



Deborah Zwilling

Isotopengehalt an Sauerstoff-18 und Deuterium in Bodenluft und Bodenwasser: Eine vergleichende Studie mit Hilfe von Säulenversuchen



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

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

Deborah Zwilling

Isotopengehalt an Sauerstoff-18 und Deuterium in Bodenluft und Bodenwasser: Eine vergleichende Studie mit Hilfe von Säulenversuchen

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

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

I Inhaltsverzeichnis

I	Inhaltsverzeichnis	v
II	Abbildungsverzeichnis	VII
III	Verzeichnis der Abbildungen im Anhang	IX
IV	Tabellenverzeichnis	Х
v	Verzeichnis der Tabellen im Anhang	Х
VI	Liste der Symbole und Abkürzungen	XI
VII	Erweiterte Zusammenfassung	XV
VIII	Extended Summary	XVII
1.	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Stand der Forschung	2
1.3	Zielsetzung dieser Arbeit	5
2.	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Isotopennotationen	7
2.2	Phasenübergang im System Wasser-Wasserdampf	9
2.3	Phasengrenzfläche	13
2.4	Transportprozesse	14
3.	Methodik	17
3.1	Charakterisierung der Substrate	17
3.2	Versuchsaufbau	20
3.	.2.1 Säulenapparatur	20
3.	.2.2 Einbau der Sande	21
3.	.2.3 Beregnungswasser und Regenrate	22
3.	.2.4 Matrixpotenzial	23
3.	.2.5 Messgrößen	23
3.	.2.6 Schutzkonstruktion für das Messgerät	25
3.3	Versuchsdurchführung	26
3.4	WS-CRDS	26
3.5	Dispersionsmodell	28
4.	Ergebnisse	31
4.1	Charakterisierung der Sande	31
4.2	Vorversuch	32
4.3	Zeitversatz zwischen Säulenausgang und Messgerät	33
4.4	Beschreibung der Versuchsreihen	33

2	1.4.1	Ergebnisse der ersten Gruppe	37
2	1.4.2	Ergebnisse der zweiten Gruppe	39
2	1.4.3	Ergebnisse der dritten Gruppe	41
4.5	5 Ko	orrektur der Isotopendaten	45
4.6	5 Mo	odellierung	52
4.7	Ζι	ısammenfassung	59
5.	Dis	kussion	61
5.1	. Ar	ımerkungen zu einzelnen Ergebnissen	61
5.2	2 Eii	nflussgrößen auf Isotopenaustauschreaktionen	62
5	5.2.1	Bodenfeuchte	62
5	5.2.2	Bodentextur	63
5	5.2.3	Lufttemperatur	63
5	5.2.4	Feuchttemperatur	64
5	5.2.5	Relative Feuchte	65
5	5.2.6	Verdunstungsanteil	68
5	5.2.7	Verdunstungsrelevantes Reservoir	68
5	5.2.8	Schlussfolgerungen	71
5.3	B Eii	nfluss der Saugrate des Messgerätes	72
5.4	l Re	aktionszeit des Isotopenaustauschs	74
5.5	5 Sy	vnthese	76
[5.5.1	Konzeptmodell	79
6.	Au	sblick	81
Danl	ksagu	ng	83
Liter	aturv	rzeichnis	85
Anha	ang		91
A 1	l. Zu	ıbehör	91
A 2	2. De	etaillierter Säulenaufbau	91
A 3	3. Не	erstellung des angereicherten Wassers	93
A 4	1. Is	otopengehalte der Beregnungswässer	95
Α 5	5. Sc	hutzkonstruktion für das Messgerät	96
Αe	5. Eiı	nzelergebnisse des Säulenausflusses zur Bestimmung von $k_{ m f}$	101
Α7	7. Be	eschreibung der Versuchsreihen	102
Α 8	3. Ar	ipassungsparameter der Modellierung	116
Ehre	nwör	tliche Erklärung	119

II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beziehung zwischen normalisierter Größe der Phasengrenzfläche
und de Wassergehalt in einem porösen Medium (Costanza-Robinson &
Brusseau, 2002)14
Abbildung 2: Aufbau der Säulenapparatur21
Abbildung 3: Perforierte Gassammelschleife mit zwei Ausgängen21
Abbildung 4: Gassammelschleife mit umwickeltem Draht24
Abbildung 5: Abklingzeiten der Intensität des Laserlichts in einer Messkammer
ohne und mit Probegas (URL 2)27
Abbildung 6: Messapparatur des WS-CRDS der Firma Picarro (URL 3)28
Abbildung 7: Graphische Darstellung der Ergebnisse des Vorversuchs, in der
Flüssigproben am Schlauchende auf Deuterium, Chlorid und
Leitfähigkeit analysiert wurden
Abbildung 8: 3. Versuchsreihe: Durchgang von Deuterium und Leitfähigkeit.
Links: Beregnung mit schwerem, salzigem Wasser. Rechts: Beregnung
mit leichtem, salzfreiem Wasser
Abbildung 9: 3. Versuchsreihe: Verlauf von Sauerstoff-18, der Temperatur
und der relativen Feuchte. Links: Beregnung mit schwerem, salzigem
Wasser. Rechts: Beregnung mit leichtem, salzfreiem Wasser
Abbildung 10: 6. Versuchsreihe: Sauerstoff-18, Wassergehalt und Temperatur
während der zweiten Hälfte des Durchgangs
Abbildung 11: 7. Versuchsreihe: Verlauf der Leitfähigkeit und Deuterium
(links) und von Sauerstoff-18, der Temperatur und der relativen
Feuchte (rechts). Beregnung nur mit leichtem, salzfreiem Wasser40
Abbildung 12: 8. Versuchsreihe Teilreihen A bis E. Links: grün = D; braun =
LF. Rechts: braun = RH; rot = Temperatur; lila = 18 O
Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit der Differenz zwischen dem
Isotopenwert von Sauerstoff-18 in der flüssigen und der gasförmigen
Phase inkl. erwarteter Beziehung bei Gleichgewichtsbedingungen (nach
Мајоиве, 1971)46
Abbildung 14: Temperaturabhängigkeit der Differenz zwischen dem
Isotopenwert von Deuterium in der flüssige Phase und dem
gemessenen Wert in der Gasphase inkl. erwarteter Beziehung bei
Gleichgewichtsbedingungen (nach MAJOUBE, 1971)47
Abbildung 15: Temperaturabhängigkeit von Sauerstoff-18 (gleitendes Mittel
über 10 min) während der 8. Versuchsreihe inkl. erwarteter Beziehung
bei Gleichgewichtsbedingungen (nach MAJOUBE, 1971)48
Abbildung 16: Temperaturabhängigkeit von Deuterium (gleitendes Mittel über
10 min) während der 8. Versuchsreihe inkl. erwarteter Beziehung bei
Gleichgewichtsbedingungen (nach MAJOUBE, 1971)48
Abbildung 17: Vergleich der korrigierten Sauerstoff-18-Daten mit den

unkorrigierten am Beispiel der 3. Versuchsreihe (links: Anstieg; rechts:

Abstieg) und zwei Teilreihen der 8. Versuchsreihe. Zusätzlich ist das Abbildung 18: 3. Versuchsreihe: Oben: Durchgänge der Leitfähigkeit (gemessen bzw. modelliert). Mitte: Deuterium (gemessen bzw. modelliert) inklusive der unkorrigierten Isotopendaten. Links: Beregnung mit schwerem, salzigem Wasser. Rechts: Beregnung mit leichtem, salzfreiem Wasser. Unten: 7. Versuchsreihe. Beregnung nur mit leichtem, salzfreiem Wasser......54 Abbildung 19: Vergleich der LF-Modelle für die ersten sechs Versuchsreihen. Links: Beregnung mit salzigem Wasser. Rechts: Beregnung mit salzfreiem Wasser......55 Abbildung 20: Vergleich der Deuterium-Modelle für die ersten sechs Versuchsreihen. Links: Beregnung mit schwerem Wasser. Rechts: Beregnung mit leichtem Wasser.55 Abbildung 21: Differenz zwischen den Hochwerten der Leitfähigkeit und Deuterium über die Zeit. Links: Beregnung mit schwerem, salzigem Wasser. Links: Beregnung mit leichtem, salzfreiem Wasser......56 Abbildung 22: Zeitliche Differenz der Durchgänge von der Leitfähigkeit und Deuterium für vorgegebene Hochwerte. Links: Anstieg. Rechts: Abbildung 23: Vergleich der fünf Teilreihen der 8. Versuchsreihe. Links: Durchgang der Leitfähigkeit. Rechts: Durchgang von Deuterium......58 Abbildung 24: Mittlere Verweilzeit to der Leitfähigkeit gegen die von 25: Isotopenwerte des leichten und schweren Wassers Abbilduna (Flüssigproben) sowie der gemessenen Werte in der Gasphase auf den Abbildung 26:Gemessene Isotopenwerte der Beregnungswässer und der Gasphase inkl. der erwarteten Gleichgewichtswerte in der Gasphase in Abhängigkeit der Temperatur (jeweils unten links: 10 °C; jeweils oben rechts: 30 °C; schwarze Markierung: T = 22 °C)......70 Abbildung 27: Differenz $\Delta \epsilon$ zwischen gemessenem und erwartetem Isotopenwert in der Gasphase in Abhängigkeit des Kehrwerts der Saugrate......74 Abbildung 28: Anpassung trockener Luft an 100 ml Schluffboden mit einem

III Verzeichnis der Abbildungen im Anhang

Abbildung A 1: Links: Säulenboden mit 4 Ederol-Filzfilter. Mitte: Filter
inklusive Cellulose-Acetat Membranfilter und Plastikring. Rechts:
Filteranlage inklusive aufgeschraubter Gassammelschleife
Abbildung A 2: Gassammelschleife mit Filterflockenmasse in den
Zwischenräumen92
Abbildung A 3: Links: Gefüllte Säule mit Papierfilter auf dem Sand. Mitte
oben: Grobsand. Mitte unten: Mittelsand. Rechts: Fertige Säule mit
Regenanlage
Abbildung A 4: Fertiger Versuchsaufbau. Grauer Kasten: Messgerät (WS-
CRDS der Firma Picarro). Vorne Mitte: Angeschlossene Säule mit
peristaltischer Pumpe93
Abbildung A 5: Schaltskizze für den Schutzmechanismus96
Abbildung A 6: 1. Versuchsreihe103
Abbildung A 7: 2. Versuchsreihe105
Abbildung A 8: 3. Versuchsreihe107
Abbildung A 9: 4. Versuchsreihe109
Abbildung A 10: 5. Versuchsreihe
Abbildung A 11: 6. Versuchsreihe
Abbildung A 12: 7. Versuchsreihe
Abbildung A 13: Modellierung der 8. Versuchsreihe115

IV Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung von Sanden anhand des Äquivalentdurchmessers (AD-
HOC-AG BODEN, 2005)18
Tabelle 2: Gewichtsprozentuale Verteilung der Korngrößen
Tabelle 3: Übersicht über die Versuchsreihen 1 bis 8 inklusive des
Vorversuchs (Vor-V.)36
Tabelle 4: Beschreibung markanter Punkte der 8. Versuchsreihe43
Tabelle 5: Minima, Maxima und Standardabweichung (Stabw) von Sauerstoff-
18, Temperatur und relative Feuchte in den einzelnen Teilreihen der 8.
Versuchsreihe44
Tabelle 6: Übersicht über die Isotopengehalte der beiden Wässer $\delta_{\text{fl}},\;\delta_{\text{g}}$ und
zugehörige Werte in der Gasphase $\delta_{ extsf{g}}$ bei 25 °C und
Gleichgewichtsbedingungen45
Tabelle 7: Bestimmtheitsmaße für die Abhängigkeit der Residuen von
verschiedenen Größen49
Tabelle 8: Zusammenfassung der Ergebnisse der Laborluft-Analyse50
Tabelle 9: Berechnete Anteile f des restlichen Reservoirs nach Verdunstung.
"Gasphase" bzw. "flüssige Phase" bezieht sich auf die Berechnung von f
über die Werte der gasförmigen bzw. flüssigen Phase

V Verzeichnis der Tabellen im Anhang

Tabelle A 1: Messung der beiden Beregnungswässer	95
Tabelle A 2: Beschreibung der 1. Versuchsreihe	
Tabelle A 3: Beschreibung der 2. Versuchsreihe	
Tabelle A 4: Beschreibung der 3. Versuchsreihe	
Tabelle A 5: Beschreibung der 4. Versuchsreihe	
Tabelle A 6: Beschreibung der 5. Versuchsreihe	110
Tabelle A 7: Beschreibung der 6. Versuchsreihe	112
Tabelle A 8: Beschreibung der 7. Versuchsreihe	114
Tabelle A 9: Ergebnisse der Modellierung der 3. Versuchsreihe	116
Tabelle A 10: Ergebnisse der Modellierung der 1. bis 7. Versuchsreihe	117
Tabelle A 11: Ergebnisse der Modellierung der 8. Versuchsreihe	118

VI Liste der Symbole und Abkürzungen

α	Fraktionierungsfaktor		
α _i	Fraktionierungsfaktor des Isotops i		
α_{K}	kinetischer Fraktionierungsfaktor		
δ	Abweichung eines Isotopenverhältnisses von einem Standard [‰]		
3	Anreicherungsfaktor [‰]		
θ	Wassergehalt [m ³ m ⁻³]		
ρ _s	Bodendichte [g cm ⁻³]		
ρ _Ρ	Packungsdichte [g cm ⁻³]		
τ	Tortuosität [-]		
Δε	kinetischer Anreicherungsfaktor [‰]		
Λ	Dispersionslänge [m]		
Σ	Summe		
Ψ_W	Wasserpotenzial [J kg ⁻¹]		
a	Korrekturfaktor für die Temperaturkorrektur [-]		
а	absolute Feuchte [kg m ³]		
с	Korrekturfaktor für den Anreicherungsfaktor [-]		
C _{fl}	Konzentration eines Isotopomers in der flüssigen Phase		
Cg	Konzentration eines Isotopomers in der gasförmigen Phase		
d	Zeiteinheit für Tag		
e	Dampfdruck [hPa]		
erf	Gaußsche Fehlerfunktion		
erfc	Komplement der Gaußschen Fehlerfunktion		
fS	Feinsand		
gS	Grobsand		
k	Austauschkonstante [s ⁻¹]		
k _{evap}	Austauschkonstante eines Isotopomers für die Evaporationsreaktion		
k _{kon}	Austauschkonstante eines Isotopomers für die Kondensationsreaktion		
k'	Anpassungsparameter		
k*	Proportionalitätskonstante [ml min ⁻¹]		
k _f	gesättigte hydraulische Leitfähigkeit [m s ⁻¹]		
m	Menge / Masse [kg]		
mS	Mittelsand		
n	Porosität [m³ m ⁻³]		
n	Grad der Turbulent [-]		
ppb	parts per billion		
ppm	parts per million		
ppt	parts per trillion		
q	Isotopenfluss		
q	Saugrate		

$\begin{array}{l} q_{evap} \\ q_{kon} \\ q_i^{l} \\ q_i \\ q_i \\ q_i^{v} \\ q_v \\ t \\ t_0 \\ v \\ v_f \\ x_{gem} \\ x_{mod} \\ z \end{array}$	Isotopenfluss von der flüssigen in die gasförmige Phase Isotopenfluss von der gasförmigen in die flüssige Phase Isotopenfluss in der flüssigen Phase [kg m ⁻² s ⁻¹] Wasserfluss in der Gasphase [kg m ⁻² s ⁻¹] Wasserdampffluss in der Gasphase [m s ⁻¹] Zeit [s], [min], [d] mittlere Verweilzeit [s], [h] mittlere Fließgeschwindigkeit des Wassers [m s ⁻¹] Filtergeschwindigkeit [m s ⁻¹] gemessene Werte modellierte Werte Fließstrecke [m]
Δ	Fläche [m ³]
C	Stoffkonzentration [kg m ⁻³]
Ci	Konzentration des Isotops i in der flüssigen Phase [kg m ⁻³]
C ^v	Konzentration des Isotops i in der Gasphase [kg m ⁻³]
D	Deuterium
D	molekularer Diffusionskoeffizient des leichten Isotops
D _i	molekularer Diffusionskoeffizient des schweren Isotops
D _i ¹	molekularer Diffusionskoeffizient des Isotops i in der flüssigen Phase
٦V	[M ⁻ S ⁻]
Di	$[m^2 s^{-1}]$
Dz	hydrodynamische Dispersion (longitudinal = z-Richtung) $[m^2 s^{-1}]$
E	Sättigungsdampfdruck [hPa]
E _M	Sättigungsdampfdruck über einem Meniskus [hPa]
Н	Wasserstoff
² H	Deuterium
Ι	hydraulischer Gradient [-]
Mw	Molargewicht von Wasser [kg mol ⁻¹]
¹⁶ O	Sauerstoff-1
¹⁸ O	Sauerstoff-18
Q	Wasserfluss [m ³ s ⁻¹]
R	Isotopenverhältnis
R	universelle Gaskonstante (8,315 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R²	Bestimmtheitsmaß
R _{fl}	Isotopenverhältnis in der flüssigen Phase
R _g	Isotopenverhältnis in der Gasphase
RH	Relative Feuchte
Т	Temperatur [°C]
T _F	Feuchttemperatur [°C]
Τ _κ	Temperatur [K]
V _m	molares Volumen von Wasser [m ³ mol ⁻¹]

- GMWL Global Meteoric Water Line
- GSS Gassammelschleife
- NSI Nash-Sutcliffe-Index
- REV repräsentatives Elementarvolumen
- VSMOW Vienna Standard Mean Ocean Water
- WS-CRDS Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy

VII Erweiterte Zusammenfassung

Isotopenprofile sind ein wichtiges Werkzeug zur Erforschung der gesättigten und ungesättigten Bodenzone. Bisher war jedoch die Erstellung solcher sehr zeitaufwendig, kostenintensiv und meist fehlerbehaftet. Aus diesem Grund entwickelte sich vor mehr als 20 Jahre die Idee, statt der Bodenwasserphase die Luftphase zu beproben und auf die flüssige Phase zurück zu rechnen. Wegen fehlender Technik wurde dieser Ansatz lange nicht mehr weiterfolgt. Mittlerweile ist die Analyse-Technik zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen in Luft stark weiterentwickelt worden, was nun die kontinuierliche Beprobung von Luft ermöglicht. Um schließlich die Analyse des Bodenwassers komplett ersetzten zu können, muss vorerst die Dynamik des Phasenübergangs untersucht werden.

Das Ziel dieser Arbeit war somit, die Kinetik des Isotopenaustauschs weiter zu erforschen und die Anpassungszeit von Bodenluft an ein sich isotopisch veränderndes Wasser zu bestimmen. Zusätzlich zur zeitlichen Dimension wurde die Abweichung des Isotopensignals in der Gasphase von den erwarteten Gleichgewichtswerten untersucht.

Die Grundlage der Analyse waren Säulenversuche mit Grob- und Mittelsand, bei denen der Versuchsaufbau eine direkte Beprobung der Bodenluft unterhalb des Substrats zuließ. Diese Luft wurde kontinuierlich durch ein Laserabsorptionsspektrometer angesaugt und ihr Isotopengehalt an Deuterium und Sauerstoff-18 ermittelt. Die Beregnung erfolgte abwechselnd mit isotopisch verschiedenen Wässern. Um Informationen über den Verlauf in der flüssigen Phase zu erhalten, wurde dem Beregnungswasser Natriumchlorid zugegeben. Über Leitfähigkeitsmessungen auf Höhe des Beprobungsortes der Bodenluftphase konnte der Verlauf in der flüssigen Phase mitverfolgt werden.

Die Ergebnisse zeigen durchgängig eine Reaktion der Gasphase auf isotopische Veränderungen in der flüssigen Phase. Dabei wurde ein zeitlicher Versatz zwischen den Durchgängen der Leitfähigkeit und von Deuterium von 6 bis 150 min ermittelt. Die Isotopenwerte in der Gasphase stimmen zu keiner Zeit mit den erwarteten Gleichgewichtswerten nach MAJOUBE (1971) überein. Dabei sind die Sauerstoff-18-Daten im Mittel um 1,6 ‰ und die Deuterium-Daten um 7.5 ‰ zu schwer.

Die in die Säule einströmende Laborluft war zu jeder Zeit untersättigt, was zur Verdunstung innerhalb der Säule geführt hat. Dies ist möglicherweise eine Erklärung für die durchweg angereicherten Isotopenwerte in der Gasphase. Für den zeitlichen Versatz der Durchgänge werden zwei Erklärungsansätze diskutiert. Der erste sieht eine Mischung der Bodenluft mit der Laborluft vor, wobei es nicht zur vollständigen isotopischen Überprägung der einströmenden Luft gekommen ist. Als zweite Möglichkeit wird ein separates Wasserreservoir erörtert, das nur über diffusiven Transport das Signal des Hauptstroms in der Säule erhalten hat und dieses dementsprechend später an die vorbeiströmende Luft weitergegeben hat.

In Rahmen der acht durchgeführten Versuchsreihen wurden insgesamt für fünf Messgrößen ca. 100.000 Messwerte erhoben. Grundlegend wurde durch diesen Versuchsaufbau der Zugang zu Prozessen eröffnet, die in der Regel schwer zu fassen sind. Jedoch sollte bei einer Fortführung dieser Versuche entweder die Randbedingungen stärker kontrolliert werden oder der gesamte Versuchsaufbau vereinfacht werden.

Trotz der zeitlichen Schwankungen zwischen den Durchgängen der Leitfähigkeit und von Deuterium und der Abweichungen von den erwarteten Gleichgewichtswerten liefern diese Ergebnisse eine experimentell bestimmte Größenordnung, in der Anpassungsprozesse in Böden stattfinden. Dies wirkt sich unmittelbar auf die räumliche Auflösung aus, die bei in-situ Beprobung der Bodenluft zur Bestimmung des Isotopengehalts des Bodenwassers möglich ist. Isotope profiles have become an important tool in hydrology concerning the investigation of the saturated and unsaturated zone. Until recently however, available techniques to obtain such profiles have been quiet time consuming, costly and often inaccurate. The idea to analyse the isotopic content of soil air instead, and calculate the corresponding isotopic content of the soil water came up more than 20 years ago. Because of inefficient technique to analyse isotopes in air this approach has not really been pursued since then. By now techniques have been further improved and it is now possible to measure the isotopic content of air continuously. In order to replace soil water analysis entirely, the dynamic of phase transition in porous media has to be further explored.

The objectives are to investigate the kinetics of isotopic exchange in porous media and to determine the time until soil air has readjusted itself to an isotopically changing soil water. A focus will also be on quantifying the deviation of the isotopic composition of the air from the expected value under equilibrium condition.

The setup of the experiments contains soil columns with a gas sampling loop at the bottom of the substrate. The soil air was analysed by means of a laser based absorption spectrometer, which continuously extracted soil air and delivered results for the isotopically contents of oxygen-18 and deuterium every ten seconds. The columns were alternately sprinkled with isotopic distinct waters. In order to get information about the process in the liquid phase sodium chloride was added to the reservoir of the deuterated sprinkling water. By measuring the electric conductivity at the gas sampling loop the transition in both phases could be compared.

All experiments show a reaction in the isotopic composition of the soil air after switching to isotopically distinct water. The time lag between the transition in the liquid and vapour phase ranges between 6 to 150 minutes. The isotopic composition of the soil air never agrees with the calculated values under equilibrium condition according to MAJOUBE (1971). On average the measured values of oxygen-18 and deuterium are enriched by 1.6 ‰ and 7.5 ‰, respectively.

While the instrument extracted air from the column, laboratory air had to enter the column. This air had a relative humidity ranging from 30 to 50 %, which led to evaporation in the column. This might be an explanation for the isotopic enrichment. There are two possible explanations for the time lag between the transition of the liquid and vapour phase. The first one argues with a mixture of lab air and soil air. While there was only a small part of soil air, much time had to pass before the concentration of this soil air was high enough to influence the total isotopic composition. Another explanation could be a separate water reservoir,

which was altered by diffusive transport processes before it changed the composition of the by-passing air.

There were eight runs, five observed parameters and an overall of approximately 100000 data points. With this setup processes could be studied which are generally difficult to monitor. However, for further studies it is advisable either to gain more control over the boundary conditions or just to simplify the whole setup.

Even though there were variations in the time lag between the transitions of the signal in the liquid and the vapour phase and deviations from the expected values for isotopic equilibrium these experiments helped to determine the time scale for isotopic adjustment. This has a direct impact on the spatial variability that can be resolved by a method employing soil vapour extraction for the determination of soil water isotopic compositions.

1. Einleitung

1.1 Motivation

Im hydrologischen Wasserkreislauf spielt die ungesättigte Bodenzone eine zentrale Rolle. Sie kontrolliert die Interaktionen zwischen Niederschlag, Infiltration, Oberflächenabfluss, Evapotranspiration und Grundwasserneubildung. Dabei filtert sie potenzielle Schadstoffe aus dem Infiltrationswasser und dient so als Pufferzone für das Grundwasser (HARTER & HOPMANS, 2004). Weiterhin enthält die ungesättigte Zone Informationen über den Klimawandel der letzten 10 bis 130000 Jahre (je nach geografischer Lage), wobei die mittlere Verweilzeit des Wassers in dieser Zone über die Anzahl der Jahre entscheidet, für die klimatische Informationen gespeichert werden können (DRAGONI & SUKHIJA, 2008; SCANLON et al., 1999).

Eine Möglichkeit, um die Fließprozesse innerhalb der Bodenzone nachzuvollziehen, ist seit vielen Jahrzehnten die Analyse der stabilen Isotope Deuterium (D bzw. ²H) und Sauerstoff-18 (¹⁸O). Sie sind Teile des Wassermoleküls und gelten demnach als ideale Tracer (HERRMANN et al., 1990). Der wichtigste Prozess, der zur Veränderung der Isotopensignatur des Bodenwassers führt, ist die Evaporation. Je höher die Evaporationsrate, umso stärker weicht das Isotopensignal von dem ursprünglichen Signal im Niederschlag ab. Bodenparameter und Klimafaktoren wiederum bestimmen die Ausprägung des Isotopenprofils (BARNES & ALLISON, 1983).

