 2001; HAYGARTH *et al.*, 1998). Zudem ist kein Anstieg der Phosphatkonzentrationen in Q bei Niederschlagsereignissen ersichtlich (vgl. Abb. 3.1 b). Jedoch ist in Abbildung 3.2 b) bei der Darstellung mit einem *moving win*dow über 3 Werte, ein abnehmender Trend in den P-Konzentrationen während der Trockenwetterphase zu erkennen. Darauf folgt zeitlich verzögert in Bezug auf die Niederschlagsereignisse Ende März bzw. Anfang April, ein leicht zunehmender Trend. Um verlässliche Aussagen treffen zu können ist der betrachtete Messzeitraum zu kurz und der Trend zu schwach ausgeprägt.

Die P_{tot} - und PO_4 -Konzentrationen von Q sind im Mittel höher als die von G. Dies wirft die Frage nach der Herkunft des Eintrages auf, wenn angenommen wird, dass der Abfluss meist aus dem Grundwasser gespeist wird. Des Weiteren ist die Variabilität der Werte von G gering, was darauf schließen lässt, dass sich hier eine Gleichgewichtslösung einstellt. Die Fließstrecke zwischen dem G-Bohrloch und der Quelle ist mit 50 m Luftlinie kurz und vermutlich reicht diese Fließstrecke nicht aus um durch Verwitterung von Primärgestein die P-Konzentration deutlich über das Niveau an der Grundwassermessstelle zu heben. SCHNEIDER (2007); HAYGARTH *et al.* (1998) vermuten, dass das Phosphat, welches vertikal transportiert werden könnte, sorbiert wird. Folglich könnte angenommen werden, dass die erhöhten P-Konzentrationen in Q gegenüber G auf Einträge aus der quellnahen organischen Auflage zurückzuführen sind.

Zur Verdeutlichung der Phosphatmobilisierung in i1 wurden zwei Ausschnitte des Interflows näher betrachtet (vgl. Abb. 3.5). Zu sehen ist eine Abnahme der P-Konzentrationen über den zeitlichen Verlauf des Interflow-Ereignisses. Diese ist sowohl bei i1 als auch bei i2 zu sehen. Wahrscheinlich kann diese Abnahme durch einen Verdünnungseffekt erklärt werden. Während dem ersten Interflow-Ereignis sind zwei aufeinanderfolgende P-Konzentrationsspitzen zu erkennen. Eine Erklärung dafür könnte eine Unterbrechung im Niederschlag sein. Zwischen den Niederschlagsereignissen konnte Wasser an den Bodenpartikeln adsorbiert werden. Somit stand Zeit zur Lösung von Phosphat zur Verfügung, welches dann beim erneut einsetzenden Niederschlag remobilisiert wurde.

4.6 Quantifizierung möglicher Herkunftsräume von Gesamtphosphat und Ortho-Phosphat

Durch die Auswertung der Analyseergebnisse hat sich gezeigt, dass die Hypothese: Der Transport von P_{tot} und PO_4 wird wesentlich durch die gegenwärtige Verweilzeit bestimmt, abgelehnt werden muss. Anhand der AGS und der LF konnten drei Zeitpunkte identifiziert werden, an denen vermehrt (> 30%) Event-Wasser im Abfluss vorgefunden wurde. Während dieser Ereignisse ist keine erhöhte Konzentration von P_{tot} und PO₄ im Abfluss zu beobachten. Wie der Event-Wasseranteil zu diesen Zeitpunkten in den Bach eingetragen wurde (PFW oder oberflächlicher Eintrag in der Nähe der Quelle), kann nicht gänzlich geklärt werden. Es wird angenommen, dass das Phosphat, sobald es mobilisiert wurde, relativ schnell im Boden resorbiert wird. SCHNEIDER (2007) konnte trotz eines stark ausgeprägten Event-Wasseranteils (bis zu 60%) keine deutlichen Anstiege der Phosphatkonzentrationen im Abfluss vorfinden. Er folgert, dass der Phosphattransport nicht durch die verschiedenen Fließwege, sondern durch die geringe Phosphatverfügbarkeit in Folge einer hohen Sorptionskapazität am stärksten beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu kamen HEATHWAITE & DILS (2000) nach Versuchen auf einer Weide und ELLISON & BRETT (2006) nach Beobachtungen in forstlich geprägten EZG zu dem Schluss, dass die Phosphatkonzentrationen im Abfluss in Zusammenhang mit Niederschlagsevents ansteigen.

Es wäre möglich, dass der Standort der P_{tot} und PO_4 -Messungen im Abfluss von Bedeutung ist. So kann angenommen werden, dass der Standort im EZG des Conventwald für diese Beobachtungen nicht ideal ist, da keine Fließstrecke an der Oberfläche vorliegt (Quelle), bei der Phosphat aus der organischen Auflage (i1), eingetragen werden könnte.