Isotopenprofile in der ungesättigten Zone dienen in der Hydrologie zur Abschätzung von Sickergeschwindigkeiten, Verweilzeiten, Evaporationsraten und zur Erforschung der Fließbewegung des Bodenwassers und -wasserdampfs. Zudem helfen sie hydrologische Informationen aus der Isotopensignatur des Grundwassers zu ziehen (BARNES & ALLISON, 1988). Darüber hinaus kann über Isotopenprofile die Grundwasserneubildung bestimmen werden. Diese ist ein zentrales Glied der Wasserbilanz und für ein nachhaltiges Wassermanagement von großer Bedeutung. In den meisten Fällen ist sie jedoch eine unbekannte und schwer zu erfassende Größe, auf die der Klimawandel zudem noch einen quantitativen und auch qualitativen Einfluss hat (DRAGONI & SUKHIJA, 2008).

Bevor Isotope im Bodenwasser analysiert werden können, muss das Bodenwasser komplett extrahiert werden. Hierbei ist darauf zu achten, möglichst das gesamte Wasser der Bodenprobe zu entziehen und jegliche Verdunstung zu vermeiden, da sonst das Ergebnis verfälscht wird. Bodenwasser kann mit Hilfe von Vakuum-Destillation, azeotroper Destillation oder mittels Zentrifugen entzogen werden. Bei den Destillationsmethoden wird die Bodenprobe aufgeheizt und das Wasser als Wasserdampf von dem Bodensubstrat getrennt (ARAGUÁS-ARAGUÁS et al., 1995). Eine andere Vorgehensweise ohne Extraktion ist die Equilibrierung des Bodenwassers mit Kohlenstoffdioxid bzw. Wasserstoff. Hierbei gleicht sich das Isotopenverhältnis von Sauerstoff-18 (bzw. Deuterium) im Kohlenstoffdioxid dem Verhältnis von ¹⁸O (bzw. D) im Wasser an. Die Vorteile dieser Methode sind, dass sie weniger zeitaufwendig ist, man weniger große Bodenproben benötigt und es zu keinen Phasenübergängen kommt, wodurch die Gefahr systematischer Fehler stark herabgesetzt wird. Nach der Separation des Bodenwassers von der Matrix oder der Equilibrierung, kann das Isotopenverhältnis in Massenspektrometern oder ähnlichen Messgeräten bestimmt werden (McCONVILLE et al., 1999).

Bereits in den 80er Jahre wurde ein erster Versuch gemacht, Isotopenprofile vor Ort ohne Extraktion oder CO₂-Equilibrierung zu erstellen (ALLISON et al., 1987). Dabei wurde direkt der Wasserdampf in der Gasphase beprobt und untersucht, ob das Isotopenprofil in der Gasphase ein Abbild des Isotopenprofils im Bodenwasser ist. Aufgrund technischer Schwierigkeiten bei der Beprobung und Analyse der Gasphase wurde dieser Ansatz jedoch viele Jahre nicht mehr weiterverfolgt.

Mit der vorliegenden Arbeit wird dieser Ansatz wieder aufgegriffen und versucht, den Phasenübergang Wasser-Wasserdampf im Boden isotopisch anhand der Wasserisotope weiter zu erforschen. Im Folgenden sollen zunächst wichtige Kenntnisse über den Einfluss des Phasenübergangs auf diese Isotope dargelegt werden.

1.2 Stand der Forschung

Seit 1933 ist bekannt, dass es Unterschiede zwischen den Dampfdrücken der Wasserisotope H₂¹⁶O, H₂¹⁸O und HD¹⁶O gibt (LEWIS & CORNISH, 1933). Diese Dampfdruckunterschiede führen zu einer unterschiedlichen Verteilung bzw. Fraktionierung der Wasserisotope auf die verschiedenen Phasen. Erst jedoch durch die umfassenden Arbeiten von UREY (1947) und BIGELEISEN und MAYER (1947) konnte der Grad der Fraktionierung unter Gleichgewichtsbedingungen mit Hilfe der statistischen Thermodynamik theoretisch quantifiziert werden. Diese bedient sich mikroskopischen Eigenschaften chemischer Systeme zu beschreiben. Informationen über die mikroskopischen Eigenschaften (d.h. die Energiefrequenzen von Molekülen – vibrierend, rotierend und translatorisch) erhält man dabei aus spektroskopischen Daten (CRISS, 1999). UREY (1947) hat für eine Vielzahl von Gleichgewichtssystemen die zugehörigen Gleichgewichtsfraktionierungsfaktoren in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt.

Seit den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts gibt es experimentell ermittelte Ergebnisse für den Gleichgewichtsfraktionierungsfaktor im System Wasser-Wasserdampf in Abhängigkeit von der Temperatur (u.a. BAERTSCHI & THÜRKAUF, 1960, EHHALT & KNOTT, 1965, HORITA & WESOLOWSKI, 1994). Die umfangreichsten Ergebnisse stammen von MAJOUBE (1971) und sind zu einer Regressionsformel zusammengefasst, die für den Temperaturbereich 0-100 °C gilt. Weitere

Einflussfaktoren auf die Fraktionierung unter Gleichgewichtsbedingungen diskutiert HORITA (2005). Im Vordergrund stehen hier vor allem gelöste Salze und bezüglich geologischer Systeme auch hohe Drücke.

Für die Isotopenfraktionierung bei der Evaporation haben erstmals CRAIG und GORDON (1965) ein Konzeptmodell erstellt. Dabei unterscheiden sie zwischen der Phasengrenzfläche, an der der eigentliche Phasenübergang stattfindet, einer laminaren Grenzschicht oberhalb der Phasengrenze, in der 100 % Luftfeuchte angenommen wird und molekulare Diffusion dominiert, und einer turbulenten Schicht. Trotz seiner Einfachheit hat das Craig-Gordon-Modell bis heute Gültigkeit (HORITA et al., 2008). Ein zentraler Punkt bei diesem Modell ist die Beschreibung der Fraktionierung, die durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Isotope in der laminaren Grenzschicht hervorgerufen wird und nicht mit dem Gleichgewichtsfraktionierungsfaktor erklärt werden kann. Man spricht hier folglich von kinetischer Fraktionierung. Dieser Teilprozess der Evaporation ist bereits viele Male Gegenstand experimenteller Versuche im Labor gewesen (u.a. EHHALT & KNOTT, 1965, STEWART, 1975 und CAPPA et al., 2003). Dabei geben die Ergebnisse dieser Experimente ein Maß für die kinetische Fraktionierung an und machen Aussagen über laminare und turbulente Austauschprozesse. Der Versuchsaufbau bestand in der Regel aus einem Wassergefäß, über das ein trockenes Gas geleitet wurde. Aus dem Isotopenverhältnis des Wassers und des feuchten Gases am Ausgang der Versuchskammer wurde schließlich der kinetische Fraktionierungsfaktor bestimmt. Als den größten Unsicherheitsfaktor nennen KUMAR und NACHIAPPAN (1999, in HORITA et al., 2008) die relative Feuchte. Als weitere Fehlerquelle diskutieren CAPPA et al. (2003) das Übersehen einer möglichen Abkühlung der Phasengrenzfläche während starker Evaporation.

STEWART (1975) hat den Evaporationsprozess an einem einzelnen Wassertropfen in vertikalen Gasströmen mit relativer Feuchten von 0, 50 und 100 % untersucht. Bei trockener Umgebung kam es zur Anreicherung von schweren Isotopen im Tropfen gemäß eines bekannten Zusammenhangs (Rayleigh-Destillation). In feuchter Atmosphäre veränderte sich das Isotopenverhältnis im Tropfen in Abhängigkeit von der Feuchte und dem Isotopengehalt des umgebenen Wasserdampfs. Dabei näherte er sich innerhalb weniger Minuten einem Endwert, der mit theoretischen Berechnungen übereinstimmte. GONFIANTINI (1986) hat kinetische Effekte, die bei Phasenübergängen in ungesättigter Umgebung stattfinden, durch einen empirischen Zusammenhang quantifiziert.

Selbst bei chemischem Gleichgewicht (relative Feuchte = 1) kann ein isotopisches Ungleichgewicht herrschen. Der Hauptprozess ist dann nicht mehr die Evaporation sondern der reine Isotopenaustausch. SHAH (1971) hat diesen experimentell quantifiziert und ermittelt, dass – umgerechnet auf die Fläche eines Wassermoleküls – 60 Wassermolekülen pro Sekunde ihren Aggregatzustand wechseln. Er konnte keine Unterschiede zwischen D_2O und H_2O feststellen. Das Experiment von SHAH wurde bei einer Temperatur von 25 ± 0,5 °C durchgeführt.

Da Austauschprozesse allgemein aber temperaturabhängig sind, ist dieses Ergebnis nicht ohne weiteres auf andere Systeme übertragbar. Die Temperaturabhängigkeit des Isotopenaustauschs zwischen Wasserdampf und wasserdampfgesättigter Luft haben INGRAHAM und CRISS (1998) untersucht. Dabei haben sie statt der Temperatur den Dampfdruck als Variable gewählt. Bei einer fünffachen Erhöhung des Dampfdrucks beobachteten sie eine ca. fünfmal schnellere Anpassung der Isotopenwerte an den finalen Wert.

Neben Dampfdruck der Temperatur entscheiden die dem bzw. auch Austauschfläche und verändernde Wasservolumen über den das zu Anpassungsparameter. Experimente mit zwei isotopisch unterschiedlichen Wasserbehältern von INGRAHAM und CRISS (1993) zeigen, dass bei gleicher Größe der Phasengrenzflächen und Volumina sich beide Wässer über die Zeit isotopisch angleichen, wobei das Isotopenverhältnis des Wasserdampfs in der Gasphase konstant bleibt. Das Isotopenverhältnis in der Gasphase wird durch das Isotopenverhältnis in der flüssigen Phase und den Fraktionierungsfaktor bestimmt, während das End-Isotopenverhältnis im Wasser von den Anfangs-Isotopenverhältnissen der Wässer und deren Volumina abhängt. Bei unterschiedlichen Phasengrenzflächen und/oder Volumina wird es auch zu einer Angleichung der Isotopenverhältnisse der Wässer kommen, jedoch wird sich dabei auch die Signatur vom Wasserdampf ändern. Der Grad der Veränderung des Isotopenverhältnisses des Wassers hängt also sowohl vom Volumen ab, da dies das totale Isotopenverhältnis des Systems bestimmt, als auch von der Größe der Phasengrenzfläche, da über diese Fläche der Austausch stattfindet. Der Anpassungsparameter ist demnach neben der Temperatur auch eine Funktion des Verhältnisses von Austauschfläche zu -volumen. Beide Arbeiten von INGRAHAM und CRISS (1993, 1998) ergaben einen Anpassungsparameter von 0,12 bis 0,18 cm/Tag bei ungefähr 20 °C.

Im Zuge der Untersuchung von Isotopenprofilen in der ungesättigten Zone seit Mitte des letzten Jahrhunderts wurde das Craig-Gordon-Modell ebenfalls auf den Evaporationsprozess in Böden übertragen (u.a. ALLISON, 1982 und BARNES & ALLISON, 1988). Von zentraler Bedeutung ist hier vor allem die laminare Grenzschicht, die im Boden – abhängig von der Mächtigkeit der ungesättigten Zone – um ein Vielfaches größer ist als über einer freien Wasseroberfläche. Dadurch kann es zu einer erheblichen Anreicherung der Isotope im Bodenwasser kommen.

Technische Schwierigkeiten bei der Erhebung von Isotopenprofilen in ariden Gebieten motivierten ALLISON et al. (1987) zu dem Versuch, das Isotopenverhältnis von Bodenwasser indirekt über das Isotopenverhältnis von Wasserdampf in der Bodenluft zu bestimmen. Ein Vergleich der Isotopenprofile in der gasförmigen und der flüssigen Phase zeigte, dass es unterhalb der Evaporationsfront zur Gleichgewichtsfraktionierung kommt. Oberhalb der Evaporationsfront kommt es auch zu kinetischen Fraktionierungseffekten, die jedoch nur im Sauerstoff-18-Profil erkannt werden konnten. Da die Daten jedoch stark gestreut waren, konnte keine klare Aussage über die Bedeutung der kinetischen Fraktionierungseffekte gemacht werden. In einem Laborexperiment zeigten ALLISON et al. (1987) außerdem, dass der Gleichgewichtsfraktionierungsfaktor nach MAJOUBE (1971) auf Böden anwendbar ist. Auch IZBICKI et al. (2000) haben die Gasphase in ariden Böden isotopisch untersucht. Die Ergebnisse einer einjährigen Untersuchung von Isotopengehalten im Bodenwasserdampf zeigen ein Ungleichgewicht zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase kurz nach Beginn der Regensaison ab einer Tiefe von 25,3 m. Die Autoren gehen von einem erheblichen Austausch von Wasser zwischen beiden Phasen aus, während Wasserdampf sich – aufgrund von sehr hohen osmotischen Potenzialen durch gelöste Salze – durch die ungesättigte Zone bewegt. Dies führte auf kleinen Strecken zur Glättung von Unterschieden zwischen beiden Phasen. Deshalb nehmen sie an, dass durch präferentielles Fließen Wasser mit einer anderen Isotopensignatur in tiefe Schichten geführt wurde und dort zu einem Ungleichgewicht der Isotopenzusammensetzung beider Phasen geführt hat. Ein isotopisches Gleichgewicht wurde wieder Ende des nächsten Sommers verzeichnet.

1.3 Zielsetzung dieser Arbeit

Isotopenprofile im Boden sind seit langem ein wichtiges Werkzeug, um Grundwasserneubildung und Evaporationsraten zu bestimmen und ein detailliertes Verständnis von den Prozessen zwischen der Erdoberfläche und dem Grundwasser zu erhalten (u.a. ZIMMERMANN et al., 1967, FONTES et al., 1986). Auch wurde das Craig-Gordon Modell erfolgreich auf den Evaporationsprozess in Böden angewendet (BARNES & ALLISON, 1988). Allgemein gibt es jedoch eine sehr geringe Anzahl an Studien, die den Isotopengehalt in der Boden-Gasphase gemessen haben. Und obwohl mit den Arbeiten von EHHALT und KNOTT (1965) und CRISS (1999) schon lange ein theoretisches Fundament für die Kinetik des Isotopenaustauschs zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase existiert, so hat bisher noch niemand dieses auf den Isotopenaustausch zwischen der Bodenwasser- und Bodengasphase übertragen. In Modellen wird oft mit der Grundannahme gearbeitet, dass sich das isotopische Gleichgewicht im Boden sofort oder nach wenigen Minuten einstellt, was schneller als der Modellierungszeitschritt wäre (BRAUD et al., 2005 und SINGLETON et al., 2004).

Aufgrund neuer Technik, die eine kontinuierliche Analyse von Wasserdampf zulässt, ist es nun möglich, die Kinetik des Isotopenaustauschs im Boden weiter zu erforschen. Dies soll mittels folgender Fragen geschehen:

- Sieht man in der Gasphase eine Reaktion auf eine sich isotopisch verändernde flüssige Phase?
- Welche Einflussfaktoren gibt es?
- Herrscht durch den Eingriff in das System immer noch ein isotopisches Gleichgewicht?
- Wie schnell ist die Anpassungszeit der Gasphase auf ein isotopisch neues Wasser?

Grundlage für die Bearbeitung dieser Fragen sind Säulenversuche, in denen abwechselnd mit (isotopisch) leichtem, salzfreiem und schwerem, salzigem Wasser beregnet wurde. Während der gesamten Versuchsdauer wurde Bodenluft unterhalb der Säule entzogen und auf die Isotopenverhältnisse von Sauerstoff-18 zu -16 und von Deuterium zu einfachem Wasserstoff untersucht. Gleichzeitig wurde der Durchgang in der flüssigen Phase anhand der Leitfähigkeit gemessen. Der Vergleich der Durchgänge in der flüssigen und gasförmigen Phase soll schließlich Aufschlüsse über Reaktionszeiten in Böden geben.

Die Annahmen bei diesen Versuchen sind, dass die Bodenluft vollständig gesättigt und im isotopischen Gleichgewicht mit dem Bodenwasser ist und der Gleichgewichtsfraktionierungsfaktor nach MAJOUBE (1971) berechnet werden darf.

Schließlich können die Ergebnisse dieser Arbeit eventuell auf praktische Anwendungen übertragen werden, bei denen eine hohe zeitliche und räumliche Erfassung der Isotopenbewegung in Böden nötig ist. Dazu gehört die Bestimmung von Isotopenprofilen aus der Bodenluftphase statt aus dem Bodenwasser. Voraussetzung hierfür ist, dass die Zeitdauer bis zum Erreichen von Gleichgewichtsbedingungen kurz genug ist, damit die Gasphase wirklich ein isotopisches Abbild der flüssigen Phase darstellt.

2. Theoretische Grundlagen

Ob die Gasphase – isotopisch betrachtet – ein Abbild der flüssigen Phase ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Hierzu soll als Erstes der Phasenübergang von Wasser in porösen Medien diskutiert werden. Darauf folgen Betrachtungen zur Phasengrenzfläche. Zuletzt werden wichtige Transportprozesse der Wasserisotope in beiden Phasen behandelt.

Da der Fokus dieser Arbeit auf Wasserisotopen liegt, sollen vorab die wichtigsten Konventionen zu Isotopen zusammengefasst werden.

2.1 Isotopennotationen

Diese Arbeit beschäftigt sich nur mit den Sauerstoffisotopen ¹⁶O und ¹⁸O und den Wasserstoffisotopen ¹H und ²H (bzw. D für Deuterium). Das Sauerstoffisotop ¹⁸O hat zwei Neutronen mehr als ¹⁶O und eine Häufigkeit von 0,204 %. Deuterium ist ein Wasserstoffatom mit einem Neutron und hat eine Häufigkeit von 0,015 % (CLARK & FRITZ, 1997).

Isotope werden in der Regel nicht mit ihrer absoluten Konzentration oder Häufigkeit angegeben, sondern als Isotopenverhältnis. Damit ist das Verhältnis aus dem seltenen zu dem häufigen Isotop gemeint. Das Isotopenverhältnis von Sauerstoff-18 zu -16 wäre dann beispielsweise:

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

Zur besseren Handhabe wird immer die Abweichung δ dieses Isotopenverhältnisses von einem festgelegten Standard angegeben (CLARK & FRITZ, 1997):

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Stamdard}}} - 1\right) * 1000 \ [\%o] \tag{2.2}$$

Als Standard wird in den meisten Fällen VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) verwendet. Die Standards für ²H (bzw. D) und ¹⁸O sind (aus CLARK & FRITZ, 1997):

$${}^{2}R_{VSMOW} = (155,75 \pm 0.05) * 10^{-6}$$
 (BAERTSCHI, 1976) (2.3)

$$^{18}R_{VSMOW} = (2005, 20 \pm 0.45) * 10^{-6}$$
 (HAGEMAN et al., 1970) (2.4)

Isotope eines Elementes haben aufgrund ihrer verschiedenen Neutronenanzahl unterschiedliche Massen. Diese Massendifferenzen führen zu Unterschieden in physikalischen und chemischen Eigenschaften, wodurch es bei der Änderung des Aggregatzustandes, bei chemischen Reaktionen oder bei diffusen Transportprozessen zur Veränderung des Isotopenverhältnisses vom schweren zum leichten Isotop kommt. Dieses Phänomen nennt man Isotopenfraktionierung. Das relative Isotopenverhältnis von zwei Phasen oder Stoffkomponenten nennt man Isotopenfraktionierungsfaktor α (CLARK & FRITZ, 1997):

$$\alpha_{Edukt-Produkt} = \frac{R_{Edukt}}{R_{Produkt}} \quad [-] \tag{2.5}$$

Der Fraktionierungsfaktor ist theoretisch und gilt nur bei isotopischen Gleichgewichtsbedingungen und einer gegebenen Temperatur. Er kann über folgende Formel berechnet werden (CLARK & FRITZ, 1997):

$$10^{3} \ln \alpha = a \left(\frac{10^{6}}{T_{K}^{2}} \right) + b \left(\frac{10^{3}}{T_{K}} \right) + c , \qquad (2.6)$$

wobei T_{K} die Temperatur in Kelvin ist. Häufig benutzte Koeffizienten für das System Wasser-Wasserdampf stammen von MAJOUBE (1971) und lauten für Deuterium: a = 24,844; b = -76,248; c = 52,612. Die Koeffizienten für Sauerstoff-18 sind: a = 1,137; b = -0,4156; c = -2,0667.

Um den Isotopenunterschied zweier Phasen oder Stoffkomponenten in der ∞ -Notation angeben zu können, wird der Anreicherungsfaktor ϵ verwendet:

$$\mathcal{E}_{Edukt-\Pr odukt} = \left(\frac{R_{Edukt}}{R_{\Pr odukt}} - 1\right) * 1000 = (\alpha - 1) * 1000 \quad [\%o]$$
(2.7)

Bei bekanntem Wert in der flüssigen Phase und bekannter Temperatur lässt sich nun der Isotopengehalt in der Gasphase für Gleichgewichtsbedingungen auf folgende Weisen berechnen:

1.	$\delta_{g} = \delta_{fl} + 10^{3} \ln \alpha$	(mit Formel 2.6)
2.	$\delta_g = (\delta_{fl} + 1000)/\alpha - 1000$	(nach CLARK & FRITZ, 1997)
3.	$\delta_{g} = \delta_{fl} + \epsilon$	(mit Formel 2.7)

Für Isotopenverhältnisse der flüssigen Phase im Bereich des Standards VSMOW (± 10 ‰) sind die Unterschiede zwischen den bisher genannten Möglichkeiten sehr gering. Bei größerer Abweichung vom Standard entsteht jedoch ein systematischer Fehler (CLARK & FRITZ, 1997). Um dies mit in Betracht zu ziehen, kann der Anreicherungsfaktor mit einem Faktor c multipliziert werden, der die Abweichung

des Isotopenwerts der flüssigen Phase vom Standard VSMOW beschreibt. Daraus ergibt sich folgende vierte Möglichkeit, den Isotopengehalt in der Gasphase zu ermitteln:

4.
$$\delta_q = \delta_{fl} + c^* \epsilon$$

Der Faktor c lässt sich über folgende Formel berechnen:

$$c = \frac{1000 + \delta_{jl}}{1000}$$
(2.8)

2.2 Phasenübergang im System Wasser-Wasserdampf

Aufgrund ihrer thermischen Energie sind Wassermoleküle in der flüssigen Phase in ständiger Bewegung. Dabei stoßen die Moleküle regelmäßig zusammen und werden an der Phasengrenzfläche adsorbiert. Steht genügend Energie zur Verfügung, um die Bindungen zu den Nachbarmolekülen zu trennen, können Wassermoleküle in die gasförmige Phase gelangen. Diese Energie wird durch die Temperatur bestimmt.

Der Teildruck von Wasserdampf in der gesättigten Gasphase heißt Dampfdruck. Er ist neben der Temperatur und dem Druck auch von der Art und Konzentration gelöster Stoffe abhängig (HILLEL, 2004). Der Sättigungsdampfdruck E für Wasser lässt sich mit der Magnus'schen Formel berechnen (nach FOKEN, 2006):

$$E = 6,112 * \exp\left(\frac{17,62 * T}{243,12 + T}\right) \text{ [hPa]}$$
(2.9)

Hierbei wird jedoch keine Unterscheidung zwischen einzelnen Wasserisotopen gemacht. Da schwerere Isotope aufgrund ihrer höheren Massen auch höhere Bindungsenergien haben, ist folglich mehr Energie nötig, um diese Bindungen zu den Nachbarmolekülen zu trennen und sie in die Gasphase zu bringen. Daraus resultiert für schwere Isotope ein geringerer Sättigungsdampfdruck als für leichte Isotope des gleichen Moleküls (CLARK & FRITZ, 1997). SZAPIRO und STECKEL (1967) haben die Sättigungsdampfdrücke für verschiedene Wasserisotope bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt und erhielten bei 20 °C einen Unterschied der Sättigungsdampfdrücke von $H_2^{18}O$ und $H_2^{16}O$ von mehr als 1 %. Leichte Wassermoleküle wechseln somit um 1 % schneller von der flüssigen in die gasförmige Phase.

Kinetische Fraktionierung

Wird der Phasenübergang für einzelne Isotope betrachtet, so kann für den Austausch von $H_2^{16}O$ und $H_2^{18}O$ folgende Reaktion formuliert werden:

$$H_{2}^{16}O_{fl} + H_{2}^{18}O_{g} \leftrightarrow H_{2}^{16}O_{g} + H_{2}^{18}O_{fl}$$
(2.10)

Die Indizes fl und g bedeuten "flüssig" und "gasförmig". Unter Gleichgewichtsbedingungen sind die Hin- und Rückreaktionen aller Isotopomere gleich (Isotopomere sind die isotopisch unterschiedlichen Varianten eines Moleküls). Es laufen also folgende Reaktionen in beide Richtungen gleich schnell ab:

$$H_2^{\ 16}O_{fl} \leftrightarrow H_2^{\ 16}O_g \tag{2.11}$$

$$H_2^{18}O_{fl} \leftrightarrow H_2^{18}O_g \tag{2.12}$$

Dabei ist die Hinreaktion nur abhängig von den Bindungsstärken zwischen den Wassermolekülen, welche wiederum von der zu Verfügung stehenden Energie abhängen. Die Rückreaktion ist eine Funktion der Konzentration (CLARK & FRITZ, 1997).

Nun werden die Hin- und Rückreaktion als Evaporations- (q_{evap}) und Kondensationsstrom (q_{kon}) aufgefasst. Dabei ist q das Produkt aus der Austauschkonstante k und der Konzentration c (CRISS, 1999):

$$q_{evap} = k_{evap} * c_{fl}$$
(2.13)

$$q_{kon} = k_{kon} * c_g \tag{2.14}$$

Für die Isotopomere gibt es jeweils eine eigene Hin- und Rückreaktion. Demnach gibt es hier insgesamt vier zu betrachtende Ströme q. Die vier Reaktionskonstanten sind physikalische Konstanten und können aus der Thermodynamik hergeleitet werden.

Bei einer trockenen Gasphase gibt es im ersten Moment nur die Hinreaktionen, weil noch keine Wassermoleküle in der gasförmigen Phase sind. Die Konzentrationen der Isotopomere in der Gasphase werden nach dem ersten Zeitschritt also nur durch das jeweilige q_{evap} bestimmt. Der Quotient der Ströme q_{evap} von $H_2^{16}O$ und $H_2^{18}O$ entspricht dann dem Isotopenverhältnis R in der Gasphase und der Quotient der Austauschkonstanten k_{evap} dem kinetischen Fraktionierungsfaktor.

Nach dem ersten Zeitschritt sind die Konzentrationen der Isotopomere in der Gasphase nicht mehr Null und es gibt einen Kondensationsstrom q_{kon} . Zunehmende Luftfeuchte bedeutet höhere Konzentrationen der Isotopomere und somit größere Kondensationsströme. Während der ganzen Zeit ist – solange die Temperatur

konstant geblieben ist – die Hinreaktion gleich geblieben. Bei Gleichgewichtsbedingungen gilt schließlich:

$$\frac{q_{evap}^{18}}{q_{evap}^{16}} = \frac{q_{kon}^{18}}{q_{kon}^{16}}$$
(2.15)

Der Quotient aus allen vier Reaktionskonstanten entspricht dann dem Gleichgewichtsfraktionierungsfaktor.

Zu jeder Zeit kann das Isotopenverhältnis zwischen schweren und leichten Isotopomeren in der Gasphase bestimmt werden. Wird dieses zum zugehörigen Isotopenverhältnis in der flüssigen Phase ins Verhältnis gesetzt, ergibt sich ein Fraktionierungsfaktor. Entsprechend Formel (2.7) kann dieser in einen Anreicherungsfaktor umgerechnet werden. Dieser Anreicherungsfaktor beschreibt die Differenz zwischen den delta-Werten der flüssigen und gasförmigen Phase, unabhängig ob ein Gleichgewicht herrscht. Somit stellt er unter Umständen die Summe aus dem bekannten Anreicherungsfaktor ε unter Gleichgewichtsbedingungen und einem kinetischen Anreicherungsfaktor $\Delta \epsilon$ dar. Bei der Berechnung der Anreicherungsfaktoren ist darauf zu achten, ob der Evaporations- oder Kondensationsprozess beschrieben werden soll.

Für den Evaporationsprozess für Sauerstoff-18 gilt beispielsweise (CLARK & FRITZ, 1997):

$$\delta^{18}O_{fl} - \delta^{18}O_{g} = \varepsilon^{18}O_{fl-g} + \Delta\varepsilon^{18}O$$
(2.16)

Isotopische Anpassung

Eine isotopische Anpassung erfolgt immer exponentiell (CRISS, 1999). Damit kann eine Anpassungsfunktion formuliert werden, die die Anpassung über die kontinuierliche Verminderung des Abstandes $\Delta \varepsilon$ vom finalen Wert beschreibt:

$$\Delta \varepsilon(t) = \Delta \varepsilon_0 \exp(-k^{*}t) \quad [\%]$$
(2.17)

Dabei ist $\Delta \epsilon_0$ der anfängliche Abstand, t die Zeit und k' ein Anpassungsparameter. Dieser Anpassungsparameter ist nicht mit der Austauschkonstante k [d⁻¹] zu verwechseln.

Eine isotopische Anpassung hängt von verschiedenen Einflussgrößen ab. INGRAHAM und CRISS (1993, 1998) haben den Einfluss des Sättigungsdampfdrucks und des Verhältnisses aus der Größe der Phasengrenzfläche A und dem Volumen des auszutauschenden Wasserreservoirs V untersucht. Demnach haben sie den Anpassungsparameter k' als Funktion dieser Größen formuliert (CRISS, 1999):

$$k' = k * \frac{A}{V} * E$$

(2.18)

In ihren Experimenten betrachteten sie isotopisch unterschiedliche Wasserreservoire, die sich über die Zeit anglichen. Als Ergebnis ergab sich k' = 0,0086 cm torr⁻¹ d⁻¹.

Die Zeit bis zur vollständigen Anpassung kann auf zwei verschiedene Weisen betrachtet werden. Sie kann als die Zeit angeben wird, ab wann zum Beispiel 99 % der Anpassung erfolgt sind oder wann der $\Delta \varepsilon$ kleiner als eine Standardabweichung ist. Der Nachteil hier ist, dass unterschiedlich festgelegte Standardabweichungen zu verschiedenen Anpassungszeiten führen.

Phasenübergang in porösen Medien

Bei Betrachtungen von Phasenübergängen im System Bodenwasser-Bodenluft kommt hinzu, dass der Sättigungsdampfdruck noch vom hydrostatischen Druck abhängt. Kapillarwasser hat einen niedrigeren hydrostatischen Druck als die freie Wasseroberfläche. Daraus folgt ein erniedrigter Sättigungsdampfdruck. Das Verhältnis des Sättigungsdampfdrucks über einem Meniskus im porösen Medium zu dem über einer freien Wasseroberfläche wird durch die Kelvin-Gleichung beschrieben (umgeformt nach MuÑoz-CARPENA et al., 2005):

$$\frac{E_M}{E} = \exp\left(\frac{\Psi_W M_W}{RT_K}\right)$$
(2.19)

wobei:	Eм	Dampfdruck über dem Meniskus im porösen Medium [Pa]
	Е	Dampfdruck über der freien Wasseroberfläche [Pa]
	Ψ_{W}	Wasserpotenzial [J kg ⁻¹]
	M_{W}	Molargewicht von Wasser [kg mol ⁻¹]
	R	universelle Gaskonstante (8,315 J mol ⁻¹ K ⁻¹)

Manchmal wird im Zusammenhang mit der Kelvin-Gleichung der Begriff der relativen Feuchte (RH) der Bodenluft verwendet (BOHNE, 2005). Diese ist definiert als Verhältnis aus dem Dampfdruck über dem Meniskus zum Dampfdruck über einer freien Wasseroberfläche:

$$RH = \frac{E_M}{E}$$
(2.20)

Nun wird errechnet, dass beispielsweise beim permanenten Welkepunkt eine relative Feuchte in der Bodenluft von 98,8 % herrscht (BOHNE, 2005). Dies kann irrtümlich zu der Annahme führen, dass die Bodenluft beim permanenten Welkepunkt nicht vollständig gesättigt sei. Hier sei jedoch noch einmal darauf hingewiesen, dass die Kelvin-Gleichung das Verhältnis von Sättigungsdampfdrücken

beschreibt und keine Aussage über das Sättigungsdefizit in der Gasphase über der Kapillare macht.

2.3 Phasengrenzfläche

Die Phasengrenzfläche zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase ist ein zentrales Element bei der Frage, wie schnell und unter welchen Umständen sich ein isotopisches Gleichgewicht zwischen diesen beiden Phasen einstellt. Sie entscheidet aufgrund ihrer Größe und ihres Verhältnisses zum Bodenluftvolumen über die Geschwindigkeit, mit der die gesamte Gasphase mit einer neuen Isotopensignatur – herrührend von einem neuen, isotopisch anderen Wasser im System – überprägt werden kann.

In der Vergangenheit wurde die Phasengrenzfläche unter anderem wegen ihrer Bedeutung im Schadstofftransport, bei Lösungsvorgängen im Bodenwasser, Verflüchtigungen und Adsorption an der festen Phase und bei der Adsorption – und damit Retention – von Dämpfen an der Phasengrenzfläche untersucht (COSTANZA-ROBINSON & BRUSSEAU, 2000 und 2002; SKOPP, 1985). Weiterhin charakterisiert sie die Komplexität der Porengrößenverteilung von Luft und Wasser in ungesättigten porösen Medien (ANWAR et al., 2000). Die Phasengrenzfläche korreliert stark mit dem Grad der Wassersättigung des Bodens, ist proportional zur Oberfläche des Mediums (COSTANZA-ROBINSON et al., 2008) und ist von der Textur und Packung des Mediums abhängig (COSTANZA-ROBINSON & BRUSSEAU, 2000).

Die Phasengrenzfläche besteht – morphologisch betrachtet – aus zwei Komponenten: die Meniskenoberflächen in den wassergefüllten Kapillaren und die Adsorptionsfilme auf den Partikeln (CARY, 1994). Dabei steigt die Größe der Grenzfläche zuerst mit steigender Wassersättigung, erreicht dann sehr schnell ihr Maximum, um schließlich bei weiterer Sättigung wieder gegen Null zu streben. Die maximale Ausdehnung liegt bei dem Wassergehalt, bei dem alle Partikeloberflächen mit Wasserfilmen überzogen sind und es noch kein Kapillarwasser gibt (Abb. 1) (COSTANZA-ROBINSON & BRUSSEAU, 2002).



Abbildung 1: Beziehung zwischen normalisierter Größe der Phasengrenzfläche und de Wassergehalt in einem porösen Medium (COSTANZA-ROBINSON & BRUSSEAU, 2002).

2.4 Transportprozesse

Gelangt durch lateralen Zufluss oder Infiltration Wasser mit einer anderen Isotopensignatur in einen betrachteten Bodenausschnitt, wird die Gasphase sofort versuchen, mit den umliegenden wassergefüllten Poren wieder ein isotopisches Gleichgewicht zu erreichen. Hat also die umliegende flüssige Phase ein Isotopenverhältnis R_{fl} , so besitzt der Gasraum unter Gleichgewichtsbedingungen das Verhältnis $R_{g} = \alpha * R_{fl}$. Wenn sich schließlich R_{fl} ändert, gleicht sich die Gasphase mittels Phasenübergang von Wasserisotopen an. Dadurch bildet sich – bei genügender Konnektivität (Ausmaß der Verbindung) der luftgefüllten Poren – ein Konzentrationsgradient innerhalb der Gasphase aus. Dieser kann sowohl durch einfache Diffusion (Teilchenfluss aufgrund eines Konzentrationsgradienten) oder durch größere Wasserdampfbewegungen ausgeglichen werden.

Der Antrieb für die Bewegung von Wasser als Wasserdampf in der Gasphase ist ein Gefälle im hydraulischen Potenzial (resultierendes Potenzial aus Matrix- und Gravitationspotenzial) bzw. im Dampfdruck. Dies kann durch Unterschiede in den Filmdicken des Adsorptionswassers, durch unterschiedliche Krümmungsradien der Menisken oder Unterschiede im osmotischen Druck der Bodenlösung zustande kommen. Solange das Matrixpotenzial im Boden oberhalb des Welkepunktes liegt, führen jedoch selbst große Änderungen im Matrixpotenzial nur zu kleinen Veränderungen Dampfdruck, da die Auswirkungen unterschiedlicher im Meniskenkrümmungen eher gering sind (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 2002). Einen weitaus größeren Effekt auf den Dampfdruck hat dagegen die Temperatur. So kann schon eine Veränderung der Temperatur um 1 °C den gleichen Effekt haben wie die Änderung des Matrixpotenzials um 100 bar (HILLEL, 2004).

Bei Böden in den mittleren Breiten kommt es tagsüber häufig zu einer Erwärmung der obersten Bodenschichten. Dies führt zu einem Anstieg des Dampfdrucks, wodurch sich ein zur Oberfläche hingerichteter Gradient im Boden einstellt. Nun kommt es zur Bewegung des Wasserdampfes entgegengesetzt zum Gradienten. Wasserdampf bewegt sich also von der warmen Oberfläche weg zu kühleren Regionen im Bodeninneren. Nachts, wenn die oberen Bodenschichten schneller auskühlen als tiefer liegende, dreht sich der Gradient um und Wasserdampf bewegt sich wieder Richtung Bodenoberfläche (HILLEL, 2004).

Die Bewegung von Wasserdampf in der Gasphase findet sowohl durch Konvektion als auch durch Diffusion statt, wobei Konvektion nur in den oberen Zentimetern aufgrund von Windstößen eine Rolle spielt (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 2002). Die Transportgleichung von Wasserdampf in der Gasphase für das Isotop i kann folgendermaßen geschrieben werden (BRAUD et al., 2005):

$$q_i^{\nu} = C_i^{\nu} * q_{\nu} - D_i^{\nu} * \frac{\partial C_i^{\nu}}{\partial z}$$
(2.21)

wobei:

- q_i^v Isotopenfluss in der Gasphase [kg m⁻² s⁻¹]
- C_i^{ν} Konzentration des Isotops i in der Gasphase [kg m⁻³]
- q_v Wasserdampffluss in der Gasphase [m s⁻¹]
- D_i^{v} molekularer Diffusionskoeffizient des Isotops i in der Gasphase $[m^2 \ s^{-1}]$
- z Strecke [m]

Hierbei beschreibt der erste Term die Konvektion und der zweite – mit Hilfe des Fick schen Gesetzes – die Diffusion. Der Diffusionskoeffizient erfasst Bodeneigenschaften wie die Größe des luftgefüllten Porenvolumens, die Verteilung und Form der Poren und die Tortuosität. Er ist immer kleiner als der entsprechende Diffusionskoeffizient des Isotops in der freien Atmosphäre (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 2002).

Der Anteil von Wasserdampfbewegung gegenüber dem gesamten Wasserfluss im Boden wird erst bei größerer Trockenheit relevant (HILLEL, 2004). Treffen also zwei isotopisch verschiedene Wässer aufeinander, so müssen auch Prozesse innerhalb der flüssigen Phase beachtet werden.

In der flüssigen Phase kommt es neben der Konvektion und molekularen Diffusion auch zur Dispersion. Diese beschreibt die Verteilung eines Stoffes infolge von unterschiedlichen, lokalen Fließgeschwindigkeiten. Der Isotopenfluss in der flüssigen Phase ist dann (nach BRAUD et al., 2005):

$$q_i^{l} = C_i^{l} * q_l - D_i^{l} * \tau * \theta_l * \frac{\partial C_i^{l}}{\partial z} - \Lambda |q_l| * \frac{\partial C_i^{l}}{\partial z}$$
(2.22)

wobei:

 q_i^{1} Isotopenfluss in der flüssigen Phase [kg m⁻² s⁻¹]

- C_i^1 Konzentration des Isotops i [kg m⁻³]
- q_I Wasserfluss in der flüssigen Phase [m s⁻¹]
- D_i^{I} molekularer Diffusionskoeffizient des Isotops i in der flüssigen Phase $[m^2 s^{-1}]$
- τ Tortuosität [-]
- θ Wassergehalt [m³ m⁻³]
- Λ Dispersionslänge bzw. Dispersivität [m]

Hierbei beschreibt der erste Term die Konvektion, der zweite die Diffusion und der letzte die Dispersion.

3. Methodik

Säulenversuche sind seit den 60er Jahren als eine Labormethode bekannt, mit der Prozesse in der ungesättigten und gesättigten Zone nachgebildet und verstanden werden können. Sie zeichnen sich durch eine nicht-bewegliche Feststoffphase aus, die – in der Regel – vertikal von einer wässrigen Flüssigkeit durchströmt wird (BERGER et al., 2003). Sie können unter gesättigten oder ungesättigten Bedingungen, mit gestörtem oder ungestörtem Lockersedimenteinbau und als Umlauf- oder Durchlaufsäule betrieben werden (KLOTZ & BERGER, 2003).

Säulenversuche können auf vielfältige Fragestellungen angewendet werden, zum und Beispiel der Erforschung Prognose des Stofftransports und der Stoffkonzentration im Sickerwasser im Boden auf dem Weg ins Grundwasser. Relevant sind hier jegliche Schadstoffe wie zum Beispiel Altlastenmaterial, organische Stoffe und Arzneistoffe (LUA-NRW, 2000; BIRKHOLZ, 2007; GEIGES 2002), da sie zu einer Verunreinigung des Grundwassers führen können. Des Weiteren werden Säulenversuche durchgeführt, um bodenphysikalische und hydraulische Kenngrößen eines Sediments zu bestimmen (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT, 2005) und diese anschließend als Modellparameter nutzen zu können. Sie können zudem dazu dienen, die Größe der Phasengrenzfläche Wasser-Luft oder den immobilen Wasseranteil in einem porösen Medium zu untersuchen (ANWAR et al., 2000; VAN HEYDEN, 2006).

Vorteile von Säulenversuchen sind vor allem die bekannten und steuerbaren Randbedingungen, wodurch verschiedene Szenarien untersucht und reproduziert werden können. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hängt jedoch in starkem Maße von der Homogenität des Substrates in der Säule ab. Die größte Homogenität wird beim gestörten Sedimenteinbau erreicht, da hier die Textur-(Inhomogenitäten, Schichtungen) und Strukturgrößen (Körnung, Porosität) des Substrats wenig variieren (KLOTZ & BERGER, 2003).

3.1 Charakterisierung der Substrate

Für die Experimente dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Sande verwendet, wobei jeweils die Korngrößenverteilung, Bodendichte, Packungsdichte, Porosität und gesättigte hydraulische Leitfähigkeit bestimmt wurden.

Korngrößenverteilung

Zur Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde der Sand über Nacht bei 105 °C getrocknet. Anschließend wurden 50 g abwogen und gesiebt. Dabei wurden vier verschiedene Siebe mit folgenden Maschenweiten verwendet: 2000 μ m, 630 μ m, 200 μ m, 63 μ m. Der Anteil an Sand, der in dem jeweiligen Sieb hängen blieb, wurde gravimetrisch ermittelt und die Sande entsprechend folgenden Kategorien eingeteilt:

Tabelle 1: Einteilung von Sanden anhand des Äquivalentdurchmessers (AD-HOC-AG BODEN, 2005).

Sand	Kurzzeichen	Äquivalentdurchmesser [µm]
Feinsand	fS	63 bis < 200
Mittelsand	mS	200 bis < 630
Grobsand	gS	630 bis < 2000

Bodendichte ps

Die Bodendichte ρ_S beschreibt das Verhältnis aus Masse m Sand pro Volumen V, das von diesem Sand eingenommen wird. Hierfür wurden jeweils 100 g, 150 g und 200 g Sand abgewogen und in einen – vorher gewogenen - 250 ml Erlenmeyerkolben gegeben. Dann wurde der Kolben mit Wasser bis zur 250 ml-Marke aufgefüllt und nochmals gewogen.

$$m(Gesamt) = m(Kolben) + m(H_2O) + m(Sand)$$
(3.1)

Zur Bestimmung des verwendeten Wasservolumens wurde zuerst die Masse des Wassers aus der Differenz des Sand- und Wasser-gefüllten Erlenmeyerkolbens und der Masse an Sand bestimmt.

$$m(H_2O) = m(Gesamt) - m(Sand) - m(Kolben)$$
(3.2)

Da die Dichte von Wasser bei Raumtemperatur ca. 1 g cm⁻³ ist, entspricht die Masse an Wasser in etwa auch dem Volumen von Wasser.

$$V(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{\rho(H_2O)} = \frac{m(H_2O)}{1} \approx m(H_2O)$$
(3.3)

Das Volumen des Sandes im Erlenmeyerkolben ist gleich der Differenz aus dem Gesamtvolumen (250 ml) und dem Wasservolumen.

$$V(Sand) = 250ml - V(H_2O)$$
(3.4)
Schließlich ist die Dichte des Sandes gleich dem Quotient aus der Masse und dem Volumen.

$$\rho_s = \frac{m(Sand)}{V(Sand)} \tag{3.5}$$

Porosität n

Die Porosität n wurde im Zuge des Befüllens der Säule bestimmt. Hierzu wurde zuerst die Filteranlage unterhalb des Stechzylinders mit Wasser aufgesättigt und dann der Wasserbehälter gewogen, aus dem die ganze Säule von unten gefüllt wurde. Während das Wasser von unten in die Säule gepumpt wurde, wurde von oben der Sand nach und nach zugegeben. Nach Abschluss des Befüllens wurde der Wasserbehälter nochmals gewogen und die Differenz bestimmt. Aus der Masse m an Wasser, die nun in der Säule war, und dem Volumen V der Säule wurde schließlich die Porosität bestimmt.

$$n = \frac{m(H_2O)}{V(S\ddot{a}ule)}$$
(3.6)

Packungsdichte ρ_P

Die Packungs- oder auch Lagerungsdichte ρ_P wurde ebenfalls im Zuge des Befüllens der Säulen ermittelt. Dazu wurde ein Sandreservoir vor und nach dem Befüllen abgewogen. Aus dieser Differenz, die der Masse m an Sand in der Säule entspricht, und dem Volumen V der Säule konnte die Packungsdichte errechnet werden.

$$\rho_P = \frac{m(Sand)}{V(S\ddot{a}ule)} \tag{3.7}$$

Gesättigte hydraulische Leitfähigkeit k_f

Diese Größe wurde zuerst aus Tracerversuchen mit Natriumchlorid bestimmt. Dazu wurde unter gesättigten Bedingungen (durch eine hohe, konstante Regenrate) zu einem bekannten Zeitpunkt von der Beregnung mit destilliertem zu leicht-salzigem Wasser gewechselt. Anhand der Tracerdurchgangskurve wurde anschließend die Abstandsgeschwindigkeit ermittelt und mit Hilfe der Porosität die Filtergeschwindigkeit berechnet, die bei vollständiger Sättigung gleich der gesättigten hydraulischen Leitfähigkeit ist. Da die Tracerdurchgangskurven jedoch eine große Variabilität aufwiesen, wurde kf nochmals über den Säulenausfluss Q berechnet. Die gesättigte hydraulische Leitfähigkeit ließ sich dann anhand der Beziehung Q zur durchflossenen Fläche A bestimmen, die gleich dem Säulenquerschnitt multipliziert mit der Porosität n ist:

$$\frac{Q}{A_{durchflossene}} = \frac{Q}{A_{quer} * n} = v_f = k_f * I$$
(3.8)

Hierbei ist I der hydraulische Gradient, der bei vollständiger Sättigung und senkrechter Säule gleich eins ist. Die Querschnittsfläche der Säule entspricht – da der Durchmesser 7,2 cm ist – $A_{quer} = 40,72$ cm².

Diese Methode hatte gegenüber den Tracerversuchen mit leicht-salzigem Wasser den entscheidenden Vorteil, dass sie mit wenig Zeitaufwand mehrmals wiederholt werden konnte, um so einen Fehler für die gesättigte hydraulische Leitfähigkeit zu ermitteln. Der Säulenausfluss Q wurde jeweils aus der Menge Wasser bestimmt, die über fünf Minuten aus der Säule tropfte.

3.2 Versuchsaufbau

3.2.1 Säulenapparatur

Die Säulenapparatur für diese Experimente stammte aus dem Institut für Bodenkunde der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg. Das Besondere an dieser Apparatur ist die Gassammelschleife unterhalb des Stechzylinders, die eine direkte Beprobung der Bodenluft erlaubte. Die wesentlichen Bauteile der Säulenapparatur waren die Regenanlage, die aus einem Deckel mit nach unten gerichteten kleinen Stahlröhrchen bestand und über eine peristaltische Pumpe betrieben wurde, der Stahl-Stechzylinder (Höhe = 10 cm; Innendurchmesser = 7,2 cm) mit der Bodenprobe, die Gassammelschleife (GSS) und die Filteranlage zwischen Gassammelschleife und Säulenboden (Abb. 2).

Als Gassammelschleife diente ein perforiertes Stahlrohr, das in einen Acrylring eingearbeitet worden war und zwei Ausgänge hatte (Abb. 3). Um die Gassammelschleife herum wurden Filterflocken aus Baumwolle eingebracht, um die Bodenprobe hydraulisch mit der Filteranlage zu verbinden. Die Filteranlage bestand aus vier Ederol-Filzfiltern mit einem Durchmesser von 80 mm und einem Cellulose-Acetat Membranfilter mit dem Durchmesser von 100 mm und einem Porendurchmesser von 0,45 µm. Eine detaillierte Beschreibung, wie die Säule zusammengebaut wird, befindet sich im Anhang (A2).



Abbildung 2: Aufbau der Säulenapparatur.



Abbildung 3: Perforierte Gassammelschleife mit zwei Ausgängen.

3.2.2 Einbau der Sande

Die verwendeten Substrate waren ein Mittel- und ein Grobsand. Für das Befüllen der Säule mit dem jeweiligen Sand wurde zuerst die Filteranlage inklusive der Filterflockenmasse zwischen der Gassammelschleife von unten her gesättigt. Danach wurden der Sand- und der Wasserbehälter, aus denen die Säule befüllt werden sollte, gewogen. Als nächsten Schritt wurde die Säule von unten weiter mit Wasser befüllt und von oben der Sand löffelweise zugegeben. Dabei wurde hin und wieder die oberste Schicht Sand mit dem Löffel gerührt, um eventuell entstandene Luftblase auszutreiben. Nachdem die Säule bis zur Oberkante des Stechzylinders mit Wasser und Sand gefüllt war, wurden die beiden Behälter nochmals gewogen, um die Menge an Wasser und Sand in dem Stechzylinder zu ermitteln. Aus diesen Werten konnte über das Volumen des Stechzylinders die Packungsdichte und Porosität bestimmt werden. Während des Befüllens wurde das gesamte Wasser, das aus Versehen aus der verschlossenen Gassammelschleife getropft war, aufgefangen, damit die Menge Wasser, die in der gesättigten Säule war, genau bestimmt werden konnte. Als Nächstes wurde ein Matrixpotenzial zwischen -60 bis -100 cm Wassersäule angelegt, um die Bodenfeuchte in der Säule wieder zu senken.

3.2.3 Beregnungswasser und Regenrate

Zum Einstellen von stationären Fließbedingungen innerhalb der Säulen wurde destilliertes Wasser benutzt, das einmal entnommen und in einen abgedichteten Behälter gefüllt worden war. Der Isotopengehalt von Sauerstoff-18 und Deuterium wurde mit einem Laserabsorptionsspektrometer (Wavelength-Scanned Cavity Ringdown Spectroscopy – WS-CRDS G1102-i) der Firma *Picarro* ermittelt und ergab folgende δ -Werte: $\delta^{18}O = -9,55 \pm 0,14$ ‰ und $\delta D = -63,91 \pm 0,56$ ‰. Um mit unterschiedlichen Wässern beregnet zu können, wurde destillierte Wasser mit 99,8 %igem Deuteriumoxid und Natriumchlorid versetzt, so dass das Zielwasser einen Deuteriumgehalt von etwa 10 ‰ und einen Natriumchlorid-Konzentration von 0,1 g l⁻¹ hatte. Der genaue Isotopengehalt wurde später nochmals mit dem WS-CRDS ermittelt. Die Messung ergab folgende δ -Werte: $\delta^{18}O = -9,73 \pm 0,31$ ‰ und $\delta D = 7,14 \pm 1,29$ ‰. Die genaue Verdünnungsrechnung, um beim angereicherten Wasser ein Isotopengehalt von $\delta D = 10,0$ ‰ zu erhalten, steht detailliert im Anhang (A3). Ebenfalls im Anhang sind die Einzelmessungen der Isotopengehalte für die Beregnungswässer aufgelistet (A4).