5 Schlussfolgerung

Die Annahme, dass es bei Starkniederschlagereignissen zu einem Anstieg der P_{tot} und PO_4 -Konzentrationen im Abfluss kommt, konnte nicht bestätigt werden. Während Starkniederschlagsereignissen konnten keine erhöhten P_{tot} und PO_4 -Konzentrationen im Abfluss festgestellt werden. Es wird vermutet, dass das Phosphat sehr stark sorbiert wird und nach einer Mobilisation schnell resorbiert wird.

Leider kam es in dem zweimonatigen Zeitraum nur zu einem deutlichen Niederschlags-/Abflussereignis. Somit beziehen sich die Preevent-/Event-Anteile der AGS nur auf ein Event. Eine Berechnung der AGS bei mehreren aussagekräftigen Niederschlagsereignissen wäre bestimmt sinnvoll.

Zudem beruht die Berechnung der AGS auf einem Zwei-Komponenten-Modell anhand von δ^{18} O-Werten. Eine Ermittlung basierend auf einem Drei-Komponenten-Modell mit Silikat wäre sinnvoll um die Fließwege besser bestimmen zu können. Denn nach WELS *et al.* (1991) sind hydrochemische Tracer gut geeignet um Anteile von verschiedenen Fließwegen am Abfluss zu bestimmen. Ursprünglich sollte eine AGS mit Silikat durchgeführt werden. Leider konnten den erhobenen Silikatkonzentrationen nicht vertraut werden, weshalb nicht näher auf diese eingegangen wird.

In Bezug auf die Genauigkeit der AGS wäre es sinnvoll während eines Niederschlagsereignisses Proben von Q und Pb mit einer höheren zeitlichen Auflösung zu nehmen. Hierfür könnten die Isotopendaten des Niederschlags des unweit entfernten (ca. 10 km Luftlinie) Schauinsland (1205 m ü. NN) für eine Umrechnung in Tageswerte herangezogen werden.

Eine weitere Methode für die genauere Quantifizierung der Fließwege und Verweilzeiten wäre z.B. ein Tracerversuch mit Uranin (LEIBUNDGUT & SEIBERT, 2011).

Obwohl der Messfehler des AutoLAB für die Bestimmung der P_{tot} und PO_4 -Konzentrationen groß ist, scheinen sich die Ergebnisse jedoch gut zu eignen, um die verschiedenen Messorte bzw. relativen Werte zu vergleichen.

Literaturverzeichnis

- BACKNÄS, S., LAINE-KAULIO, H. & KLØ VE, B. R. (2012). Phosphorus forms and related soil chemistry in preferential flowpaths and the soil matrix of a forested podzolic till soil profile. *Geoderma* **189-190**, 50–64.
- BAERTSCHI, P. (1976). Absolute 18O content of standard mean ocean water. *Earth* and Planetary Science Letters **31**, 341–344.
- BLIEFERT, C. (2002). Düngemittel. In: *Umweltchemie*, chap. 21.4. WILEY-VCH, 3 ed., pp. 339–344.
- BRODERSEN, C., POHL, S., LINDENLAUB, M., LEIBUNDGUT, C. & WILPERT, K. V. (2000). Influence of vegetation structure on isotope content of throughfall and soil water. *Hydrological Processes* 14, 1439–1448.
- BUENDÍA, C., KLEIDON, A. & PORPORATO, A. (2010). The role of tectonic uplift, climate, and vegetation in the long-term terrestrial phosphorous cycle. *Biogeosciences* 7, 2025–2038.
- BUNDESAMT FÜR LANDWIRTSCHAFT UND ERNÄHRUNG (2007). Datenbank Naturwaldreservate in Deutschland - Bannwald Conventwald. Zuletzt aufgerufen am 10.08.2015. URL http://www.naturwaelder.de/index.php?tpl=detail&id_nwr= 184.
- BURNS, D. A. (2002). Stormflow-hydrograph separation based on isotopes: the thrill is gone what's next? *Hydrological Processes* **16**, 1515–1517.
- CAMPBELL, N. A. & REECE, J. B. (2006). Ökosyteme. In: *Biologie*, chap. 54. Pearson Studium, 6 ed., pp. 1431–1459.
- CLARK, I. & FRITZ, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers.
- CRAIG, H. (1961). Isotopic Variations in Meteoric Water. Science 133, 1702–1703.

DANSGAARD, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. Tellus 16, 436–468.