Für alle Versuchsreihen wurden sehr geringe Regenraten gewählt. Diese wurde mittels peristaltischen Pumpen über einen Rhythmus aus Regenimpuls und Regenpause eingestellt. Um den genauen Zeitpunkt besser definieren zu können, ab wann das neue Wasser auf die Säule regnete, wurde jedem Wasser eine eigene Regenanlage zugeordnet. Da diese jedoch bei gleicher Impulsstärke der peristaltischen Pumpe unterschiedlich viel Wasser abgaben, musste für jede Regenanlage eine eigene Impulsstärke und Intervalldauer gewählt werden. Die Impulsstärke für jede Regenapparatur wurde so gewählt, dass zum einen aus möglichst vielen Stahlröhrchen Wasser heraustropfte und zum anderen die Intervalle zwischen Nicht-Beregnung und Regenimpuls beider Regenanlagen in etwa gleich waren. Die genaue Impulsstärke und Intervalldauer für die jeweilige Regenrate wurde vorher gravimetrisch bestimmt. Dazu wurde mehrmals bei konstanter Impulsstärke und Intervalldauer über fünf Minuten Regenwasser aufgefangen und gewogen. Der Regenimpuls erfolgte in der Regel schließlich alle ein bis zwei Minuten. Ziel war eine Regenrate von 0,15 ml min⁻¹.

Die Regenapparaturen wurden über Silikonschläuche mit dem jeweiligen Vorratsbehälter verbunden, die als einzigen Kontakt zur Umgebungsluft einen Schlauch zur Druckentlastung hatten. Dadurch wurde die Verdunstung – und damit unerwünschte isotopischen Anreicherungseffekte im Wasser – minimal gehalten.

3.2.4 Matrixpotenzial

Um ungesättigte Fließverhältnisse in der Säule herzustellen, wurde unter der Filteranlage ein Schlauch so tief heruntergehängt wie das gewünschte Matrixpotenzial in Zentimeter Wassersäule sein sollte. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Wassersäule im Schlauch nicht abriss, da sonst die Höhe des Schlauch-Endes nicht mehr dem tatsächlichen Matrixpotenzial entsprochen hätte.

3.2.5 Messgrößen

Für die Messung von Deuterium in der Gasphase wurde ein Ausgang der Gassammelschleife über Schläuche mit dem WS-CRDS verbunden. In diesem Gerät wurden die stabile Isotope Sauerstoff-18 und Deuterium kontinuierlich ohne Phasenübergänge mittels Laserabsorption in einer Spiegelkammer gemessen. Das Gerät hatte eine Ansaugrate von etwa 20 ml min⁻¹. Um diese Rate zu minimieren, wurde Stickstoff dazugeleitet. Bei der Beprobung der Gasphase wurden Polyethylenschläuche und keine Silikonschläuche verwendet, da diese eine zu hohe Wasserdampfdurchlässigkeit aufwiesen.

Hinsichtlich der zugrunde liegenden Fragestellung mussten auch gleichzeitig auf Höhe der Gassammelschleife Informationen über die flüssige Phase erhoben werden. Da jedoch eine direkte Beprobung von Deuterium in der flüssigen Phase aufgrund des Versuchsaufbaus der Säule nicht möglich war, wurde dem angereicherten Wasser wie oben bereits erwähnt Natriumchlorid zugegeben. Dadurch konnte – wegen des linearen Zusammenhangs zwischen Leitfähigkeit und Chlorid-Konzentration – über Leitfähigkeitsmessungen an der Gassammelschleife der Durchgang in der flüssigen Phase erfasst werden. Für die Messung der Leitfähigkeit wurden zwei Löcher in die Halterung der Gassammelschleife gebohrt, zwei lange Drähte durchgeschoben und um die mittleren beiden Schleifen gewickelt (Abb. 4). Die Aufzeichnung der Leitfähigkeit erfolgte mit einem CR10 der Firma *Campbell Scientific*.



Abbildung 4: Gassammelschleife mit umwickeltem Draht.

Über längere Strecken können Natriumchlorid und Deuterium sich in ihren Fließeigenschaften unterscheiden (BIRKHOLZ, 2007), weshalb das Deuterium-Signal zeitlich versetzt zum Natriumchlorid am Untersuchungspunkt ankommen kann. Um nun zu überprüfen, dass auf den 10 cm Säulenstrecke keine bedeutende Unterschiede in der Fließgeschwindigkeit von Deuterium und Natriumchlorid auftraten, wurde während eines Vorversuchs am Schlauch-Ende unter der Säule Wasser aufgefangen und auf Deuterium, Chlorid und Leitfähigkeit untersucht. Die Messung von Deuterium erfolgte in einem Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (LGR DLT-100) der Firma LosGatos und bedurfte eines Probevolumens von ca. 1,5 ml. Für die Chloridmessung mit einem Ionen-Chromatographen wurden 5 ml Probe benötigt, jedoch nur 2,5 ml aufgefangen und auf 5 ml verdünnt. Über eine Mischungsrechnung wurde anschließend die Chloridkonzentration der ursprünglichen 2,5 ml ausgerechnet. Dadurch blieb noch Wasser für die Messung der Leitfähigkeit übrig. Diese wurde gemessen, um den Verlauf der Chloridkonzentration mitverfolgen und das Ende des Versuchs abschätzen zu können. Hierzu wurde das Wasser benutzt, das in der restlichen Zeit (also nachdem die beiden 1,5 ml- und 2,5 ml-Proben abgefüllt waren) aus dem Schlauch tropfte. Die Messung erfolgte mit einem WTW LF 539. Um eine vollständige Benetzung des Messwertgebers zu gewährleisten, wurde auch hier mit destilliertem Wasser verdünnt und nachher mit einer Mischungsrechnung der wahre Wert ermittelt.

Als letzte Größen wurden die Temperatur und die Luftfeuchte direkt neben der Säule ebenfalls über einen Mikromec-Logger erfasst, um Schwankungen in den Isotopendaten, die auf Temperatur- oder Feuchteänderungen im Labor zurückzuführen waren, korrigieren zu können. Zusammengefasst wurden also folgende Größen gemessen:

- Deuterium in der Gasphase (alle 10 s)
- Leitfähigkeit in der flüssigen Phase auf Höhe der Gassammelschleife (jede Minute)
- Temperatur neben der Säule (jede Minute)
- Relative Luftfeuchte neben der Säule (jede Minute)

Dazu kamen beim Vorversuch folgende Messungen:

- Deuterium in der flüssigen Phase am Schlauch-Ende unterhalb der Säule (einmal in der Stunde)
- Chlorid-Konzentration in der flüssigen Phase am Schlauch-Ende unterhalb der Säule (einmal in der Stunde)
- Leitfähigkeit in der flüssigen Phase am Schlauch-Ende unterhalb der Säule (einmal in der Stunde)

3.2.6 Schutzkonstruktion für das Messgerät

Zum Ende des Vorversuchs wurde plötzlich statt Bodenluft Wasser durch den Probeschlauch ins Messgerät gezogen. Da solch ein Vorfall zu dauerhaften Schäden in der Analysekammer des Messgerätes führen kann, wurde zum Schutz eine semipermeable Membran in den Probeschlauch eingebaut, so dass nur die wasserdampfgesättigte Bodenluft nicht jedoch Wasser ins Messgerät gezogen wurde.

Während der 1. Versuchsreihe bildete sich jedoch Kondenswasser vor der Membran. dies zu verhindern, wurde für die folgenden Versuchsreihen Um ein Schutzmechanismus mit Klemmventilen errichtet. Hierzu wurden in ein Schlauchstück, das drei Zentimeter hinter dem Säulenausgang an der Gassammelschleife saß, zwei Kontakte gesetzt. Diese hatten im Schlauch einen gewissen Abstand von einander und verzeichneten kontinuierlich den Widerstand. Sobald Wasser durch dieses Schlauchstück fließt, verzeichnet der Datenlogger ein Sinken des Widerstands. Dies ändert eine Schaltung von Klemmventilen, was zum Abquetschen des Probeschlauchs zwischen Säule und Messgerät führt. Durch das geschlossene Klemmventil würde nun jedoch Unterdruck zwischen dem Messgerät und dem Ventil aufgebaut werden, der so stark sein würde, dass auch durch das geschlossene Klemmventil Wasser ins Gerät gezogen werden würde. Aus diesem Grund wurde über ein Y-Stück ein zweites Klemmventil eingebaut, welches sich beim Schließen des ersten öffnet und dem Gerät nun Raumluft liefert. Mit Hilfe dieser neuen Konstruktion konnten die Versuchsreihen wieder unbeaufsichtigt laufen. Die Schaltskizze und der Programmcode für den Betrieb mit einem CR10 sind im Anhang zu finden (A5).

3.3 Versuchsdurchführung

Nachdem die Säule befüllt und wieder auf eine niedrige Bodenfeuchte eingestellt worden war, wurde sie mit der gewünschten Regenrate für einige Tage konstant beregnet. Dies diente zum Einstellen von Gleichgewichtsbedingungen und zur direkten Überprüfung, ob die Säule sich nicht eventuell von unten her aufsättigte. Schließlich wurde die Gassammelschleife über Polyethylen-Schläuche mit dem WS-CRDS verbunden und angefangen die δ -Werte von Deuterium (und Sauerstoff-18) in der Gasphase aufzuzeichnen. Parallel wurden auch die Messgrößen Leitfähigkeit an der Gassammelschleife sowie Temperatur und Luftfeuchte neben der Säule gemessen.

Eine eigene Versuchsreihe bestand nun darin, dass von der Beregnung mit destilliertem Wasser auf die Beregnung mit angereichertem, salzigem Wasser umgestellt wurde. Dabei wurde die Regenrate für das angereicherte, salzige Wasser genauso groß gewählt, wie vorher die Regenrate für das destillierte Wasser war, um stationäre Bedingungen beizubehalten. Sobald das neue Niveau sowohl in den Leitfähigkeitswerten als auch in den Deuterium-Werten erreicht war, wurde wieder mit destilliertem Wasser bei der gleichen Regenrate beregnet. Ein Durchgang war dann beendet, wenn wieder das alte Niveau bei beiden Messgrößen erreicht war.

Bei der letzten Versuchsreihe wurde während der kontinuierlichen Beregnung mit destilliertem Wasser ein Dirac-Impuls mit markiertem Wasser auf die Säule gegeben. Das Volumen des Impulses betrug 215 μ l – genauso viel wie ein Beregnungsstoß destillierten Wassers. Die Konzentration an Deuterium und Natriumchlorid in diesem Dirac-Impuls war um den Faktor 65 größer als in dem sonst verwendeten schweren Wasser. Dieser Faktor stammt aus der Beziehung zwischen den Konzentrationen von Deuterium in dem normalen schweren Wasser und dem einen Liter, auf den die Ampulle mit 99,8 %igem Deuteriumoxid zuvor verdünnt worden war (Anhang A3).

3.4 WS-CRDS

WS-CRDS steht für Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy und beschreibt das Messprinzip von Geräten zur kontinuierlichen Messung von mehratomigen Gasen. Bei der Firma Picarro werden mit WS-CRDS vor allem Treibhausgase, Kohlen- und Wasserisotope untersucht (URL 1). Dabei wird sich zu Nutze gemacht, dass jedes Gas im Nah-Infraroten ein einzigartiges Absorptionsspektrum hat, das bei Unterdruck aus engen, gut aufgelösten scharfen Linien mit charakteristischen Wellenlängen besteht. Indem die Stärke der Absorption von Licht mit den entsprechenden Wellenlängen gemessen wird, kann Stoffes bestimmt werden. die Konzentration des Die Genauigkeit der Konzentrationsmessung hängt von der Stärke der Absorption ab und die wiederum von der effektiven Weglänge, auf der es zur Absorption kommen kann. Weiterhin ist die Ausprägung des Absorptionsspektrums temperatur- und druckabhängig, was eine genaue Überwachung dieser Größen erfordert.

Die Messeinheit im WS-CRDS *Picarro* besteht aus einer 300 cm³ großen Messkammer, in die ein Laser mit festgelegter Frequenz durch einen hoch reflektierenden Spiegel (99,999 %ig) geschickt wird. Innerhalb der Kammer wird der Laser über zwei weitere Spiegel gehalten. Obwohl die Kammer nur 25 cm lang ist, wird durch diese drei Spiegel eine effektive Weglänge von mehr als 20 km erreicht. Der Teil des Lasers, der durch die Spiegel gelangt, wird in einem Photodetektor gemessen. Dieser Anteil ist proportional zur Intensität des Laserlichts in der Kammer. Ab einem bestimmten Schwellenwert im Photodetektor wird der Laser wieder abgeschaltet, wodurch die Intensität des Laserlichts in der Kammer stetig abnimmt. Dieses Abklingen (im Englischen *"ring down"*) wird zeitlich von dem Photodetektor erfasst.

Zur Analyse eines Gases wird dieses in die Messkammer eingeleitet und der Laser angeschaltet. Da das Gas Laserlicht absorbiert, verkürzt sich die Abklingzeit der Lichtintensität nach Abschalten des Lasers. Durch Vergleich der Abklingzeiten zwischen einem Durchgang ohne und mit Gas in der Kammer kann die Konzentration des Gases berechnet werden (Abb. 5). Damit nun die Kammer nicht ständig entleert und wieder mit Gas gefüllt werden muss, wird ein Laser verwendet, dessen Wellenlänge verändert werden kann.



Abbildung 5: Abklingzeiten der Intensität des Laserlichts in einer Messkammer ohne und mit Probegas (URL 2).

So wird immer zwischen der Wellenlänge, in der das Gas absorbiert und der, wo das Gas nicht absorbiert, gewechselt (*"wavelength-scanned*"). Um die Genauigkeit zu erhöhen, werden ganze Bereiche des Absorptionsspektrums abgefahren.

Die Präzision der Messung hängt maßgeblich von der Genauigkeit der Wellenlänge des Laserlichts ab. Hierfür hat die Firma *Picarro* einen eigenen Wellenlängenmonitor

entwickelt, der nicht nur die Wellenlängen des Lasers hoch exakt misst, sondern diese auch aktiv auf die gewollten Wellenlängen abgleichen kann. Dadurch werden Messgenauigkeiten der Gase im ppb- und manchmal sogar im ppt-Bereich erreicht. Herkömmliche Spektrometer, die mit weniger genauen Lasern arbeiten, erreichen oft nur Genauigkeiten im ppm-Bereich.

In Abbildung 6 ist die Messapparatur des WS-CRDS dargestellt. Zu erkennen sind die Laserquelle, der Wellenlängenmonitor, durch den der Laser geschickt wird, bevor er in der Messkammer eintritt, der Photodetektor sowie Datenerfassungsund -analyse-Elektronik und Kontrollfunktionen für den Laser, die Temperatur und den Druck.



Abbildung 6: Messapparatur des WS-CRDS der Firma Picarro (URL 3).

3.5 Dispersionsmodell

In der Auswertung wurde ein Dispersionsmodell an die einzelnen Durchläufe angepasst. Die Grundlage des Dispersionsmodells ist die Advektions-Dispersions-Gleichung (ADG). Sie beschreibt die Änderung der Konzentration eines Stoffes über die Zeit in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit des Wassers und der hydrodynamischen Dispersion (Diffusion + mechanische Dispersion). Die folgende mathematische Beschreibung der (ADG) gilt für den uniformen Wasserfluss ohne Quellen, Senken und Retardierung (TINDALL & KUNKEL, 1999):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C}{\partial z}$$
(3.9)

wobei:	D_z	hydrodyn. Dispersion (longitudinal = z-Richtung) $[m^2 s^{-1}]$
	С	Stoffkonzentration [kg m ⁻³]
	v	mittlere Fließgeschwindigkeit des Wassers [m s $^{-1}$]
	t	Zeit [s]
	z	Fließstrecke [m]

Für die ADG gibt es verschiedene analytische Lösungen für jeweils unterschiedliche Randbedingungen. Bei den Säulenversuchen wurde auf zwei verschiedene Arten beregnet. Bei der 1. bis 7. Versuchsreihe wurde konstant entweder mit schwerem, salzigem oder mit leichtem, salzfreiem Wasser beregnet. Bei der 8. Versuchsreihe wurde ein Dirac-Impuls mit sehr schwerem, salzigem Wasser auf den Sand gegeben und vorher und nachher mit leichtem, salzfreiem Wasser beregnet. Für den ersten Fall mit dem kontinuierlichen Input im Eindimensionalen haben van GENUCHTEN und ALVES (1982) eine analytische Lösung entwickelt:

$$C(t) = C_0 \frac{1}{2} \left[erfc \left(\frac{z - vt}{2\sqrt{D_z t}} \right) + \exp\left(\frac{vz}{D_z} \right) erfc \left(\frac{z + vt}{2\sqrt{D_z t}} \right) \right]$$
(3.10)

Hierbei ist erfc das Komplement zur Gaußschen Fehlerfunktion erf. Es gelten folgende Zusammenhänge (TINDALL & KUNKEL, 1999):

$$erfc(x) = 1 - erf(x) \tag{3.11}$$

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{x}} \int_{0}^{x} \exp(-t^{2}) dt$$
 (3.12)

Die Anfangsbedingung für diesen Fall ist, dass in der gesamten Säule die Konzentration des Tracers (hier also z.B. schweres, salziges Wasser) Null ist. Ab dem ersten Zeitschritt entspricht die Konzentration des Tracers an der Oberkante der Säule der Konzentration C_0 .

Bei einem Dirac-Impuls entspricht die analytische Lösung der ADG der Ableitung der Formel 3.10. Sie lautet nach MAŁOSZEWSKI und ZUBER (1985):

$$C(t) = \frac{m}{Q} * \frac{z}{\sqrt{4\pi D_z t^3}} * \exp\left(\frac{-(z - vt)^2}{4D_z t}\right)$$
(3.13)

wobei: m Tracermenge Q Wasserfluss [m³ s⁻¹]

Bei einem Dirac-Impuls gilt ebenfalls als Anfangsbedingung, dass die Konzentration des Tracers Null ist. Zum Zeitpunkt t = 0 wird dann die Menge m des Tracers auf die Oberkante der Säule gegeben. Für t > 0 entspricht die Konzentration des Tracers an der Oberkante wieder Null. Es wurde hier darauf verzichtet, für die Tracermenge eine Einheit anzugeben, da die Messwerte nicht als Konzentrationen erfasst wurden.

Über den Quotienten aus der Fließstrecke z und der Fließgeschwindigkeit v lässt sich die mittlere Verweilzeit t_0 berechnen.

$$t_0 = \frac{z}{v} \tag{3.14}$$

Die Fließstrecke entspricht für alle Versuche der Länge der Stechzylinders (0,10 m). Der Wasserfluss Q ist gleich der Beregnungsintensität von 0,15 ml min⁻¹ bzw. 2,5E-09 m³ s⁻¹.

4. Ergebnisse

4.1 Charakterisierung der Sande

Korngrößenverteilung

Für die Bestimmung der Korngrößenverteilung wurden vier Siebe mit Maschenweiten zwischen 63 und 2000 µm benutzt. Die prozentuale Verteilung ist in folgender Tabelle zusammengefasst. Die beiden benutzten Sande sind eindeutig ein Grobsand und ein Mittelsand.

Korngröße	Mittelsand	Grobsand
zwischen 63 µm und 200 µm	4 %	0,2 %
zwischen 200 µm und 630 µm	85,2 %	0,8 %
zwischen 630 µm und 2000 µm	10,8 %	99 %

Tabelle 2: Gewichtsprozentuale Verteilung der Korngrößen.

Aufgrund der wenigen Datenpunkte wurde auf eine graphische Darstellung verzichtet.

Bodendichte

Die Bodendichte wurde über das Volumen des Sandes berechnet, das dieser in einem bekannten Volumen Wasser verdrängt. Die mittlere Bodendichte des Mittelsands ist 2,60 \pm 0,17 g cm⁻³ und die des Grobsands 2,75 \pm 0,16 g cm⁻³.

Gesättigte hydraulische Leitfähigkeit

Die gesättigte hydraulische Leitfähigkeit für den Mittel- und Grobsand wurde aus dem Säulenausfluss Q über fünf Minuten und der durchflossenen Querschnittsfläche bestimmt. Da der Gradient bei vollständiger Sättigung gleich eins ist, entspricht der Quotient aus Säulenausfluss und durchflossener Querschnittfläche sowohl der Filtergeschwindigkeit als auch der gesättigten hydraulischen Leitfähigkeit. Der Säulenausfluss wurde 10-mal bei jedem Sand bestimmt. Die mittlere gesättigte hydraulische Leitfähigkeit für den Mittelsand ist (1,334 \pm 0,003)E-04 m s⁻¹. Die gesättigte hydraulische Leitfähigkeit für den Grobsand mittlere ist $(2,972 \pm 0,035)$ E-04 m s⁻¹. Im Anhang befindet sich eine Auflistung der Einzelwerte für den Säulenausfluss der jeweiligen Säule (A6).

Porosität und Packungsdichte

Mit Grobsand wurden insgesamt sieben und mit Mittelsand insgesamt eine Versuchsreihe und der Vorversuch durchgeführt. Die Porosität sowie die Packungsdichte wurden in der Regel für jede Versuchsreihe einzeln bestimmt. Gemittelt ergibt sich für den Grobsand eine Porosität von $0,39 \pm 0,01$ und eine

Packungsdichte von 1,57 \pm 0,04 g cm⁻³. Beim Mittelsand war die mittlere Porosität 0,41 \pm 0,01 und die mittlere Packungsdichte 1,54 \pm 0,04 g cm⁻³.

Bodenfeuchte

Durch unterschiedliche Matrixpotenziale bei den einzelnen Versuchsreihen wurde versucht, verschiedene Bodenfeuchten zu erzeugen. Die gravimetrische Auswertung am Ende der Versuchsreihen zeigte jedoch, dass die Bodenfeuchte für alle Reihen etwa zwischen 8 und 10 Vol% lag. Für den Vorversuch und die 7. und 8. Versuchsreihe konnten keine Bodenfeuchten bestimmt werden, da sich die Säule vor der Bestimmung aufgesättigt hatte.

4.2 Vorversuch

Während des Vorversuchs wurde am Mittelsand überprüft, ob Deuterium und Chlorid (bzw. die Leitfähigkeit) in ihrem Transportverhalten unter ungesättigten Bedingungen signifikante Unterschiede aufweisen. Dazu wurde am Schlauchende unterhalb der Säule Wasserproben entnommen und auf den Deuteriumgehalt, die Chloridkonzentration und die Leitfähigkeit analysiert, während die Säule abwechselnd mit leichtem und schwerem, salzigem Wasser beregnet wurde. Die Beprobung fand fast kontinuierlich vom 06.02.2009 7:00 Uhr bis zum 08.02.2009 23:25 Uhr statt.

Der Wechsel der Beregnungswässer fand zu folgenden Zeiten statt:

- von leichtem zu schwerem, salzigem: 05.02.2009 16:00 Uhr
- von schwerem, salzigem zu leichtem: 06.02.2009 18:00 Uhr
- von leichtem zu schwerem, salzigem: 07.02.2009 18:35 Uhr
- von schwerem, salzigem zu leichtem: 08.02.2009 16:59 Uhr

Die Beregnungsrate variierte zwischen 0,17 und 0,19 ml min⁻¹. In der graphischen Darstellung zeigen sich insbesondere bei den ansteigenden Ästen keine signifikanten Unterschiede zwischen Deuterium, Chlorid und der Leitfähigkeit (Abb. 7). Lediglich bei den Plateaus sind kleine Abweichungen festzustellen.



Abbildung 7: Graphische Darstellung der Ergebnisse des Vorversuchs, in der Flüssigproben am Schlauchende auf Deuterium, Chlorid und Leitfähigkeit analysiert wurden.

4.3 Zeitversatz zwischen Säulenausgang und Messgerät

Der Säulenausgang an der Gassammelschleife wurde über Polyethylenschläuche mit dem Messgerät verbunden. Die Länge der Schläuche betrug zwischen einem und anderthalb Meter. Nach Anschluss der Säule an das Messgerät dauerte es einige Minuten, bis der Schlauch komplett mit Bodenluft gefüllt und Diffusionseffekte verschwunden waren. Einige Male wurde der daraus resultierende Zeitversatz, bis das Messgerät den tatsächlichen Messwert für die Bodenluft anzeigt, notiert. Dazu wurde der Zeitpunkt festgehalten, wann die Säule angeschlossen wurde, und mit dem Zeitpunkt verglichen, ab wann die Isotopenwerte und der Wassergehalt auf einem Plateau angekommen waren. Für den Wassergehalt variierte der Zeitversatz zwischen 2:12 und 10:14 Minuten, für Deuterium zwischen 5:16 und 8:10 Minuten und für Sauerstoff-18 zwischen 3:15 und 4:07 Minuten. Bei der 1. Versuchsreihe war der Zeitversatz wegen der Membran in dem Verbindungsschlauch mit 14:29 für den Wassergehalt und 17:49 Minuten für Deuterium wesentlich höher. Bei Sauerstoff-18 sieht man in dieser Versuchsreihe erst nach über einer Stunde ein stabiles Plateau. Vorher ist ein sinusförmiger Verlauf zu erkennen. Für die Auswertung der Daten wurde diese Information über den Zeitversatz wegen der hohen Variabilität und der geringen Anzahl an Beobachtungen nicht verwertet.

4.4 Beschreibung der Versuchsreihen

Allgemeine Beobachtungen bei den Versuchsreihen

Bei allen Versuchsreihen ist eine Reaktion der Gasphase auf eine sich isotopisch verändernde flüssige Phase sichtbar. Dabei wird der Durchgang, der in der Bodenwasserphase stattfindet, in der Bodenluftphase qualitativ nachempfunden. Mit

Ausnahme der 7. Versuchsreihe erfolgt der Durchgang in der Gasphase immer langsamer als in der flüssigen Phase. Der zeitliche Versatz zwischen beiden Durchgängen variiert zwischen den einzelnen Versuchsreihen. Bei dem Versuch mit Mittelsand (7. Versuchsreihe) ist der Beginn des Durchgangs in beiden Phasen zeitlich wesentlich später.

Vorgehensweise für die Beschreibung

Zur Beschreibung der 1. bis 8. Versuchsreihe werden zuerst die Randbedingungen, besondere Merkmale und der Versuchsbeginn der einzelnen Versuchsreihe zusammengefasst. Der Versuchsbeginn ist immer der Zeitpunkt, ab dem entweder kontinuierlich mit einem anderen Wasser beregnet oder ein Dirac-Impuls mit markiertem Wasser auf den Sand gegeben wurde. Die beiden entscheidenden Messgrößen bei allen Versuchsreihen waren die Leitfähigkeit als Tracer für die flüssige Phase und Deuterium als Tracer in der Gasphase. Beide Größen wurden auf der Höhe der Gassammelschleife untersucht. Durch Beregnung mit verschiedenen Wässern wurden zeitliche Verläufe in den Daten dieser Messgrößen erzeugt, die sich je durch ein Startplateau, einen Durchgang und ein Schlussplateau auszeichnen.

Um objektiv den Zeitpunkt zu bestimmen, ab wann der Durchgang anfängt, wurde laufend die Ableitung der Regressionsgerade bestimmt, die durch eine vorgegebene Anzahl an Messwerten der jeweiligen Größe verläuft. Hierzu wurde die Funktion STEIGUNG in MICROSOFT EXCEL benutzt. Für die Leitfähigkeit wurde immer über fünf Datenpunkte die Ableitung bestimmt. Da diese Messgrößen exakt jede Minute erfasst wurde, entspricht dies fünf Minuten. Bei Deuterium wurden die Daten zuerst mit Hilfe der MICROSOFT EXCEL Funktion SVERWEIS so geordnet, dass nun auch für jede volle Minute nur ein Messwert wiedergegeben wurde. Aufgrund des höheren Rauschens in den Deuteriumdaten wurde zur Bestimmung des Durchgangsbeginns die Ableitung aus 30 Messpunkten gemittelt. Bei der 8. Versuchsreihe wurde bei Deuterium nur über 20 Messpunkte gemittelt, um die Sensibilität zu erhöhen.

Als Nächstes wurde ein Schwellenwert für die Ableitung festgelegt. In den Versuchsreihen ist der Amplitude der einzelnen Plateaus von Deuterium und der Leitfähigkeit immer unterschiedlich. Dies hat einen direkten Einfluss auf die ermittelten Zeitpunkte der Übergänge, wenn mit einem festen Schwellenwert bezüglich der Originaldaten gearbeitet wird. Um nun nicht für jede Versuchsreihe einen eigenen Schwellenwert für jede Messgröße festlegen zu müssen, wurden die Daten normiert und die Ableitung aus diesen Daten bestimmt. Zur Normierung wurde immer der einzelne Messwert ins Verhältnis zum absoluten Maximum und Minimum des jeweiligen Durchgangs gesetzt. Erst danach wurde die Ableitung der Regressionsgerade und der Zeitpunkt abgelesen, ab wann der Schwellenwert überoder unterschritten wurde.

Im ansteigenden Ast beginnt der Durchgang, sobald für die Leitfähigkeit der Schwellenwert von 0,1 μ S cm⁻¹ min⁻¹ und für Deuterium der Schwellenwert von 0,5 ‰ min⁻¹ überschritten wird, und endet, wenn diese Schwellenwerte endgültig

wieder unterschritten werden. Im *absteigenden* Ast beginnt der Durchgang, sobald bei der Leitfähigkeit der Schwellenwert -0,1 μ S cm⁻¹ min⁻¹ bzw. bei Deuterium der Schwellenwert -0,5 ‰ min⁻¹ unterschritten sind. Das Schlussplateau ist schließlich erreicht, wenn diese Schwellenwerte kontinuierlich überschritten werden.

Bei einigen Durchgängen waren diese Schwellenwerte nicht sensibel genug, weshalb dann der Schwellenwert 1,0 μ S cm⁻¹ min⁻¹ bzw. 1,0 ‰ min⁻¹ benutzt wurde. Im Gegensatz zur Leitfähigkeit war der Zeitpunkt des Wechsels zwischen Plateau und Durchgang bei Deuterium oft nicht eindeutig. Hier wurde dann der Zeitpunkt gewählt, ab dem nur noch vereinzelte Ableitungen unter- bzw. oberhalb des Schwellenwerts liegen. Sobald dieser Zeitpunkt bestimmt war, wurde über das gesamte Plateau ein Mittelwert gebildet (entspricht dem "Plateauwert"). Schließlich konnte die Dauer des Durchgangs sowie die Differenz zwischen den Plateaus errechnet werden.

Zusätzlich zu der Beschreibung der Verläufe der Leitfähigkeit und Deuterium wurden Sauerstoff-18 und die gemessene Temperatur und relative Feuchte aus dem Labor zusammen in einer Graphik aufgetragen und ihr Verlauf beschrieben. Beide Beregnungswässer hatten einen fast gleichen Isotopengehalt von Sauerstoff-18 (Kapitel 3.2.4).

In den Beschreibungen steht "LF" für "Leitfähigkeit", "D" für "Deuterium", "T" für "Temperatur" und "RH" für "relative Feuchte". Mit "Anstieg" ist immer der erste Teil einer Versuchsreihe gemeint, in der die Messwerte der Leitfähigkeit und Deuterium durch die Beregnung mit schweren, salzigem Wasser von einem tieferen auf ein höheres Plateau gehen. Analoges gilt für den "Abstieg". Dies gilt auch bei Beschreibungen der Daten von Sauerstoff-18-, Temperatur- und relative Feuchte.

Unterteilung der Versuchsreihen

Aufgrund der jeweiligen Versuchsanordnungen lassen sich alle acht Versuchsreihen in drei Gruppen aufteilen. Die erste Gruppe enthält alle Versuchsreihen, in denen planmäßig kontinuierlich entweder mit leichtem, salzfreiem oder schwerem, salzigem Wasser beregnet wurde. Unterschiede bestehen nur in dem angelegten Matrixpotenzial. Zu dieser Gruppe gehören die 2., 3., 5 und 6. Versuchsreihe. In der zweiten Gruppe sind die 1., 4. und 7. Versuchsreihe. Sie zeichnen sich durch Variationen im Versuchsaufbau aus und sind deshalb nicht direkt mit denen aus der ersten Gruppe vergleichbar. Die dritte Gruppe besteht nur aus der 8. Versuchsreihe. Diese zeichnet sich vor allem durch die andere Beregnungsweise aus (Dirac-Impuls). Zudem besteht sie aus 5. Teilreihen, mit denen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse überprüft wurde. In der detaillierten Beschreibung der Versuchsreihen sollen diese drei Gruppen getrennt vorgestellt werden. Folgende Tabelle enthält eine Übersicht über alle Versuchsreihen.

Tabelle 3: Ubersicht über die Ver	suchsreihe	n 1 bis 8	inklusive de:	s Vorvers	uchs (Vor-	V.).				
Parameter	Einheit	Vor-V.	1	2	ω	4	5	6	7	8
Substrat		Вш	Sɓ	сp	Sɓ	Sɓ	Sɓ	Sɓ	Вш	Sɓ
Regenrate	ml/min	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Matrixpotenzial	cm	-30	-40	-40	-25	-25	-10	-10	-10	-40
Merkmal			Membran			geschlos-			Para-	Dirac-
						sene GSS			film	Impuls
Beregnungsstart			24.02.	04.03.	08.03.	14.03.	18.03.	20.03.		
mit schwerem Wasser			09:31	8:33	18:00	11:16	20:02	13:35		
Beregnungsstart			03.03.	04.03.	11.03.	15.03.	19.03.	21.03.	31.03.	
mit leichtem Wasser			12:00	21:44	12:37	21:32	17:45	14:25	18:53	
Porosität	ı	0,41	0,40	0,40	0,38	0,38	0,38	0,38	0,42	0,39
Packungsdichte	g/cm³	1,57	1,53	1,53	1,62	1,62	1,60	1,60	1,51	1,57
Bodenfeuchte	V0 %	I	7,92	7,92	10,12	10,12	8,01	8,01	I	I
Messgrößen										
Deuterium (g)	%0	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Deuterium (fl)	%0	×								
Leitfähigkeit	μS/cm	×	×	×	×	×	×	×	×	×
(auf Höhe der GSS)										
Leitfähigkeit am Schlauchende	μS/cm	×								
Chlorid am Schlauchende	mg/l	×								

4.4.1 Ergebnisse der ersten Gruppe

Bei allen Versuchsreihen wurde Grobsand mit einer Regenrate von 0,15 ml/min kontinuierlich entweder mit leichtem, salzfreiem oder schwerem, salzigem Wasser beregnet. Der Hauptunterschied bestand in dem angelegten Matrixpotenzial, das bei der 2. Versuchsreihe -40 cm, bei der 3. -25 cm und bei der 5. und 6. Versuchsreihe –10 cm betrug. Unterschiede in der Porosität und Packungsdichte kommen daher, dass die Säule nach manchen Versuchsreihen zur Bestimmung der Bodenfeuchte auseinander gebaut wurde und demnach für die nächste Versuchsreihe beim Zusammenbauen die Porosität und Packungsdichte erneut bestimmt wurden.

Ein Vergleich zwischen diesen vier Versuchsreihen zeigt keine großen Unterschiede im Durchgang der Leitfähigkeit. Beim Durchgang von Deuterium sind die 2., 3. und 5. Versuchsreihe untereinander ebenfalls sehr ähnlich. Die 6. Versuchsreihe zeichnet sich durch einen späteren Durchgang von Deuterium aus.

Nun soll beispielhaft für die erste Gruppe die 3. Versuchsreihe detailliert beschrieben werden. Anschließend wird noch kurz auf eine Besonderheit während der 6. Versuchsreihe eingegangen. Im Anhang sind die zugehörigen Tabellen mit exakten Werten von markanten Punkten inklusive Grafiken aller Versuchsreihen zusammengestellt (A7). Da die 8. Versuchsreihe bereits in diesem Kapitel beschrieben wird, befinden sich im Anhang nur Ergebnisse zu dieser Reihe bezüglich der Modellierung.

3. Versuchsreihe

Beim Anstieg findet der Übergang von Plateau zu Durchgang in der Leitfähigkeit früher statt als bei Deuterium (Abb. 8). Da das Plateau bei beiden Messgrößen nicht eindeutig erreicht wurde, ist der obere Plateauwert gleich dem letzten Messwert. Beim Abstieg ist der Übergang bei beiden Messgrößen zum gleichen Zeitpunkt, zeitlich aber - im Gegensatz zum Anstieg – deutlich nach hinten verschoben. Die niedrigen ("unteren") Plateauwerte für die Leitfähigkeit liegen zwischen 4 und 8 μ S/cm und die höheren ("oberen") zwischen 96 und 97 μ S/cm. Die Messwerte für Deuterium bewegen sich unten zwischen -137 und -134 ‰ und oben zwischen -68 und -67 ‰. Die Zeitdauer des Durchgangs und die Amplituden sind beim Anstieg jeweils größer als beim Abstieg.



Abbildung 8: 3. Versuchsreihe: Durchgang von Deuterium und Leitfähigkeit. Links: Beregnung mit schwerem, salzigem Wasser. Rechts: Beregnung mit leichtem, salzfreiem Wasser.

Die Messwerte für Sauerstoff-18 liegen beim Anstieg mit einer Standardabweichung von 0,14 zwischen -18,14 und -17,15 ‰ und haben einen leicht positiven Trend über den gesamten Messzeitraum (Abb. 9). Beim Abstieg schwanken die Werte mit der gleichen Standardabweichung zwischen -18,16 und -17,36 ‰ und zeigen keinen signifikanten Trend.



Abbildung 9: 3. Versuchsreihe: Verlauf von Sauerstoff-18, der Temperatur und der relativen Feuchte. Links: Beregnung mit schwerem, salzigem Wasser. Rechts: Beregnung mit leichtem, salzfreiem Wasser.

Die Temperatur variiert während des Anstiegs zwischen 21,32 und 22,31 °C. Bis zur dritten Stunde nach Versuchsbeginn liegt sie eher im oberen Bereich, sinkt danach innerhalb etwa einer Stunde ab und bleibt bis zur 16ten Stunde im unteren Temperaturbereich. Die relative Feuchte liegt beim Anstieg zwischen 39,30 und 41,70 % und während des Abstiegs zwischen 40,8 und 45,5 %. Während des Anstiegs ist ab der sechsten Stunde ein stark negativer Trend zu erkennen. Der Verlauf beim Abstieg ist dagegen weitaus konstanter.

6. Versuchsreihe

Während der zweiten Hälfte des Durchgangs – als wieder mit leichtem, salzfreiem Wasser beregnet wurde – ist ein signifikanter Anstieg in den Werten vom Wassergehalt von ca. 20000 auf 27000 ppm und von Sauerstoff-18 von ca. -17,5 auf -16,7 ‰ zu sehen. Die Änderungen von Sauerstoff-18 sind nicht auf Schwankungen der Temperatur zurückzuführen, da diese während dieser Zeit konstant war.



Abbildung 10: 6. Versuchsreihe: Sauerstoff-18, Wassergehalt und Temperatur während der zweiten Hälfte des Durchgangs..

Kurz vor dem Anstieg ist ein sprunghafter Abfall im Wassergehalt zu sehen. Zur gleichen Zeit wurde der Druck der Stickstoffflasche reguliert, da der Druck im Zuge des Leerwerdens der Stickstoffflasche bereits merklich abgefallen war. Der anschließende Anstieg dauert etwa sechs Stunden. Danach sind diese beiden Messgrößen wieder auf einem Plateau. Die Daten von Deuterium zeigen keine Reaktion auf die Veränderung des Stickstoffdrucks.

4.4.2 Ergebnisse der zweiten Gruppe

Die Versuchsreihen der zweiten Gruppe zeichnen sich gegenüber der ersten Gruppe durch Veränderungen im Versuchsaufbau aus. Während der 1. Versuchsreihe saß eine Membran in einem Schlauchstück zwischen der Säule und dem Messgerät. Die 4. und 7. Versuchsreihe sollten helfen, die Fließwege der Luft durch die Säule besser zu verstehen. Dazu wurden bei der 4. Versuchsreihe beide Ausgänge der Gassammelschleife mit dem Messgerät verbunden, um dort jegliches Einströmen der Luft auszuschließen. In der 7. Versuchsreihe wurde der Übergang zwischen Stechzylinder und Verschlussring mit luftundurchlässigem Parafilm abgedichtet (Hersteller: American National Can Company). Die 1. und 4. Versuchsreihe wurde mit Grobsand bei einem Matrixpotenzial von -40 und -25 cm durchgeführt und die 7. Versuchsreihe mit Mittelsand bei einem Matrixpotenzial von -10 cm. Im Vergleich

zu den Versuchsreihen der ersten Gruppe zeigen sich in der 1. und 4. Versuchsreihe keine wesentlichen Unterschiede in den Durchgängen der beiden Hauptmessgrößen. Nur der Verlauf der Isotopendaten wies in der 1. Versuchsreihe größere Schwankungen auf. Von allen Versuchsreihen dieser Arbeit hat die 7. eine Sonderstellung, weshalb sie nun ausführlicher vorgestellt werden soll.

7. Versuchsreihe

Da sich bei der Beregnung mit schwerem, salzigem Wasser die Gassammelschleife mit Wasser gefüllt hatte, liegen für die 7. Versuchsreihe nur Daten vom Abstieg vor. Im Vergleich zu der 1. bis 6. Versuchsreihe fing der Durchgang hier wesentlich später an. Somit beginnt der Durchgang bei der Leitfähigkeit nach 7,5 Stunden und bei Deuterium nach ca. 8 Stunden. Bei Deuterium ist der Durchgang nach ca. 15,5 Stunden nach Versuchsbeginn beendet, während das Ende bei der Leitfähigkeit bei dem letzten Messwert liegt, da das Tailing im Messzeitraum nicht richtig erfasst wurde. Die Zeitdauer der Durchgänge beträgt demnach bei der Leitfähigkeit ca. 13 Stunden und bei Deuterium etwa 7,5 Stunden. Da bei beiden Messgrößen das Startplateau etwa zur gleichen Zeit verlassen wird, erfolgt somit der Durchgang in der Gasphase schneller als in der flüssigen Phase. Diese Beobachtung ist bei keiner bisherigen Versuchsreihe gemacht worden. Die Amplitude zwischen den Plateaus liegt bei der Leitfähigkeit bei 89 μ S/cm und bei Deuterium bei 64 ‰. Auffallend bei der Leitfähigkeit ist der hohe Wert des Schlussplateaus (-32 μ S/cm). Bei beiden Messgrößen ist ein Abfallen der Werte ab der 20. Stunde zu erkennen.



Abbildung 11: 7. Versuchsreihe: Verlauf der Leitfähigkeit und Deuterium (links) und von Sauerstoff-18, der Temperatur und der relativen Feuchte (rechts). Beregnung nur mit leichtem, salzfreiem Wasser.

Sauerstoff-18 variiert zwischen -17,92 und -16,98 ‰ mit einer Standardabweichung von 0,15 ‰. Zwischen der 14. und 20. Stunde werden die Isotopenwerte zunehmend schwerer. Danach fallen sie wieder leicht ab. Dieser Trend ist ebenfalls in den Temperaturdaten zu erkennen. Diese schwankt zwischen 21,84 und 23,34 °C. Die relative Feuchte schwankt zwischen 41,0 und 43,3 % mit einem auffallend positiven Trend ab der 19. Stunde. Beim Auseinanderbauen der Säule wurde entdeckt, dass die Gassammelschleife bis auf insgesamt vier Löcher an den beiden Ausgängen komplett verstopft war. Vor Beginn der nächsten Versuchsreihe wurde sie deswegen mit Hilfe eines Ultraschallbades wieder durchlässig gemacht.

4.4.3 Ergebnisse der dritten Gruppe

Zur dritten Gruppe gehört nur die 8. Versuchsreihe, in der im Gegensatz zu allen anderen nicht kontinuierlich mit schwerem, salzigem Wasser beregnet, sondern nur ein Dirac-Impuls auf den Sand gegeben wurde. Dies sollte helfen, die Transportprozesse in der flüssigen und gasförmigen Phase besser zu verstehen und die Reproduzierbarkeit der Durchgänge zu überprüfen. Insgesamt wurden so fünf Durchgänge nacheinander durchgeführt, ohne die Säule zwischendurch auseinander zu bauen oder vom Messgerät zu nehmen. Die einzelnen Teilreihen sind mit Buchstaben gekennzeichnet. Die Zeitpunkte der Dirac-Impulse waren:

A: 10.04.2009 17:21 B: 11.04.2009 09:01 C: 12.04.2009 07:46 D: 12.04.2009 22:58 E: 13.04.2009 19:35

In Abbildung 12 sind alle fünf Teilreihen der 8. Versuchsreihe untereinander grafisch dargestellt. Die Zeitachse – mit der Formatierung hh:mm – umfasst immer 23 Stunden. Hier wurde im Gegensatz zu den bisherigen Darstellungen auf der Zeit-Achse die Echtzeit aufgetragen, damit der Zusammenhang zwischen Temperaturverlauf und Tagszeit klar wird. Links ist jeweils der Durchgang von Deuterium und der Leitfähigkeit aufgetragen und rechts Sauerstoff-18, die Temperatur und die relative Feuchte. Zur besseren Vergleichbarkeit ist die Skalierung der Hochachsen bei allen Teilreihen gleich.

Grundlegende Beobachtungen sind bei der Leitfähigkeit und bei Deuterium der steile Anstieg und das lange Tailing beim Abstieg. Obwohl jedes Mal versucht wurde, die gleiche Menge Wasser mit der Pipette auf den Sand zu geben, so zeigen sich doch bei beiden Messgrößen Unterschiede sowohl in den jeweiligen Maxima der Durchgänge als auch im Zeitpunkt, ab wann der Durchgang beginnt. Vor allem bei Deuterium sind die Tailings jedes Mal unterschiedlich ausgeprägt. Bei den beiden letzten Teilreihen ist hier sogar im absteigenden Ast ein zweites Maximum zu sehen. Im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchsreihen erfolgt aber auch bei der 8. Versuchsreihe der Durchgang in der flüssigen Phase (Leitfähigkeit) schneller als in der Gasphase (Deuterium).



Abbildung 12: 8. Versuchsreihe Teilreihen A bis E. Links: grün = D; braun = LF. Rechts: blau = RH; rot = Temperatur; lila = ¹⁸O.

Da das Schlussplateau am Ende der Durchgänge außer in der Teilreihe B nie erreicht wurde, wird im Folgenden nicht die Dauer der Durchgänge oder die Lage der Schlussplateaus angegeben. Stattdessen wird der Zeitpunkt angegeben, wann bei der Leitfähigkeit und bei Deuterium der Übergang vom ersten Plateau zum Durchgang stattfindet und wann das Maximum erreicht ist. Zudem werden diese Zeitpunkte zwischen Leitfähigkeit und Deuterium jeweils noch miteinander verglichen, um den Zeitversatz zwischen den Durchgängen beider Messgrößen zu charakterisieren.

Der Anstieg in der Leitfähigkeit fängt zwischen 0:47 und 0:54 Stunden nach dem Dirac-Impuls an (Tab. 4). Die Teilreihe A unterscheidet sich – mit einem Anstiegsbeginn nach erst 1:26 Stunden – deutlich von den nachfolgenden. Die Plateauwerte liegen zwischen 3,58 und 5,49 μ S/cm. Das Maximum erfolgt zwischen 3:15 und 4:11, wobei auch hier die Teilreihe A wieder von den anderen abweicht. Das Maximum liegt zwischen 20,50 und 24,76 μ S/cm.

	Α	В	С	D	E
LF Anstieg	1:26	0:47	0:54	0:49	0:52
	5,49 µS/cm	4,13 µS/cm	3,58 µS/cm	3,62 µS/cm	3,63 µS/cm
LF Max.	4:11	3:15	3:40	3:30	3:26
	24,76	24,49	20,98	24,00	20,50
	µS/cm	µS/cm	µS/cm	µS/cm	µS/cm
D. Ametica	1:39	1:48	2:14	2:12	2:16
D Anstieg	-128,17 ‰	-134,83 ‰	-135,99 ‰	-135,71 ‰	-136,64 ‰
D Max.	4:25	3:58	5:12	4:39	4:35
	-107,79 ‰	-108,15 ‰	-111,82 ‰	-111,80 ‰	-119,55 ‰
Zeitversatz					
zwischen	0:13	1:01	1:20	1:23	1:24
Anstiegen					
Zeitversatz					
zwischen	0:14	0:43	1:32	1:09	1:09
Maxima					

Tabelle 4: Beschreibung markanter Punkte der 8. Versuchsreihe.

Bei Deuterium starten die Durchgänge zwischen 1:39 und 2:16 Stunden nach dem Dirac-Impuls. Während bei der Leitfähigkeit der Anstieg in der Teilreihe A zeitlich später erfolgt, findet er bei Deuterium zeitlich früher statt als bei den anderen Teilreihen. Bis hin zur Teilreihe C passiert der Anstieg von Deuterium immer später. Das Ausgangsplateau variiert zwischen -136,64 und -128,17 ‰. Hier besteht ein negativer Trend zwischen den Teilreihen. Das zeitliche Erreichen der Maxima, das zwischen 3:58 und 5:12 Stunden liegt, weist im Vergleich keinen einheitlichen Trend auf. In den Werten der Maxima hingegen ist wiederum ein negativer Trend sichtbar. Die Maxima schwanken zwischen -107,79 und -119,55 ‰.

Zum Vergleich der Durchgänge beider Messgrößen wurde der Zeitversatz zwischen den jeweiligen Anstiegsbeginnen bestimmt. Hier zeigt sich, dass bei der Teilreihe A nur 0:13 Stunden vergehen, bis nach dem Anstieg der Leitfähigkeitswerte auch bei Deuterium der Durchgang beginnt. Bis hin zur Teilreihe E vergrößert sich dieser Zeitversatz auf 1:24 Stunden. Ein ähnliches Schema taucht auch bei dem Zeitversatz zwischen den Maxima auf. Bei der Teilreihe A liegen die Maxima von der Leitfähigkeit und Deuterium nur 0:14 Stunden auseinander, während später ein Versatz von bis zu 1:32 Stunden zu erkennen ist.

Die Verläufe der Messgrößen Sauerstoff-18, Temperatur und relative Feuchte (RH) sind zwischen den einzelnen Teilreihen stark unterschiedlich. Sauerstoff-18 variiert während der dreieinhalb Versuchstagen zwischen -18,26 und -16,27 ‰. Die jeweiligen Maxima und Minima (auch für Temperatur und relative Feuchte) der fünf Teilreihen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Temperatur erreicht während der Teilreihe E mit 21,04 °C ihr absolutes Minimum und mit 25,59 °C bei der Teilreihe A ihr absolutes Maximum. Zudem zeigt sie – genauso wie Sauerstoff-18 – einen ausgeprägten Tagesgang mit Maxima am Nachmittag. Die relative Feuchte schwankt während der gesamten Zeit zwischen 38,70 und 52,90 % und weist durchgängig einen positiven Trend auf. Beim Vergleich zwischen Temperatur und Sauerstoff-18 ist zu erkennen, dass das Tagesmaximum von Sauerstoff-18 zeitlich immer früher eintrifft als das Tagesmaximum der Temperatur. Dabei variiert der zeitliche Versatz dieser Maxima zwischen 0:40 und 2:50 Stunden.