- DRUMMOND, L. & MAHER, W. (1995). Determination of phosphorus in aqueous solution via formation of the phosphoantimonylmolybdenum blue complex Reexamination of optimum conditions for the analysis of phosphate. *Analytica Chimica Acta* 302, 69–74.
- ELLISON, M. E. & BRETT, M. T. (2006). Particulate phosphorus bioavailability as a function of stream flow and land cover. *Water Research* **40**, 1258–1268.
- ESS (1992). ESS Method 310.2: Phosphorous, Total, Low Level (Persulfate Digestion). Tech. rep., Environmental Sciences Section, Inorganic Chemistry Unit, Wisconsin State Lab of Hygiene.
- HAGEMANN, R., NIEF, G. & ROTH, E. (1970). Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus* **22**, 712–715.
- HANGEN, E., LINDENLAUB, M., LEIBUNDGUT, C. & VON WILPERT, K. (2001). Investigating mechanisms of stormflow generation by natural tracers and hydrometric data: A small catchment study in the Black Forest, Germany. *Hydrological Processes* 15, 183–199.
- HART, M. R., QUIN, B. F. & NGUYEN, M. L. (2004). Phosphorus runoff from agricultural land and direct fertilizer effects: a review. *Journal of environmental* quality 33, 1954–1972.
- HAYGARTH, P. M., HEPWORTH, L. & JARVIS, S. C. (1998). Forms of phosphorus transfer in hydrological pathways from soil under grazed grassland. *European Journal of Soil Science* **49**, 65–72.
- HEATHWAITE, A. L. & DILS, R. M. (2000). Characterising phosphorus loss in surface and subsurface hydrological pathways. *The Science of the Total Environment* 251-252, 523–538.
- HINSINGER, P. (2001). Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: A review. *Plant and Soil* **237**, 173–195.
- HOEG, S., UHLENBROOK, S. & LEIBUNDGUT, C. (2000). Hydrograph separation in a mountainous catchment — combining hydrochemical and isotopic tracers. *Hydrological Processes* 14, 1199–1216.

- KENDALL, C. & MCDONNELL, J. (1998). *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. ELSEVIER.
- LEIBUNDGUT, C. & SEIBERT, J. (2011). Tracer hydrology. In: Treatise on Water Science, chap. 2.09. ELSEVIER, pp. 215–236.
- LOCHER, R. & RUCKSTUHL, A. (2012). Utilities of Institute of Data Analyses and Process Design (IDPmisc) - Package R.
- MCDONNELL, J. J., BONELL, M., STEWART, M. K. & PEARCE, A. J. (1990). Deuterium variations in storm rainfall: implications for stream hydrograph separation. *Water Resources Research* 26(3), 455–458.
- MORTIMER, C. E. & MÜLLER, U. (2007). Die Elemente der 5. Hauptgruppe. In: *Chemie*, chap. 26. Thieme, 9 ed., pp. 421–444.
- MULHOLLAND, P. J. (2004). The importance of in-stream uptake for regulating stream concentrations and outputs of N and P from a forested watershed: Evidence from long-term chemistry records for Walker Branch Watershed. *Biogeochemistry* 70, 403–426.
- PEARCE, A. J., STEWART, M. K. & SKLASH, M. G. (1986). Storm Runoff Generation in Humid Headwater Catchments: 1. Where Does the Water Come From? Water Resources Research 22(8), 1263.
- PUHLMANN, H. & V. WILPERT, K. (2009). Waldbauliche Managementoptionen für die Sicherung der Sickerwasserqualität unter Wäldern - Fallstudie Conventwald. Hydrologie und Wasserbewirtschaftung 53(2), 96–109.
- SCHNEIDER, P. (2007). Hydrologische Vernetzung und ihre Bedeutung für diffuse Nährstoffeinträge im Hotzenwald / Südschwarzwald. Dissertation. Physiogeographica
 Basler Beiträge zur Physiogeographie, 177.
- SIMARD, R. R., BEAUCHEMIN, S. & HAYGARTH, P. M. (2000). Potential for preferential pathways of phosphorus transport. *Journal of Environmental Quality* 29(1), 97–105.
- SKLASH, M. G. & FARVOLDEN, R. N. (1979). The Role Of Groundwater In Storm Runoff. Journal of Hydrology 12, 45–65.

- UCHIDA, T., MCDONNELL, J. J. & ASANO, Y. (2006). Functional intercomparison of hillslopes and small catchments by examining water source, flowpath and mean residence time. *Journal of Hydrology* **327**, 627–642.
- V. WILPERT, K. (2008). Waldbauliche Steuerungsmöglichkeiten des Stoffhaushalts von Waldökosystemen - am Beispiel von Buchen- und Fichtenvarianten der Conventwald -Fallstudie. In: Schriftreihe Freiburger Forstliche Forschung. Forstliche Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Wurttemberg, Abteilung Boden und Umwelt, pp. 7–10.
- WALKER, T. & SYERS, J. (1976). The fate of phosphorus during pedogenesis. *Geo*derma 15, 1–19.
- WEILER, M. & MCDONNELL, J. J. (2004). Virtual experiments: A new approach for improving process conceptualization in hillslope hydrology. *Journal of Hydrology* 285, 3–18.
- WELS, C., CORNETT, R. & LAZERTE, B. D. (1991). Hydrograph separation: A comparison of geochemical and isotopic tracers. *Journal of Hydrology* 122(1-4), 253–274.
- WILSON, G., JARDINE, P., LUXMOORE, R. & JONES, J. (1990). Hydrology of a forest hillslope during storm events. *Geoderma* 46, 119–138.

A Anhang



Abbildung A.1: Kalibriergerade für den pH-Wert am Messwehr.



Abbildung A.2: Wasserstands-/Abfluss-Beziehung.

Ehrenwörtliche Erklärung:

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

Freiburg im Breisgau, 14. August 2015

Unterschrift