	Α	В	С	D	E
¹⁸ O Min.	-18,02 ‰	-18,10 ‰	-18,00 ‰	-18,26 ‰	-18,26 ‰
¹⁸ 0 Max.	-16,27 ‰	-16,77 ‰	-17,19 ‰	-16,76 ‰	-16,97 ‰
¹⁸ O Stabw.	0,36	0,22	0,15	0,22	0,24
T Min.	21,28 °C	21,31 °C	21,13 °C	21,09 °C	21,04 °C
T Max.	25,59 °C	24,46 °C	22,44 °C	24,20 °C	23,62 °C
RH Min.	38,70 %	42,20 %	43,30 %	45,50 %	47,30 %
RH Max.	45,30 %	47,40 %	50,50 %	52,90 %	52,40 %
Zeitversatz					
zwischen					
Maxima	1:06	2:02	2:48	0:40	2:50
von ¹⁸ 0					
und T					

Tabelle 5: Minima, Maxima und Standardabweichung (Stabw) von Sauerstoff-18, Temperatur und relative Feuchte in den einzelnen Teilreihen der 8. Versuchsreihe.

Am 13.04.2009 zwischen 17 und 19 Uhr ist ein plötzliches Absinken der Sauerstoff-18-Werte um ca. 1,5 ‰-Punkte zu erkennen. Die Temperatur zeigt während dieser Zeit ebenfalls einen leichten Trend nach unten, wohingegen die relative Feuchte um 7 %-Punkte ansteigt. Zwischen 17:30 und 18:30 Uhr hat ein Gewitter mit Regenschauern stattgefunden.

4.5 Korrektur der Isotopendaten

Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Isotopengehalte der beiden Wässer in der flüssigen Phase δ_{fl} und die Mittelwerte der unteren und oberen Plateaus der gemessenen Isotopenwerte der Gasphase. Zusätzlich wurden Werte für die Gasphase bei 25 °C und Gleichgewichtsbedingungen eingetragen. Diese wurden mit dem korrigierten Anreicherungsfaktor berechnet (vgl. Kapitel 2.1).

Tabelle 6: Übersicht über die Isotopengehalte der beiden Wässer δ_{flr} , δ_g und zugehörige Werte in der Gasphase δ_g bei 25 °C und Gleichgewichtsbedingungen.

		δ _{fl}	δ_{g} (gem.)	С	ε (25 °C)	δ _g (25 °C)
H_2O_{leicht}	¹⁸ 0	-9,55 ‰	-17,61 ‰	0,99045	9,39 ‰	-18,85 ‰
	D	-63,91 ‰	-134,27 ‰	0,93609	79,51 ‰	-138,34 ‰
H_2O_{schwer}	¹⁸ 0	-9,73 ‰	-17,56 ‰	0,99027	9,39 ‰	-19,36 ‰
	D	7,14 ‰	-66,34 ‰	1,00714	79,51 ‰	-72,94 ‰

Der Isotopengehalt von Sauerstoff-18 im leichten Wasser ist $\delta^{18}O = -9,55 \pm 0,14$ ‰ und im schweren Wasser $\delta^{18}O = -9,73 \pm 0,31$ ‰. Im Rahmen einer Standardabweichung kann somit der Isotopengehalt für Sauerstoff-18 für beide Wässer als gleich betrachtet werden. Die Variabilitäten, die trotzdem in den Messreihen von Sauerstoff-18 zu sehen sind, korrelieren eindeutig mit der Temperatur. Die Temperatur variiert insgesamt zwischen 21,0 und 25,6 °C. Für die spätere Anpassung der Dispersionsmodelle sollen die Isotopendaten auf eine Temperatur von 25 °C korrigiert werden.

Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Isotopendaten wurde als Erstes der Gesamteffekt des Phasenübergangs auf die Isotopenfraktionierung quantifiziert. Dieser Gesamteffekt kann durch die Differenz zwischen dem bekannten Isotopenwert in der flüssigen Phase und dem gemessenen Wert in der Gasphase beschrieben werden. Diese Differenz wird Anreicherungsfaktor ϵ genannt (vgl. Kapitel 2.1) und wurde für Deuterium und Sauerstoff-18 getrennt ermittelt. Dabei wurde nur mit den Daten gearbeitet, die eindeutig zu einem Plateau gehören und keinen Bestandteil eines Durchgangs sind. Zudem wurde immer der jeweils aktuelle Wert von Sauerstoff-18 in der flüssigen Phase für die Berechnungen benutzt, selbst wenn der Fehler – hätte man über die gesamte Zeit gemittelt – nicht signifikant gewesen wäre. In Abbildung 13 ist der Anreicherungsfaktor von gegen die Temperatur aufgetragen. Sauerstoff-18 Die Gleichung der Regressionsgerade ist: $\delta^{18}O = -0.18*T + 11.94$. Mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,25 ist der Zusammenhang zwischen Anreicherungsfaktor und Temperatur relativ schwach.

Herrschen Gleichgewichtsbedingungen zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase, kann bei bekannter Temperatur und Isotopengehalt in der flüssigen Phase ein theoretischer Isotopengehalt für die Gasphase berechnet werden (MAJOUBE, 1971). Um zu berücksichtigen, dass die Isotopengehalte der Wässer von dem Standard VSMOW abweichen, wurde hier mit einem korrigierten Anreicherungsfaktor gearbeitet. Die Beziehung zwischen dem korrigierten Anreicherungsfaktor und der Temperatur wurde ebenfalls in Abbildung 13 dargestellt. Diese Gleichgewichtslinie hat eine Steigung von -0,08 und ist damit im Betrag flacher als die Regressionsgerade der gemessenen Daten.



Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit der Differenz zwischen dem Isotopenwert von Sauerstoff-18 in der flüssigen und der gasförmigen Phase inkl. erwarteter Beziehung bei Gleichgewichtsbedingungen (nach MAJOUBE, 1971).

Analog wurde mit den Daten von Deuterium verfahren. Hier wurde beobachtet, dass die Anreicherungsfaktoren, die den Unterschied zwischen dem schweren Wasser in der flüssigen und der gasförmigen Phase beschreiben (hohes Plateau), tendenziell größer sind als die Anreicherungsfaktoren für Messwerte vom niedrigen Plateau. Da am Ende jedoch nur mit einer Korrektur für Deuterium gearbeitet werden soll, wurde der Anreicherungsfaktor beider Wässer zusammen gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 14). Die Regressionsgerade hat die Gleichung $\delta D = -2,21*T + 120,17$ und ein Bestimmtheitsmaß von 0,45. Die Steigungen der Gleichgewichtslinien sind -1,06 (niedriges Plateau) und -1,15 (hohes Plateau). Auch bei Deuterium sind die Steigungen der Gleichgewichtslinien im Betrag flacher als die der Regressionsgerade.



Abbildung 14: Temperaturabhängigkeit der Differenz zwischen dem Isotopenwert von Deuterium in der flüssige Phase und dem gemessenen Wert in der Gasphase inkl. erwarteter Beziehung bei Gleichgewichtsbedingungen (nach MAJOUBE, 1971).

Selbst in erörterten Beziehungen wenn den oben zwischen den Anreicherungsfaktoren und der Temperatur die Daten aus der 8. Versuchsreihe mit eingegangen sind (da es nur dort Temperaturen von über 25 °C gab), soll für die spätere Korrektur der 8. Versuchsreihe die Temperaturabhängigkeit nochmals separat untersucht werden. Dies dient zur Verbesserung der Modellierung, da während der gesamten 8. Versuchsreihe deutlich höhere Temperaturen verzeichnet wurden. Da mit einem Dirac-Impuls und nicht mit einer kontinuierlichen Beregnung von schwerem, salzigem Wasser gearbeitet wurde, besteht die Datenbasis nur aus "niedrigen Plateaus". Um also das Start- und Schlussplateau miteinander vergleichen zu können, ist eine Umrechnung wie vorher nicht nötig. Von daher wurden hier direkt die gemessenen Daten benutzt und nicht die Anreicherungsfaktoren. Um die Beziehung zwischen den Isotopendaten und der Temperatur noch genauer zu erfassen, wurde bei Deuterium und Sauerstoff-18 ein gleitendes Mittel über 10 min gebildet. Hierdurch wurde maßgeblich die - durch das Messgerät verursachte _ Streuung der Daten reduziert. Bei der Temperaturkorrektur für die ersten sieben Versuchsreihen wurde kein gleitendes Mittel benutzt, da dies die Steigung der Regressionsgerade nicht geändert hätte.

Bei der 8. Versuchsreihe zeigte sich, dass das Temperaturmaximum gegenüber dem Maximum in den Werten von Sauerstoff-18 immer zeitlich nach hinten versetzt ist. Um dies zu berücksichtigen, wurden die Temperatur- und Isotopen-Zeitreihen so gegeneinander verschoben, dass das Bestimmtheitsmaß maximal wurde. Der Zeitversatz der Temperatur beträgt gegenüber Sauerstoff-18 74 min. Die Regressionsgerade hat die Gleichung δ^{18} O = 0,181*T – 21,57 mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,65. Nun sollten diese Ergebnisse zu den theoretischen Werten unter Gleichgewichtsbedingungen ins Verhältnis gesetzt werden. Hierzu wurde die Summe aus dem korrigierten Anreicherungsfaktor und dem bekannten Wert in der flüssigen Phase für jede Temperatur gebildet. Dies ergibt die theoretischen Isotopenwerte für die Gasphase. Der daraus resultierende lineare Zusammenhang ist über folgende Gleichung beschreibbar: $\delta^{18}O = 0,08*T - 20,91$. Aus der anderen Betrachtungsweise hier folgt, dass die Steigungen der Regressionsgeraden positiv sind. Die Steigung der Gleichgewichtslinie ist auch hier kleiner als die der Regressionsgerade der gemessenen Daten.



Abbildung 15: Temperaturabhängigkeit von Sauerstoff-18 (gleitendes Mittel über 10 min) während der 8. Versuchsreihe inkl. erwarteter Beziehung bei Gleichgewichtsbedingungen (nach MAJOUBE, 1971).

Bei Deuterium wurde ebenfalls das gleitende Mittel über 10 min gebildet. Diesmal brauchte die Temperatur-Zeitreihe für ein optimales Bestimmtheitsmaß nur um 12 min nach hinten verschoben werden. Die Regressionsgerade hat die Gleichung $\delta D = 1,88*T - 175,99$ mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,73. Die Gleichgewichtslinie hat die Steigung 1,06.



Abbildung 16: Temperaturabhängigkeit von Deuterium (gleitendes Mittel über 10 min) während der 8. Versuchsreihe inkl. erwarteter Beziehung bei Gleichgewichtsbedingungen (nach MAJOUBE, 1971).

Abhängigkeit der Residuen

Obige Erörterung der Temperaturabhängigkeit der Isotopendaten hat gezeigt, dass die gemessene Gasphase nicht im theoretischen Gleichgewicht mit der flüssigen Phase nach MAJOUBE (1971) ist. Die Werte von Sauerstoff-18 sind dabei im Mittel 1,6 ‰-Punkte zu schwer und die von Deuterium 7,5 ‰-Punkte. Um diesen Unterschied zum Gleichgewichtswert genauer zu untersuchen, wurden diese Residuen auf ihre Abhängigkeit von der Temperatur, Dampfdruck und Sättigungsdefizit überprüft. Der Isotopengehalt der Gasphase unter Gleichgewichtsbedingungen wurde hier auf die vier verschiedenen Weisen berechnet, wie sie in Kapitel 2.1 vorgestellt wurden. Dies wurde für jedes Plateau bei beiden Isotopen getrennt gemacht. Ein Vergleich der Bestimmtheitsmaße R² zeigt, dass nur bei dem unteren Plateau eine leichte Temperaturabhängigkeit der Residuen besteht (Tab. 7).

	Plateau	1000 ln α	α	3	с*ε
Temperatur	Oben: 180	0,01	0,01	0,01	0,01
	Oben: D	0,16	0,17	0,14	0,14
	Unten: 180	0,21	0,21	0,21	0,21
	Unten: D	0,20	0,26	0,17	0,20
Dampfdruck	Oben: 180	0,03	0,03	0,03	0,03
	Oben: D	0,03	0,03	0,03	0,03
	Unten: 180	0,04	0,04	0,04	0,04
	Unten: D	0,04	0,05	0,03	0,04
Sättigungsdefizit	Oben: 180	0,05	0,05	0,05	0,05
	Oben: D	0,00	0,00	0,00	0,00
	Unten: 180	0,12	0,12	0,11	0,12
	Unten: D	0,11	0,13	0,09	0,11

Tabelle 7: Bestimmtheitsmaße für die Abhängigkeit der Residuen von verschiedenen Größen.

Ein weiterer Versuch, die Residuen zu erklären, wurde mit der Analyse der isotopischen Zusammensetzung der Laborluft gemacht.

Isotopengehalt der Laborluft

Um den Luftstrom aufrechtzuerhalten, der durch das kontinuierliche Entnehmen von Luft aus der Gassammelschleife durch das Messgerät verursacht wird, muss Laborluft in die Säule einströmen. Hierbei gibt es drei potenziellen Strömungswege in die Säule: durch den zweiten Ausgang der Gassammelschleife, entlang des Stechzylinders am Verschlussring oder von oben durch den Sand. Die einströmende Laborluft hatte eine relative Feuchte von 35 bis 53 %. Dies bedeutet, dass isotopisch bereits markierte Luft in die Säule gezogen wurde. Dieser Einfluss ist dann signifikant, wenn die Austauschrate von Isotopen zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase gering ist. Um also zu versuchen, die Residuen aus einer Mischung zwischen Säulenluft und Laborluft zu erklären, wurde schließlich vom 09.05.2009 bis zum 18.05.2009 kontinuierlich der Laborluft gemessen. Eine parallele Messung von Säulenluft und Laborluft war aufgrund nur eines Messgerätes bei den Durchgängen nicht möglich gewesen.

Gleichzeitig zu der Messung des Wassergehalts in ppm und dem Isotopengehalt der Luft wurde wieder die Temperatur und die relative Feuchte wenige Zentimeter von dem Probeschlauch entfernt gemessen. Die Ergebnisse zeigen bei der Temperatur und somit auch bei den Isotopen einen ausgeprägten Tagesgang. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

	H ₂ O	δ ¹⁸ Ο	δD	Т	RH
	[ppm]	[‰]	[‰]	[°C]	[%]
Minimum	6403	-18,62	-139,15	21,10	46,50
Maximum	14320	-11,39	-87,29	26,45	58,80
Standardabweichung	1688	1,42	10,56	1,28	2,82

Tabelle 8: Zusammenfassung der Ergebnisse der Laborluft-Analyse.

Allgemein zeigen die Isotope eine schwache Abhängigkeit von der Temperatur (δ^{18} O: R² = 0,23; δ D: R² = 0,31) und der relativen Feuchte (δ^{18} O: R² = 0,20; δ D: R² = 0,07). Aus diesem Grund wurden diese Ergebnisse nicht mit in die endgültige Korrektur der Daten mit einbezogen.

Zusammenfassung

Die Analyse der verschiedenen Einflussfaktoren auf das Isotopensignal hat gezeigt, dass die Werte von Sauerstoff-18 zu 25 bis 65 % und von Deuterium zu 47 bis 73 % temperaturabhängig sind (R² der vier Regressionsgeraden). Die Residuen zwischen dem gemessenen und den jeweiligen Gleichgewichtswerten in der Gasphase zeigen keinen eindeutigen Zusammenhang mit der Temperatur, Dampfdruck oder Sättigungsdefizit. Da auch die Messung der Laborluft keine eindeutigen Abhängigkeiten aufgewiesen hat, wurden die Daten nun wie folgt korrigiert.

Wie bereits erwähnt, sollten alle Isotopendaten auf eine Temperatur von 25 °C umgerechnet werden. Dazu wurde die Differenz zwischen den 25 °C und der aktuell gemessenen Temperatur gebildet, mit folgenden Faktoren verrechnet und zu dem aktuell gemessenen Isotopenwert hinzugerechnet.

$$\delta_{korr} = \delta_{unkorr} + a * (25^{\circ}C - T)$$
(4.1)

Für die 1. bis 7. Versuchsreihe wurden die Faktoren a = 0,18 für Sauerstoff-18 und 2,2 für Deuterium verwendet. Für die 8. Versuchsreihe wurde bei Sauerstoff-18 0,18 und bei Deuterium 1,88 eingesetzt. Diese Faktoren entsprechen den Beträgen der Steigungen der Regressionsgeraden. Diese Korrektur basiert auf dem Zusammenhang, dass eine höhere Temperatur eine geringere Fraktionierung bewirkt und die Isotopendaten in der Gasphase somit positiver werden. Dadurch liegen die korrigierten Isotopendaten über den unkorrigierten, wenn die aktuelle Temperatur unterhalb von 25 °C liegt. Der Abstand zwischen den korrigierten und unkorrigierten Daten ist umso größer, je weiter die aktuelle Temperatur von 25 °C abweicht.

Zur Überprüfung der Güte der Temperaturkorrektur kann der Vergleich der korrigierten Sauerstoff-18-Daten mit den unkorrigierten dienen. Diese Größe war bei beiden Beregnungswässern in etwa gleich, weshalb hier keine Durchgänge zu beobachten waren. Folgende Abbildung zeigt diesen Vergleich für die 3. und 8. Versuchsreihe. Zusätzlich zum Temperaturverlauf ist der theoretische Erwartungswert bei 25 °C unter Gleichgewichtbedingungen eingezeichnet. Für das leichte Wasser ergibt sich ein theoretischer Wert in der Gasphase bei 25 °C von $\delta_g = -18,85 \%$ und für das schwere Wasser $\delta_g = -19,36 \%$. In Abbildung 17 wurde der Mittelwert (-19,11 ‰) aufgetragen.



Abbildung 17: Vergleich der korrigierten Sauerstoff-18-Daten mit den unkorrigierten am Beispiel der 3. Versuchsreihe (links: Anstieg; rechts: Abstieg) und zwei Teilreihen der 8. Versuchsreihe. Zusätzlich ist das erwartete Niveau für 25 °C aufgetragen.

Es fällt auf, dass bei keiner der gezeigten Versuchsreihen die korrigierten Werte auf der Gleichgewichtslinie oder überhaupt auf einer Geraden liegen. Vielmehr ist der Abstand zwischen dem theoretischem Wert und die korrigierten Daten nun noch größer. Bei der Versuchsreihe 8A liegt die Temperatur zu anfangs bei 25 °C, weshalb zwischen korrigierten und unkorrigierten Daten kein Unterschied ist.

4.6 Modellierung

Als letzter Schritt der Auswertung wurde das Dispersionsmodell an die Durchgänge angepasst. Wie bereits in Kapitel 3.5 beschrieben, wurde für die 8. Versuchsreihe eine andere Lösung der Advektions-Dispersions-Gleichung (ADG) benutzt als für die 1. bis 7. Versuchsreihe. Anpassungsparameter waren die Tracermenge m, der Dispersionskoeffizient D und die Geschwindigkeit v. Die Anpassung der Modelle wurde in MICROSOFT EXCEL 2003 mit Hilfe der SOLVER-Funktion durchgeführt. Da EXCEL jedoch für die erfc-Funktion fehlerhafte Ergebnisse lieferte, wurde für die Anpassung der Modelle der 1. bis 7. Versuchsreihe mit der Summenkurve des Dirac-Modells gearbeitet. Ein zusätzlicher Anpassungsparameter war das Startplateau.

Zur Beschreibung der Anpassungsqualität wurden fünf verschiedene Gütemaße getestet:

- 1. Minimierung der Summe der Abstände zwischen gemessenen (x_{gem}) und modellierten (x_{mod}) Werten $(\Sigma (x_{gem} x_{mod}))$
- 2. Minimierung der Summe der betraglichen Abstände ($\Sigma |x_{gem} x_{mod}|$)
- 3. Minimierung der Summe der Abstandsquadrate ($\Sigma (x_{qem} x_{mod})^2$)
- 4. Maximierung des Bestimmtheitsmaßes R²
- 5. Maximierung des Nash-Sutcliffe Indexes (NSI). Dieser vergleicht die Abweichung der modellierten von den gemessenen Werten mit der Abweichung der gemessenen Werte vom gemessenen Mittelwert (\bar{x}_{gem}) (NASH & SUTCLIFFE, 1970):

$$NSI = 1 - \frac{\Sigma (x_{gem} - x_{mod})^2}{\Sigma (x_{gem} - \overline{x}_{gem})^2}$$
(4.2)

Das Bestimmtheitsmaß und der NSI sind Gütemaße, die eine Aussage über die Qualität der Anpassung machen. Für beide gilt, dass bei einem Parameterwert von eins eine absolute Übereinstimmung zwischen gemessenen und modellierten Werten vorliegt. Der Nachteil bei dem 1. Gütemaß ist, dass die beste Anpassung erreicht wird, wenn der Modellwert konstant dem Mittelwert der gemessenen Daten entspricht.

Beispielhaft wurden alle fünf Anpassungsmöglichkeit auf die 3. Versuchsreihe angewendet. Die Ergebnisse dazu befinden sich im Anhang (A8). Der Vergleich zeigt, dass das Bestimmtheitsmaß und der NSI sich nicht signifikant voneinander unterscheiden (Unterschiede sind erst ab der fünften Nachkommastelle festzustellen). Dies liegt daran, dass die Messgenauigkeit Größenordnungen unter dem Betrag der Durchgangsamplitude liegt. Weiterhin fällt auf, dass die Summe der Abstandsquadrate die gleichen Ergebnisse wie R² und der NSI liefert, was in der Berechnungsweise der Gütemaße begründet ist. Schließlich wurde sich nun für die Summe der Abstandsquadrate als Gütemaß entschieden, weil hier die Parameter mit denen aus den Berechnungen mit R² und dem NSI übereinstimmten. Die Anpassungsparameter aller Versuchsreihen sind im Anhang (A8) zusammengestellt.

In Anlehnung an die ausführliche Beschreibung der 3. und 7. Versuchsreihe in Kapitel 4.4 soll hier nun auch grafisch die Ergebnisse der Modellierung für diese beiden Versuchsreihen dargestellt werden. Dies wird kombiniert mit der Darstellung der temperaturkorrigierten Deuteriumdaten, indem neben den Daten für die Modellierung auch die unkorrigierten Isotopendaten in die Grafiken hinzugefügt wurden. Die Modellierung zeigt für die gezeigten Versuchsreihen optisch eine gute Anpassung.



Abbildung 18: 3. Versuchsreihe: Oben: Durchgänge der Leitfähigkeit (gemessen bzw. modelliert). Mitte: Deuterium (gemessen bzw. modelliert) inklusive der unkorrigierten Isotopendaten. Links: Beregnung mit schwerem, salzigem Wasser. Rechts: Beregnung mit leichtem, salzfreiem Wasser. Unten: 7. Versuchsreihe. Beregnung nur mit leichtem, salzfreiem Wasser.
Vergleich der ersten sechs Versuchsreihen

Ein Vergleich der angepassten Modelle zeigt, dass der Verlauf der Leitfähigkeit sich nur in der Höhe des oberen Plateaus unterscheidet (Abb. 19). Der Zeitpunkt der ersten Reaktion ist beim Anstieg nach $0:43 \pm 0:11$ Stunden und beim Abstieg nach $0:58 \pm 0:32$ Stunden. Für diesen Vergleich wurden nur die ersten sechs Versuchsreihen verwendet, da in der 7. Versuchsreihe mit Mittelsand und in der 8. mit einem Dirac-Impuls gearbeitet wurden.



Abbildung 19: Vergleich der LF-Modelle für die ersten sechs Versuchsreihen. Links: Beregnung mit salzigem Wasser. Rechts: Beregnung mit salzfreiem Wasser.

Die Durchgänge von Deuterium zeigen ebenfalls eine Variabilität der Plateaus (Abb. 20). Die erste Reaktion auf ein neues Wasser ist nach 1:44 \pm 0:29 Stunden und beim Abstieg nach 2:04 \pm 0:30 Stunden nach Versuchsbeginn. Trotz der Variationen beim Versuchsaufbau (geschlossene Gassammelschleife und Parafilm) sind im Verlauf der 1. und 4. Versuchsreihe keine Besonderheiten zu erkennen.



Abbildung 20: Vergleich der Deuterium-Modelle für die ersten sechs Versuchsreihen. Links: Beregnung mit schwerem Wasser. Rechts: Beregnung mit leichtem Wasser.

Um nun die Versätze zwischen den Durchgängen der Leitfähigkeit und Deuterium zu beschreiben, wurden die Differenzen in x- und y-Richtung bestimmt. Die Differenz in x-Richtung beschreibt die Unterschiede in den Hochwerten zu bestimmten Zeitpunkten. Für die Berechnung wurden die Modellergebnisse zuerst normiert und anschließend für jeden Zeitschritt die Differenz der Modellwerte berechnet und anschließend wieder gegen die ursprüngliche Zeitskala aufgetragen. Die Resultate sind in Abbildung 21 dargestellt. Die maximale Differenz bei der Beregnung mit schwerem, salzigem Wasser liegt zwischen 0,17 und 0,37 der Gesamtamplitude. Bei der Beregnung mit leichtem, salzfreiem Wasser schwankt die maximal Differenz zwischen 0,21 und 0,40 der Gesamtamplitude.



Abbildung 21: Differenz zwischen den Hochwerten der Leitfähigkeit und Deuterium über die Zeit. Links: Beregnung mit schwerem, salzigem Wasser. Links: Beregnung mit leichtem, salzfreiem Wasser.

Die Differenz in y-Richtung beschreibt die Differenz aus den Zeitpunkten, zu denen bestimmte Modellwerte passiert werden. Hierzu wurden ebenfalls die normierten Daten verwendet. Es wurde das Intervall [0,1] in äquidistante Schritte unterteilt und für jeden Wert den Zeitpunkt gesucht, wann dieser Wert bei den Durchgängen der Leitfähigkeit und Deuterium über- bzw. unterschritten wurde. Schließlich wurde für jeden dieser Modellwerte zwischen 0 und 1 die Differenz aus den Zeitpunkten gebildet und gegen die entsprechenden Modellwerte aufgetragen. Im Vergleich der ersten sechs Versuchreihen zeigt sich bei der Beregnung mit schwerem, salzigem Wasser in den Durchgangshöhen größer als 0,6 eine hohe Variabilität (Abb. 22). Negative Zeitangaben bedeuten, dass die zugehörigen Durchgangshöhen bei Deuterium früher passiert wurden als bei der Leitfähigkeit. Der 50 %-Wert wird nach 1:44 ± 0:31 Stunden überschritten. Die zeitlichen Differenzen zwischen den Durchgängen während der Beregnung mit leichtem, salzfreiem Wasser zeigen eine wobei die Zeitdifferenz tendenziell zunimmt. geringere Variabilität, Die Unterschreitung des 50 %-Werts findet nach $1:51 \pm 0:36$ Stunden statt.



Abbildung 22: Zeitliche Differenz der Durchgänge von der Leitfähigkeit und Deuterium für vorgegebene Hochwerte. Links: Anstieg. Rechts: Abstieg.

Modellierung der 8. Versuchsreihe

Wie bereits oben beschrieben, wurde für die 8. Versuchsreihe eine andere Lösung der ADG benutzt. Die Ergebnisse der Modellierung befinden sich im Anhang (A8). Die Anpassung für die Leitfähigkeit zeigt dabei durchgängig gute Ergebnisse, während bei Deuterium vor allem die Teilreihen D und E jeweils eine wesentlich höhere Summe der Abstandsquadrate aufweisen. Im Vergleich zu der 1. bis 7. Versuchsreihe sind die Werte für das Gütemaß bei der 8. Versuchsreihe wegen der geringeren Amplitude fast immer kleiner. Die grafische Darstellung der Ergebnisse ist im Anhang (A7) zusammengestellt.

Werden die Modelle für die einzelnen Teilreihen übereinander aufgetragen, zeigt sich eindeutig die Variabilität in den Maxima der Leitfähigkeit und von Deuterium (Abb. 23). Zudem fällt bei der Teilreihe A die vergleichsweise zeitlich spätere Reaktion bei der Leitfähigkeit und die vergleichsweise zeitlich frühere Reaktion bei Deuterium auf. Weiterhin ist bei den Teilreihen C und D ein flacheres Tailing zu erkennen.



Abbildung 23: Vergleich der fünf Teilreihen der 8. Versuchsreihe. Links: Durchgang der Leitfähigkeit. Rechts: Durchgang von Deuterium.

Mittlere Verweilzeit

Abschließend wurde aus den Modellergebnissen die mittlere Verweilzeiten to von gegeneinander Deuterium und Leitfähigkeit berechnet und aufgetragen (Abb. 24). Gruppenmerkmal waren die jeweils angelegten Matrixpotenziale. Aufgrund der anderen Beregnungsweise wurden außerdem die Ergebnisse der 8. Versuchsreihe getrennt dargestellt. Es fällt auf, dass t₀ bei Deuterium über einen größeren Bereich schwankt als bei der Leitfähigkeit. Weiterhin zeigt Abbildung 24, dass to von Deuterium immer größer ist. Es lässt sich kein Zusammenhang zwischen der Größe des Matrixpotenzials und der mittleren Verweilzeit erkennen. Die mittlere Verweilzeit der 7. Versuchsreihe, die mit Mittelsand durchgeführt wurde, ist für die Leitfähigkeit 11,96 Stunden und für Deuterium 10,08 Stunden. Diese Ergebnisse wurden nicht in die Abbildung integriert.



Abbildung 24: Mittlere Verweilzeit t_0 der Leitfähigkeit gegen die von Deuterium in Abhängigkeit vom Matrixpotenzial Ψ_M .

4.7 Zusammenfassung

In den hier beschriebenen Experimenten wurden durch die Veränderung der Parameter Substrat, Matrixpotenzial und Beregnungsweise verschiedene Versuchsreihen erzeugt. Als Substrat für die Säule wurden ein Grob- und ein Mittelsand verwendet. Für beide wurde die Bodendichte, gesättigte hydraulische Leitfähigkeit, Korngrößenverteilung, Porosität und Packungsdichte bestimmt. Die Säule wurde unter ungesättigten Verhältnissen betrieben. Zur Erzeugung unterschiedlicher Bodenfeuchten wurden Matrixpotenziale zwischen -40 und -10 cm angelegt. Die Beregnung erfolgte auf zwei verschiedene Weisen. Bei der Ersten wurde kontinuierlich entweder mit (isotopisch) schwerem, salzigem oder mit leichtem, salzfreiem Wasser beregnet. Die zweite Möglichkeit bestand aus der kontinuierlichen Beregnung mit leichtem, salzfreiem Wasser, wobei zu einem bestimmten Zeitpunkt ein Dirac-Impuls mit sehr schwerem, salzigem Wasser auf den Sand gegeben wurde. Die Regenintensität wurde bei allen Versuchsreihen mit 0,15 ml min⁻¹ konstant gehalten. Insgesamt wurden acht Versuchsreihen durchgeführt, wobei nur bei einer mit Mittelsand gearbeitet wurde.

Die Beobachtungsgrößen während der laufenden Versuche waren die Leitfähigkeit als Tracer für die flüssige Phase und Deuterium als Tracer für die Gasphase. Zusätzlich wurden der Isotopengehalt von Sauerstoff-18 in der Gasphase und die Temperatur und relative Feuchte neben der Säule erfasst. Vor dem Wechsel des Matrixpotenzials wurde immer die Säule auseinander gebaut und die Bodenfeuchte gravimetrisch bestimmt.

In den beiden Hauptmessgrößen Leitfähigkeit und Deuterium wurden je nach Durchgänge Beregnungsweise charakteristische beobachtet. Bei der kontinuierlichen Beregnung mit einem der beiden Wässer verliefen die Leitfähigkeit und Deuterium von einem niedrigen auf ein hohes Plateau (bzw. umgekehrt). Die erste Reaktion auf ein neues Wasser war bei der Leitfähigkeit zwischen einer halben und zwei Stunden und bei Deuterium zwischen einer und drei Stunden (gilt nur für Grobsand). Bei Mittelsand wurde die erste Reaktion bei beiden Messgrößen nach siebeneinhalb bis acht Stunden beobachtet. Die Dauer der Durchgänge lag beim Grobsand für die Leitfähigkeit zwischen 12 und 23 Stunden und bei Deuterium zwischen 10 und 17,5 Stunden. Bei Mittelsand war sie bei der Leitfähigkeit mit 13 Stunden wesentlich länger als bei Deuterium mit nur sieben Stunden. Das untere Plateau von Deuterium lag zwischen -129 und -137 ‰ und das obere zwischen -74 und -65 ‰. Der Erwartungswert unter Gleichgewichtsbedingungen liegt für das obere Plateau bei 25 °C bei -72,94 ‰ und für das untere Plateau bei -138,34 ‰ (Berechnung mit den korrigierten Anreicherungsfaktoren). Die gemessene Amplitude erstreckt sich bei Deuterium zwischen 61 und 71 ‰. Der Erwartungswert bei 25 °C ist 65,4 ‰.

Bei der Beregnungsweise mit Dirac-Impuls ist im Verlauf beider Hauptmessgrößen ein Anstieg, ein Maximum und anschließender Abstieg zu erkennen. Die erste Reaktion liegt bei der Leitfähigkeit zwischen einer dreiviertel und anderthalb Stunden und bei Deuterium zwischen drei und vier Stunden. Bei Deuterium liegt das untere Hauptplateau zwischen -128 und -137 ‰ und das Maximum zwischen -108 und -119 ‰.

Zwischen dem Verlauf der Isotopendaten und der Temperatur wurde ein systematischer Zusammenhang erkannt. Die Residuen zwischen dem gemessenen Werten und den theoretischen Gleichgewichtswerten zeigten jedoch keine zweite Abhängigkeit von der Temperatur oder verschiedenen Feuchtemaßen. Für die Modellierung wurden alle Isotopendaten auf 25 °C korrigiert.

Für die Modellierung wurden zwei verschiedene Lösungen der Advektions-Dispersions-Gleichung verwendet. Mit Hilfe der Modellergebnisse konnten schließlich die Verläufe der Leitfähigkeit bzw. Deuterium zwischen den einzelnen Versuchsreihen verglichen werden und die Differenzen zwischen den beiden Messgrößen während einer Versuchsreihe berechnet werden. Mit der mittleren Verweilzeit wurde ebenfalls die Versätze zwischen den Durchgängen der Messgrößen quantifiziert.

5. Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit bestand aus der weiteren Erforschung der Kinetik des Isotopenaustauschs im Boden. Hierzu wurden Säulenversuche durchgeführt, bei denen mit isotopisch unterschiedlichen Wässern beregnet wurde. Durch eine Gassammelschleife an der Unterseite des Substrats in der 10 cm langen Säule war es möglich gewesen, die Bodenluft direkt zu beproben. Dies geschah mit Hilfe eines Laserabsorptionsspektrometers. Um die Reaktion der Gasphase auf ein isotopisch anderes Wasser in Korrelation zur flüssigen Phase setzen zu können, wurde dem Regenwasser Natriumchlorid zugesetzt. Somit konnte auf Höhe der Gassammelschleife über Leitfähigkeitsmessungen ebenfalls der Verlauf der flüssigen Phase parallel erfasst werden.

Vor der ausführlichen Diskussion der Fragen aus Kapitel 1.3 sollen vorab Besonderheiten bei den Ergebnissen erklärt werden.

5.1 Anmerkungen zu einzelnen Ergebnissen

Bei der 1. Versuchsreihe wurde eine Membran zwischen die Säule und das Messgerät geschaltet. Dadurch konnte der Wassereintritt in das Messgerät erfolgreich unterbunden werden. Jedoch wirkte sich die Membran in zweierlei Hinsicht negativ auf die Ergebnisse aus. Erstens vergrößerte sie den zeitlichen Versatz, bis im Messgerät ein konstantes Signal gemessen wurde, und zweitens kam es zur Kondensation im Schlauch vor der Membran. Dies führte zur Abreicherung der Isotope in der Gasphase. Diese ist sowohl in den Daten von Sauerstoff-18 als auch in denen von Deuterium zu sehen. Bei beiden Messgrößen werden in dieser Versuchsreihe die leichtesten Isotopenwerte gemessen: -18,69 ‰ bei Sauerstoff-18 und -137,26 ‰ bei Deuterium. Auch bei dem oberen Plateau bei Deuterium ist dieser Effekt sichtbar. Hier ist das Plateau mit -71 bis -73 ‰ deutlich tiefer als bei den folgenden Versuchsreihen.

Bei dem Vergleich der Durchläufe der Leitfähigkeit in den ersten sechs Versuchreihen sind Unterschiede in der Höhe der oberen Plateaus erkennbar. Während den laufenden Versuchen wurde der Vorratsbehälter mit dem schweren, salzigen Wasser nur wenige Male umgerührt. Dadurch ist es offenbar zu einer Schichtung im Wasser gekommen. Vor Beginn der 5. Versuchsreihe wurde der Entnahmeschlauch tiefer in den Behälter gehängt, wodurch im Folgenden mit höher beregnet wurde. Die konzentriertem Wasser unteren Plateaus in den Leitfähigkeitsverläufen sind immer gleich, weil das zugehörige Regenwasser destilliert (also salzfrei) war. Abgesehen von der Höhe der Plateaus sind die Zeitpunkte der ersten Reaktion und die An- bzw. Abstiege bei der Leitfähigkeit sehr ähnlich. Durch das Anlegen verschiedener Matrixpotenziale waren hier eigentlich größere Unterschiede erwartet worden, da eine höhere Bodenfeuchte durch niedrigere Matrixpotenziale kürzere Verweilzeiten des Wassers in der Säule bewirkt. Dies hätte den Verlauf des Signals der Leitfähigkeit an der Gassammelschleife direkt beeinflusst. Möglicherweise ist der Effekt der unterschiedlichen Matrixpotenziale durch die Filteranlage gedämpft worden.

Die 5. und 6. Versuchsreihe sind direkt nacheinander durchgeführt worden, ohne die Säule zwischendurch auseinander zu bauen oder vom Messgerät zu nehmen. Der Durchgang der Leitfähigkeit zeigt eine gute Reproduzierbarkeit. Bei Deuterium gibt es nur beim Anstieg Unterschiede im oberen Plateau. Auch die 8. Versuchsreihe diente zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit. Hier zeigt sich jedoch eine höhere Variation unter den einzelnen Durchgängen der Leitfähigkeit und von Deuterium. Unterschiede gibt es nicht nur in den Zeitpunkten der ersten Reaktion sondern auch in der Höhe der Maxima. Ein möglicher Grund hierfür können Schwankungen in der Konzentration des Dirac-Impulses sein, dessen Volumen nur 215 µl betrug.

Die Anpassung des Dispersionsmodells an die Durchgänge der ersten sieben Versuchsreihen hat gezeigt, dass dispersiver Transport in der flüssigen Phase dominant war. Auch der Verlauf des Isotopensignals in der Gasphase konnte durch das Dispersionsmodell gut nachgebildet werden, was allerdings nicht ausschließt, dass zwischen Anpassung und Messung nicht noch ein zusätzlicher dispersiver Prozess stattgefunden haben kann. Während der 8. Versuchsreihe wurde mit einem Dirac-Impuls gearbeitet. Dies erzeugte einen anderen Verlauf in den Messgrößen Leitfähigkeit und Deuterium, der ebenfalls gut mit dem Dispersionsmodell – hier jedoch mit einer anderen Lösung der ADG – modelliert werden konnte.

5.2 Einflussgrößen auf Isotopenaustauschreaktionen

Bei allen Versuchsreihen reagierte das Isotopensignal in der Gasphase des porösen Mediums auf eine sich isotopisch verändernde flüssige Phase. Der Verlauf in der flüssigen Phase – repräsentiert durch die Veränderung der Leitfähigkeit – wurde dabei qualitativ in der Gasphase nachvollzogen. Als mögliche Einflussfaktoren auf den Isotopengehalt in der Gasphase wurden die Bodenfeuchte, die Bodentextur, die Temperatur und die relative Feuchte in der Umgebungsluft untersucht.

Bei der Bodenfeuchte zeigten sich nur geringe Unterschiede in den verschiedenen Versuchsreihen, von daher können nur theoretische Überlegungen zu ihrer Bedeutung auf die Geschwindigkeit des Austauschprozesses angeführt werden.

5.2.1 Bodenfeuchte

Die Bodenfeuchte entscheidet – in Abhängigkeit von der Bodentextur – über die Größe der Phasengrenzfläche, über die der Austauschprozess stattfindet. Die Größe

der Phasengrenzfläche steigt mit zunehmender Feuchte bis alle Partikeloberflächen mit einem Wasserfilm überzogen sind. Ab dieser Bodenfeuchte sinkt die Größe der Phasengrenzfläche und erreicht bei vollständiger Sättigung des Bodens den Wert Null (Abb. 1). Die Anpassungszeit zwischen Wasserisotopen der flüssigen und der gasförmigen Phase hängt jedoch nicht nur von der Größe der Phasengrenzfläche ab, sondern von deren Verhältnis zum Bodenluftvolumen. Je größer das Verhältnis ist, umso schneller findet die Anpassung an. Bei der experimentellen Bestimmung der Austauschskonstante in einem einfachen Wasser-Wasserdampf-System haben INGRAHAM und CRISS (1993) die Größe der Phasengrenzfläche zum anzugleichenden Wasservolumen benutzt.

Bei Fragestellungen bezüglich des finalen Isotopenwerts in der Bodenluftphase wird jedoch das Wasservolumen erst bei sehr geringen Bodenfeuchten relevant, wenn das Verhältnis an Wassermolekülen in der Gasphase zu denen in der flüssigen Phase entscheidend größer wird. Vorher wird immer die flüssige Phase als Reservoir dienen, an das sich die Gasphase anpasst.

5.2.2 Bodentextur

Die Bodentextur bestimmt die Größe der Phasengrenzfläche und hat demnach einen direkten Einfluss auf die Dauer der Anpassungszeit. Von den acht durchgeführten Versuchsreihen wurde nur bei einer mit Mittelsand gearbeitet. Alle anderen wurden mit Grobsand durchgeführt. Es gibt zwei Merkmale, die die 7. Versuchsreihe mit Mittelsand von den anderen unterscheidet. Zum einen waren die mittleren Verweilzeiten fast dreimal größer und zum anderen erfolgte der Durchgang von Deuterium - bedingt durch noch zu diskutierenden Faktoren – vor dem der Leitfähigkeit. Basierend auf den Beobachtungen kann der Einfluss der Bodentextur nicht näher quantifiziert werden. Erwartet wird jedoch, dass durch eine feinere Bodentextur die Anpassungszeit wegen der größeren relativen Phasengrenzfläche kürzer wird.

5.2.3 Lufttemperatur

Die Temperatur hat in zweierlei Hinsicht Einfluss auf das System Wasser-Wasserdampf. Als Energieform liefert sie den für den Phasenübergang nötigen Antrieb für die Wassermoleküle, was durch den Dampfdruck beschrieben wird (Kapitel 2.2). Und zweitens entscheidet sie bei Gleichgewichtsbedingungen über die Verteilung der schweren und leichten Isotope auf die beiden Phasen, was über den Gleichgewichtsfraktionierungsfaktor ausgedrückt wird.

Während der hier durchgeführten Versuchsreihen schwankte die Temperatur zwischen 21,0 und 25,6 °C. Dies würde über einer offenen Wasserfläche unterschiedliche Sättigungsdampfdrücke zwischen 24,81 und 32,75 hPa bewirken (FOKEN, 2006). In Böden herrscht jedoch eine Dampfdruckerniedrigung aufgrund der Meniskenkrümmung. Diese kann mit der Kelvin-Gleichung beschrieben werden

(MUÑOZ-CARPENA et al., 2005). Bei einem mittleren Matrixpotenzial von -25 cm Wassersäule sind die Unterschiede zwischen dem Sättigungsdampfdruck über einer offenen Wasserfläche und einem gekrümmten Meniskus kleiner als 1 %, weshalb dieser Effekt vernachlässigt werden kann.

Der Effekt der Temperatur auf den Grad der Fraktionierung hingegen ist eindeutig im Verlauf der Isotopenwerte zu erkennen. Dabei verringert sich der Abstand zwischen dem bekannten Isotopenwert in der flüssigen Phase und dem gemessenen Wert in der Gasphase erwartungsgemäß umso stärker, je höher die Temperatur ist. Bei Sauerstof-18 konnten bis zu 65 % und bei Deuterium bis zu 73 % der Schwankungen durch die Temperaturabhängigkeit erklärt werden. Am deutlichsten wird diese Abhängigkeit während der 8. Versuchsreihe. Hier bewirkten starke Temperaturschwankungen bei den Teilreihen D und E sogar ein zweites Maximum in den Deuterium-Daten.

5.2.4 Feuchttemperatur

Zum Verlassen der Phasengrenzfläche Richtung Gasphase benötigen Wassermoleküle Energie. Diese wird dem thermischen Energiegehalt des Wassers entzogen, wodurch es dort zu einer Abkühlung kommt (Verdunstungskälte). Durch ausreichend Kondensation – bei der es zur Freisetzung von Kondensationswärme kommt – wird dieser Kühlungseffekt wieder kompensiert. Ohne diesen Ausgleich kann es zu erheblichen Temperaturunterschieden zwischen der Wasseroberfläche und der Umgebungsluft kommen (CAPPA et al., 2003). Dies hat Auswirkung sowohl auf den Fraktionierungsfaktor als auch auf den Sättigungsdampfdruck und damit auf die Anpassungszeit.

Die in die Säule einströmende Luft hatte während aller Versuchsreihen eine mittlere relative Feuchte von 42 % und eine mittlere Temperatur von 22 °C. Daraus ergibt sich ein Wassergehalt von 9800 ppm. Selbst nach Zumischung von Stickstoff – nach der Entnahme der Luft aus der Säule – wurde jedoch durchgehend ein Wassergehalt zwischen 17000 und 20000 ppm gemessen. Dies lässt auf weitgehende Aufsättigung der beprobten Säulenluft schließen. Wegen dieses Prozesses muss das Auftreten von Verdunstungskälte in der Säule berücksichtigt werden. Um nun die Temperatur an der abgekühlten Phasengrenzfläche ermitteln zu können, wird sich einer Analogie aus der Meteorologie bedient. Dort wird die Abkühlung feuchter Oberflächen durch Verdunstung zur Bestimmung der relative Feuchte genutzt. Dazu wird bei dem zugehörigen Messgerät (Psychrometer) die Temperatur an einem feuchten Strumpfschlauch gemessen und in Relation zur Lufttemperatur gesetzt. Über die Sprung'sche Formel (5.2) kann schließlich die relative Feuchte ausgerechnet werden (FOKEN, 2006).

Der Verdunstungsprozess in der Säule ist mit dem an einem Strumpfschlauch vergleichbar. Von daher kann nun – da die relative Feuchte kontinuierlich erfasst

wurde – mit Hilfe der Sprung'schen Formel die Feuchttemperatur an der Phasengrenzfläche in der Säule ermittelt werden.

$$e = E(T_F) - \gamma^* \frac{p}{p_0} * (T - T_F)$$
(5.1)

wobei:

e aktueller Dampfdruck [hPa]

E(T_F) Sättigungsdampfdruck [hPa]

- T_F Feuchttemperatur [°C]
- T Trockentemperatur [°C]
- γ Psychrometerkonstante (i.d.R. 0,666 hPa K⁻¹]
- p Luftdruck [hPa]
- p₀ Referenz-Luftdruck auf Meeresniveau [hPa]

Bei T = 22 °C und RH = 42 % ergibt sich iterativ eine Feuchttemperatur von etwa 14,21 °C. Diese weist auf eine entsprechend starke Abkühlung an dem Ort hin, wo in der Säule die Aufsättigung stattfindet. Hier ist es wichtig zu bedenken, dass diese Temperatur mit steigendem Sättigungsgrad der Luft ebenfalls höher wird, weshalb dieser extrem niedrige Wert nur einen Minimalwert darstellt.

Diese Feuchttemperatur entspräche jedoch einem Sättigungsdampfdruck von 16,17 hPa. Demnach dürfte Säulenluft bei einem Luftdruck von 977 hPa (entspricht Normaldruck auf 278 m ü.NN) maximal einen Wassergehalt von etwa 16600 ppm haben. Bei der 6. Versuchsreihe, bei der gegen Ende Säulenluft ohne Zumischung von Stickstoff gemessen wurde, lag der Wassergehalt jedoch bei 27600 ppm. Folglich ist diese Feuchttemperatur nicht repräsentativ für die ganze Säule, kann aber für den Ort der Aufsättigung angenommen werden.

5.2.5 Relative Feuchte

Die nächste untersuchte Einflussgröße war die relative Feuchte der Umgebungsluft. Hier zeigte sich kein systematischer Zusammenhang mit den Isotopenwerten in der Gasphase. Da die Luftfeuchte im Labor immer weit unterhalb der Sättigung war, muss anfangs in der Säule ein Feuchtegradient zwischen der Bodenluft und der gerade eingeströmten Luft geherrscht haben. Dieser führte zur Evaporation bis die Luft vollständig gesättigt war. Danach folgt nur noch der reine Isotopenaustausch. GONFIANTINI (1986) hat den Einfluss der Luftfeuchte auf die Isotopenfraktionierung von Sauerstoff-18 und Deuterium über folgende empirische Formeln ausgedrückt:

$$\Delta \varepsilon^{18} O_{fl-g} = 14,2 * (1 - RH) \ [\%o]$$
(5.2)

 $\Delta \mathcal{E} D_{fl-g} = 12,5 * (1 - RH) \ [\%o]$ (5.3)

Damit kann für Evaporationsprozesse von offenen Wasserflächen über die relative Feuchte auf die Größe des kinetischen Anreicherungsfaktors geschlossen werden. dem Anreicherungsfaktor für Gleichgewichtsfraktionierung Dieser wird zu hinzugerechnet. Zur Überprüfung der gemessenen Isotopendaten auf Fraktionierungseffekte infolge von Evaporation können die Daten der bekannten flüssigen Phase mit denen der unteren und oberen Plateaus der Gasphasen-Werte in einem Diagramm dargestellt werden. Dabei werden die Sauerstoff-18-Werte gegen die Deuterium-Werte aufgetragen. Dies ist in Abbildung 25 dargestellt. Dabei wurden nur Datenpunkte der Gasphase berücksichtigt, die eindeutig entweder auf dem niedrigen oder auf dem hohen Plateau liegen.



Abbildung 25: Isotopenwerte des leichten und schweren Wassers (Flüssigproben) sowie der gemessenen Werte in der Gasphase auf den jeweiligen Plateaus.

Bei Phasenübergängen in einer vollständig gesättigten Atmosphäre hat die Verbindungsgerade zwischen den flüssigen Isotopenwerten und den zugehörigen der Gasphase die Steigung von etwa m = 8. Dies folgt aus der Berechnung des Isotopengehalts von Wasserdampf unter Gleichgewichtsfraktionierung (MAJOUBE, 1971). Diese Berechnungen sind aber temperaturabhängig, wodurch die Steigung dieser Gerade nur bei 25,5 °C exakt Acht ist (Dies gilt nur für das leichte Wasser und bei Berücksichtigung des korrigierten Anreicherungsfaktors). Ein solches Verhältnis zwischen Sauerstoff-18 und Deuterium ist auch in natürlich auftretenden Wässern zu finden. CRAIG (1961) hat diesen Zusammenhang für diese Wässer empirisch mittels folgender Gradengleichung, deren Name Global Meteoric Water Line (GMWL) ist, beschrieben:

$$\delta D = \delta^{18} O * 8 + 10$$

(5.4)

Evaporation – das heißt durch Entnahme von stets leichterem Durch Wasserdampf - reichert sich ein Wasserreservoir langsam an. Dabei werden Sauerstoff-Isotope stärker fraktioniert als Wasserstoff-Isotope. Je größer der Feuchtegradient ist, der die Netto-Evaporation induziert, umso stärker ist der Unterschied. Als Folge davon weicht der Isotopengehalt des Wassers immer stärker von der GMWL ab und liegt auf einer so genannten Verdunstungsgeraden, die je nach relativer Feuchte der Atmosphäre Steigungen zwischen 3,9 und 6,8 hat (GONFIANTINI, 1986). Der zugehörige Wasserdampf zu diesem Wasserreservoir liegt um den Anreicherungsfaktor nach links unten auf dieser Verdunstungsgeraden versetzt. Diese Steigungen gelten für die Verdunstung von freien Wasseroberflächen.

In Böden kommt es in der Regel zu stärker Fraktionierung. Grund dafür ist die laminare Grenzschicht über der Phasengrenzfläche, in der 100 % Luftfeuchte herrscht. Sie ist um ein vielfaches größer als über freien Wasseroberflächen, weshalb die Wassermoleküle diffusiv einen viel weiteren Weg bis in die turbulente Schicht zurücklegen müssen. Diffusion ist jedoch ein fraktionierender Prozess, da die Wasserisotope unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit haben. Folglich ist die Fraktionierung umso größer, je größer diese Grenzschicht ist. Dies resultiert in einem Minimalwert für die Steigung der Verdunstungsgerade von Zwei (DINCER et al., 1974 und ALLISON, 1982).

Die beiden Verbindungsgeraden zwischen den hier gemessenen Isotopenwerten in der Gasphase und den zugehörigen Ausgangswässer liegen für das leichte Wasser zwischen 8,28 und 9,22 und für das schwere Wasser zwischen 8,63 und 10,24. Dies ergibt sich aus der Berechnung des Differenzenquotients zwischen dem bekannten Isotopenwert des jeweiligen Ausgangswassers und dem Mittelwert der entsprechenden Werte in der Gasphase. Der Mittelwert für das niedrige Plateau ist δ^{18} O = -17,61 % und δ D = -134,27 % und für das hohe Plateau δ^{18} O = -17,56 ‰ und $\delta D = -66,34$ ‰. Die Standardabweichungen für die Werte der flüssigen Phase sind in Kapitel 3.2.3. angegeben. Von der Firma Picarro werden 0,2 ‰ für Sauerstoff-18 und 1 ‰ für Deuterium vorgegeben (URL 4). Eigene Messungen eines konstanten Signals haben jedoch eine bessere Genauigkeit ergeben, weshalb die Standardabweichungen für die Gasphase auf 0,16 ‰ (δ^{18} O) bzw. 0,6 ‰ (δ D) festgelegt wurden. Zur Ermittlungen der Steigungen wurden nun zu dem Wert in der Gasphase und der flüssigen Phase die jeweiligen Standardabweichungen so hinzugerechnet, dass der Differenzenquotient extrem wurde. Diese Steigungen entsprechen nicht den erwarteten bei Verdunstungsgeraden für Böden. Wie stark der Verdunstungseffekt in der Säule gewesen ist, kann demnach nicht anhand der Steigungen bestimmt werden.

5.2.6 Verdunstungsanteil

Der Unterschied aus der relativen Feuchte der einströmenden Luft und dem Wassergehalt der beprobten Luft weist eindeutig auf eine Verdunstung innerhalb der Säule hin. Von daher soll hier nun die Wassermenge berechnet werden, die pro Zeitschritt der Säule entzogen wurde. Dabei werden folgende Annahmen getroffen: die einströmende Luft hatte eine relative Feucht von 42 % und die beprobte Säulenluft eine von 95 %, die Messgerät hatte eine Ansaugrate von etwa 15 ml min⁻¹ und der Luftdruck betrug stets 977 hPa. Mit Hilfe der relativen Feuchte und dem Sättigungsdampfdruck bei 22 °C (Formel 2.9) lässt sich der Dampfdruck e berechnen, über den schließlich die absolute Feuchte a der beprobten Säulenluft bestimmt werden kann (FOKEN, 2006):

$$a = \frac{0.21667 * e}{T}$$
(5.5)

Diese beträgt 0,02 mg ml⁻¹. Über die Differenz zwischen der relativen Feuchte der in die Säule einströmenden Luft und der beprobten Luft, kann die Menge an Wasser berechnet werden, die dem Säulenwasser entzogen wird. Eine RH-Differenz von 53 %-Punkten ergibt a = 0,01 mg ml⁻¹. Schließlich entspricht die Menge Wasser, die pro Zeitschritt dem Säulenwasser – bei der vorgegebenen Saugrate – entzogen wurde und nicht aus der Umgebungsluft stammte, einem Wert von 0,15 mg min⁻¹.

5.2.7 Verdunstungsrelevantes Reservoir

Bei der Analyse der gemessenen Isotopenwerte in der Gasphase fiel auf, dass sie im Vergleich zu den erwarteten Gleichgewichtswerten nach MAJOUBE (1971) zu schwer sind. Dabei können die Gleichgewichtswerte für verschiedene Temperaturen aus den Isotopenwerten der flüssigen Phase und dem Anreicherungsfaktor bestimmt werden. Für eine Temperatur von 22 °C betragen die Unterschiede zwischen den Erwartungswerten und den Mittelwerten der jeweiligen Plateaus:

Leichtes Wasser	$\Delta \epsilon^{18} O = 1,47 \%$	$\Delta \epsilon D = 7,23 \%$
Schweres Wasser	$\Delta \varepsilon^{18} O = 1,70 \%$	$\Delta \epsilon D = 9,99 \%$

Anhand der Differenz der relativen Feuchten der Laborluft und der Probeluft wurde gezeigt, dass definitiv Säulenwasser verdunstet ist. Dies kann bedeuten, dass die Abweichungen vom Erwartungswert in der Gasphase durch die Verschiebung des Isotopenverhältnisses in der flüssigen Phase aufgrund von Verdunstung zustande gekommen sind.

Aus einer solchen Verschiebung kann die Größe des verdunstungsrelevanten Reservoirs abgeschätzt werden. Dafür wird der Grad der Anreicherung berechnet, aus dem sich schließlich der Anteil am Ausgangsreservoir ergibt, der verdunstet ist. Unter starker Verdunstung kommt es kontinuierlich zu einer Anreicherung der flüssigen Phase, die in Abhängigkeit des Anteils des übrigen Wasserreservoirs beschrieben werden kann (nach CLARK & FRITZ, 1997):

$$\frac{R_0}{R} = f^{\alpha - 1} \tag{5.6}$$

Dabei beschreibt R₀ das Verhältnis aus schweren zu leichten Isotopen des Ausgangsreservoirs und R das gleiche in dem veränderten Reservoir, von dem nur noch ein Anteil f übrig ist. Hierbei wird von der Annahme ausgegangen, dass ein Luftpaket an der Phasengrenze vollständig gesättigt ist und isotopisch mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht steht. Der Verdunstungsprozess bei dieser so genannten Rayleigh-Fraktionierung sieht nun einen Abtransport dieses Luftpakets ohne weiteren Austausch mit der flüssigen Phase vor. Dadurch verschiebt sich ein verdunstendes Wasser auf einer Verdunstungsgerade, die die gleiche Steigung wie die GMWL hat. Diese Phänomen kann in der Natur in Böden vorkommen, die sehr grobkörnig sind, eine große Luftporosität haben (durch eine geringe Bodenfeuchte) und bei denen advektive Luftbewegungen keine dominante Rolle spielen (IZBICKI et al., 2000). Zwar ist letzteres bei den Säulenversuchen nicht gegeben, doch soll trotzdem eine Größenordnung des verdunsteten Anteils abgeschätzt werden.

Die Isotopen-Daten wurden von dem WS-CRDS in delta-Notation ausgegeben, in der das Verhältnis R der Probe immer auf einen Standard bezogen wird. Dieser ist bei Formel 5.6 jedoch nicht notwendig zu wissen, da er sich infolge der Umrechnung von dem delta-Wert in das Isotopenverhältnis R kürzen lässt. (Das Messgerät bezieht die Messergebnisse möglicherweise nämlich nicht auf den Standard VSMOW.)

Die Datenbasis dieser Arbeit fußt nur auf der Messung der Beregnungswässer vor Versuchsbeginn und dem Isotopensignal in der Gasphase während der Versuche. Falls sich das Säulenwasser durch Verdunstung angereichert haben soll, kann dies nur aus dem Isotopenverhältnis in der Gasphase abgeleitet werden. Damit gibt es hier nun zwei Möglichkeiten den Anteil f zu ermitteln.

Bei der Ersten ist das Isotopenverhältnis in der gemessenen Gasphase R und das erwartete Isotopenverhältnis für den Fall der Gleichgewichtsfraktionierung R₀. Diese erwarteten Werte können für unterschiedliche Temperaturen ausgerechnet werden (Abb. 26). Bei T = 22 °C ist der Gleichgewichtswert in der Gasphase für das leichte Wasser $\delta^{18}O = -19,08 \%$ und $\delta D = -141,49 \%$ und für das schwere Wasser $\delta^{18}O = -19,26 \%$ und $\delta D = -76,33 \%$ (in Abbildung 26 markiert durch die schwarzen Punkte auf der orangen bzw. roten Linie). Der Fraktionierungsfaktor α wurde für die mittlere Temperatur aller Versuchsreihen von 22 °C berechnet und ist $\alpha^{18}O_{fl-g} = 1,0096$ bzw. $\alpha D_{fl-g} = 1,0829$.



Abbildung 26:Gemessene Isotopenwerte der Beregnungswässer und der Gasphase inkl. der erwarteten Gleichgewichtswerte in der Gasphase in Abhängigkeit der Temperatur (jeweils unten links: 10 °C; jeweils oben rechts: 30 °C; schwarze Markierung: T = 22 °C).

Bei der zweiten Möglichkeit ist R₀ das Verhältnis der schweren zu leichten Isotopen des Ausgangswassers. Das zugehörige Verhältnis R herrscht in dem durch Verdunstung angereicherten Wasser. Unter der Annahme, dass das Signal in der Gasphase unter Gleichgewichtsbedingungen generiert wurde, kann über den bekannten Anreicherungsfaktor (Tab. 6) aus den Werten der Gasphase zurück auf das Verhältnis des veränderten Wasserreservoir zurückgerechnet werden. Folgende Tabelle fast die übrigen Anteile f für das leichte und schwere Wasser zusammen:

Tabelle	9:	Berechne	ete Al	nteile	f	des	restlich	nen	Res	ervoirs	nach	Ve	rdu	nstu	ng.
"Gaspha	ise"	bzw. "fli	issige	Phase	"	bezie	ht sich	auf	die	Berech	nung	von	fί	iber	die
Werte d	er g	asförmige	en bzw	ı. flüss	ige	en Ph	ase.								

	f (¹⁸ 0)	f (¹⁸ 0)	f (D)	f (D)			
	Gasphase	Flüssige Phase	Gasphase	Flüssige Phase			
Leichtes	85,55 %	85,82 %	90,38 %	91,56 %			
Wasser							
Schweres	83,53 %	83,59 %	87,83 %	88,83 %			
Wasser							

Die Unterschiede zwischen den beiden Möglichkeiten sind nicht groß. Insgesamt wären also 8 bis 17 % des Wasserreservoirs verdunstet. Aus den obigen Berechnungen der Verdunstungsmenge können nun folgende Schlüsse gezogen werden. Wenn pro Minute 0,15 mg Wasser zur Aufsättigung der einströmenden Luft

beitragen, entspricht die Gesamtgröße des Reservoirs, aus dem verdunstet wird, 0,83 bis 1,88 mg min⁻¹. Bei einer konstanten Beregnungsrate von 0,15 ml min⁻¹ (bzw. 150 mg min⁻¹) macht das einen Anteil am gesamten Wasserreservoir der Säule von lediglich etwa 0,6 bis 1,3 % aus.

5.2.8 Schlussfolgerungen

Im Gegensatz zu Böden in der Natur wurden die Experimente in dieser Arbeit mit nur wenigen 100 g Substrat durchgeführt. Zudem wurde durch die hohe Saugrate ein Luftfluss durch den Sand erzeugt, der so im Boden natürlicherweise nicht vorkommt. Durch die oben diskutierten Einflussgrößen wurde versucht, die wegen dieses Eingriffs in das System induzierten Prozesse zu bestimmen und zu quantifizieren.

Der Einfluss der Textur und der Bodenfeuchte auf die Austauschgeschwindigkeit besteht in der Ausprägung der Austauschfläche. Diese wird mit dem Feinheitsgrad der Bodentextur in Abhängigkeit der Bodenfeuchte größer. Aufgrund nur einer Bodenfeuchte und nur eines Versuches mit einer anderen Textur, der zudem wegen noch zu diskutierenden Faktoren nicht repräsentativ war, konnte der Einfluss dieser Größen auf die Austauschreaktion jedoch nicht systematisch erfasst werden.

Jegliche Austauschreaktionen sind eine Funktion der Temperatur. Wie sich zeigte, kann für das Innere der Säule nicht zwingend die Temperatur angenommen werden, die neben der Säule in der Luft gemessen wurde. Dies wurde vor allem durch die Berechnung der Feuchttemperatur deutlich, die mit $T_F = 14,21$ °C erheblich unter der mittleren Lufttemperatur von T = 22 °C lag. Der Wassergehalt der beprobten Luft war schließlich aber ein Indiz dafür, dass diese Feuchttemperatur nicht als repräsentativ für die gesamte Säule angenommen werden darf. Zu einem Wassergehalt von 27600 ppm und dem daraus ableitbaren Sättigungsdampfdruck gehört eine Temperatur von etwa 23 °C. Die folglich existierenden Temperaturregionen bewirkten verschiedene Sättigungsdampfdrücke, Gleichgewichtsfraktionierungsfaktoren und natürlich auch Anpassungszeiten. Da die kleinräumige Struktur der Temperaturverteilung jedoch nicht erfasst werden konnte, ist auch hier nur eine qualitative Beschreibung möglich.

Die in die Säule einströmende Luft war zu jeder Zeit untersättigt, was zur Ausbildung eines Feuchtegradients und anschließender Verdunstung führte. Über die Berechnung der absoluten Feuchte der Säulenluft konnte gezeigt werden, dass nur 0,15 mg min⁻¹ Säulenwasser zur Aufsättigung nötig waren. Der Anteil am verdunstungsrelevanten Wasserreservoir wurde auf 8 bis 17 % abgeschätzt, woraus ein Gesamtanteil des verdunstungsrelevanten Reservoirs am Säulenwasser von etwa 1 % folgt.

Bis hier wurden nur Verdunstungseffekte als Ursprung für die Abweichung der Isotopenwerte in der Gasphase vom Gleichgewichtswert betrachtet. Dabei wurde

von der Anreicherung des Ausgangswassers und einer anschließenden isotopischen Anpassung der Gasphase unter Gleichgewichtsbedingungen ausgegangen.

Infolge der unabsichtlichen Veränderung der Saugrate des Messgeräts während einer Versuchsreihe, wurden deutliche Veränderungen in den Isotopenverhältnissen der Gasphase beobachtet. Dies führt zu einem weiteren Erklärungsansatz für den isotopischen Unterschied.

5.3 Einfluss der Saugrate des Messgerätes

Während der zweiten Hälfte der 6. Versuchsreihe kam es zur vollständigen Entleerung der Stickstoffflasche. Dabei veränderte sich kontinuierlich das Mischungsverhältnis von Bodenluft und Stickstoff, bis schließlich der gesamte Anteil an Stickstoff durch zusätzliche Bodenluft ersetzt wurde. Zur gleichen Zeit wurde eine isotopischen Anreicherung in den Sauerstoff-18-Daten der Gasphase beobachtet.

Aus dem Verhältnis des Wassergehalts während der Zeit, wo noch Stickstoff der Bodenluft zugemischt wurde, zu dem Wassergehalt am Ende kann die Saugrate errechnet werden, die unter Normalbetrieb auf die Säuleluft wirkte. Der anfängliche Wassergehalt bei Zumischung von Stickstoff betrug 19778 ppm. Am Ende stieg der Wassergehalt schließlich auf 27652 ppm. Unter der Annahme, dass der Stickstoff absolut trocken war und das Messgerät eine Gesamt-Saugrate von 20 ml min⁻¹ hatte, folgt eine anfängliche Saugrate von 14,3 ml min⁻¹.

Die Höhe der Saugrate bestimmt die maximal mögliche Verweilzeit der Luft in der Säule. In dieser Zeit wird die einströmende Luft aufgesättigt und parallel bereits isotopisch überprägt. Bei einer zu hohen Saugrate ist folglich die Verweilzeit zu gering, weshalb es zum vorzeitigen Abbruch dieses Anpassungsprozesses kommen kann. Das Messgerät zeigt dann einen Isotopengehalt für die Bodenluft an, der noch nicht dem Gleichgewichtswert entspricht.

Der Isotopengehalt an Sauerstoff-18 lag zu anfangs bei -17,47 ‰ und am Ende bei -16,66 ‰. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, erfolgt eine isotopische Anpassung exponentiell (CRISS, 1999):

$$\Delta \varepsilon(t) = \Delta \varepsilon_0 \exp(-k^{*}t) \ [\%]$$
(5.7)

Während dieser Versuchsreihe herrschte eine Temperatur T = 21,9 °C. Der zugehörige Gleichgewichtswert für Sauerstoff-18 in der Gasphase entspricht – bei Berechnung mit dem korrigierten Anreicherungsfaktor – einem Wert von $\delta^{18}O = -19,09 \%$.

Da die Verweilzeit t der Luft in der Säule nicht bekannt ist, wird $\Delta \epsilon(t)$ stattdessen als Funktion der Saugrate formuliert. Die Saugrate q entspricht dem Verhältnis aus einem Volumen V und der Verweilzeit t der Luft in der Säule. Aus der Umstellung nach t wird ersichtlich, dass t proportional zu q⁻¹ ist:

$$t = \frac{V}{q} \tag{5.8}$$

Das Volumen V bezieht sich auf das durchströmte Luftvolumen in der Säule. Da es zwar zu keinem Zeitpunkt bekannt ist, jedoch als konstant angenommen werden kann, lässt sich ein neuer Proportionalitätsfaktor k^{*} formulieren:

$$k^* = k'^* V \tag{5.9}$$

Dadurch ist es nicht mehr notwendig V zu wissen und (5.7) lässt sich schließlich wie folgt umschreiben:

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon_0 * \exp(-k^* * \frac{1}{q})$$
(5.10)

Über die beiden bekannten Saugraten 14,3 und 20 ml min⁻¹, sowie die dazugehörigen $\Delta \epsilon$ -Werte von 1,62 bzw. 2,43 ‰ lässt sich k' und ϵ_0 durch Aufstellen folgenden Gleichungssystems berechnen:

I
$$2,43 = \Delta \varepsilon_0 * \exp(-k^* * \frac{1}{20ml / \min})$$
 (5.11)
II $1,62 = \Delta \varepsilon_0 * \exp(-k^* * \frac{1}{14,3ml / \min})$

Die Lösung des Gleichungssystems ergibt $\Delta \varepsilon_0 = 6,72$ ‰ und k^{*} = 20,34 ml min⁻¹.

Damit kann schlussendlich die Saugrate bestimmt werden, bei der die Differenz zwischen dem theoretischen Anreicherungsfaktor und dem tatsächlichen kleiner als eine Standardabweichung ist. Als Standardabweichung für Sauerstoff-18 wird wieder mit 0,16 ‰ gearbeitet.

$$0,16 = 6,72 * \exp(-20,34 * \frac{1}{q})$$
(5.12)

Folglich ist der Unterschied zwischen den gemessenen Isotopenwerten und den erwarteten bei Gleichgewichtsbedingungen bei einer Saugrate von 5,44 ml min⁻¹ innerhalb einer Standardabweichung. Dies würde für die Prozesse in der Säule bedeuten, dass durch die kurze Verweilzeit der Luft der Anpassungsprozess nicht

vollständig stattfand, wodurch die Isotopenwerte nicht den finalen Gleichgewichtswert erreichen konnten. Durch eine entsprechende Erhöhung der Verweilzeit bzw. Senkung der Saugrate kann der Gleichgewichtswert in der Gasphase erreicht werden.

In Abbildung 27 sind diese Ergebnisse nochmals grafisch dargestellt. Dabei entsprechen die beiden oberen Punkte den beobachteten Differenzen $\Delta\epsilon$ bei den Saugraten 14,3 und 20 ml min⁻¹. Ab dem unteren Punkt liegt die Differenz erstmals innerhalb einer Standardabweichung.





Abbildung 27: Differenz $\Delta \varepsilon$ zwischen gemessenem und erwartetem Isotopenwert in der Gasphase in Abhängigkeit des Kehrwerts der Saugrate.

Würde nun der Stickstoffdruck so eingestellt werden, dass nur 5,44 ml min⁻¹ Bodenluft gesaugt würden, so könnte dadurch allerdings die Messgenauigkeit erheblich sinken. Dies folgt aus der starken Verdünnung durch den höheren Anteil an Stickstoff, da sich natürlich die Gesamt-Saugrate des Messgeräts nicht ändert. Der Wassergehalt der gesättigten Bodenluft läge bei dem neuen Mischungsverhältnis nur bei etwa 7500 ppm.

5.4 Reaktionszeit des Isotopenaustauschs

Neben den Prozessen, die über die Ausprägung des Isotopensignals der Gasphase entscheiden und eventuell zu einer Abweichung vom erwarteten Gleichgewichtswert führen, ist auch wichtig, die zeitliche Dimension der isotopischen Anpassung der Boden-Gasphase zu erfassen.

Außer bei der 7. Versuchsreihe lag bei allen Reihen der Durchgang von Deuterium zeitlich gegenüber dem Durchgang der Leitfähigkeit nach hinten versetzt. Diese Differenz wurde mit Abbildung 22 gezeigt. Insgesamt liegen die Zeitversätze für alle Versuchsreihen im Bereich von mehreren 10er Minuten. Nun stellt sich die Frage, ob dieser zeitliche Versatz gleich der Anpassungszeit an ein isotopisches Phasengleichgewicht ist oder lediglich der Summe von Reaktionszeiten auf

verschiedene Prozesse darstellt. Dies kann leicht durch die Abschätzung der maximalen Verweilzeit der Luft in der Säule beantwortet werden.

Die Säule umfasst ein Volumen von 407 cm³. Bei einer mittleren Porosität von 39 Vol% und einer mittleren Bodenfeucht von 9 Vol% beträgt das gesamte Luftvolumen in der Säule 122 cm³. Nun wird davon ausgegangen, dass das gesamte Luftvolumen kontinuierlich ins Messgerät gezogen wird und folglich durch Umgebungsluft ausgetauscht wird. Bei einer maximalen Saugrate von 20 ml min⁻¹ liegt dann die minimale Verweilzeit der Luft bei 6,1 min und bei der berechneten von 14,3 ml min⁻¹ bei 8,5 min. Demnach muss in dieser Zeit die einströmende Luft aufgesättigt und isotopisch überprägt worden sein. Wird hingegen nur die Gassammelschleife durchströmt, so beträgt die Verweilzeit der Luft – für ein angenommenes Volumen der Gassammelschleife von 300 µl und der Saugrate von 14,3 ml min⁻¹ – nur 1,26 s. Die Verweilzeit der Luft im Probeschlauch liegt bei 3 bis 8 min. Die Dauer vom Zeitpunkt des Eintritts der Luft in die Säule bis zur Analyse im Messgerät liegt also maximal zwischen 3 bis 15 min. Diese Zeitangabe steht in einem starken Gegensatz zu den gemessenen Zeitversätzen von bis zu 2,5 h. Ausnahmen sind hier nur die Versuchsreihe 8A, bei der der Versatz nur eine viertel Stunde betrug und die 7. Versuchsreihe, wo das Signal in der gasförmigen dem der flüssigen Phase voraus lief.

Beobachtete Anpassungszeiten für Wasser-Wasserdampf-Systeme können je nach Größe des Systems stark variieren. INGRAHAM und CRISS (1993, 1998) haben bei isotopischer Angleichung von zwei nebeneinander stehender Wasserbehälter Anpassungszeiten von 30 bis über 50 Tagen verzeichnet. Die Behälter standen in einem geschlossenen System, so dass nach anfänglich schneller Aufsättigung der isotopische Austausch der Flüssigreservoire nur diffusiv über die Gasphase stattfand. Zudem wurde sich hier hauptsächlich auf die Veränderung der isotopischen Zusammensetzung der flüssigen Phase konzentriert. Die wenigen Messwerte zum Isotopensignal der Gasphase zeigten keinen Trend zu einem finalen Wert, weshalb keine Aussage über diese Anpassungszeit gemacht werden kann. In wesentlich günstigere Verhältnisse porösen Medien herrschen zwischen Austauschoberfläche und anzupassenden Volumina. Demnach wurde bisher von einer Anpassungszeit von Sekunden bis wenige Minuten ausgegangen (BRAUD et al., 2005 und SINGLETON et al., 2004). Hier hat GRALHER (2009) eine experimentelle Bestimmung für Schluffböden vorgenommen. Dazu wurde auf 100 ml feuchten Boden mit isotopisch bekanntem Wasser etwa 1 l trockene Luft gegeben und unverzüglich die Veränderung der Gasphase mit dem WS-CRDS gemessen. Die isotopische Anpassung der Luft fand innerhalb der ersten 10 min statt. In dieser Zeit näherten sich zuerst die Isotope ihrem Endwert, wobei Deuterium bei allen Versuchen die kürzeste Anpassungszeit zeigte. Der Wassergehalt erreichte in der Regel einige Minuten später seinen Maximalwert.



Abbildung 28: Anpassung trockener Luft an 100 ml Schluffboden mit einem Feuchtegehalt von 2,5 Vol% (verändert nach GRALHER, 2009).

Nun ist dieses System aufgrund des großen Luftvolumens und des starken anfänglichen Feuchtegradienten nicht direkt mit dem System der Säule vergleichbar, doch handelt es sich auch hier um die Anpassung eines Luftvolumens durch Bodenwasser. Von daher kann bei der Anpassungszeit der Säulenluft mit ähnlichen Größenordnungen gerechnet werden, welche im Bereich von 2 bis 4 min liegen.

5.5 Synthese

Die vorliegende Arbeit ist vor dem Hintergrund entstanden, dass eine Methode zur in-situ Beprobung der Bodenluft entwickelt werden soll zur Bestimmung des Isotopengehalts von Bodenwasser. Das Beprobungsgerät wurde bereits am Institut für Hydrologie der Universität Freiburg entwickelt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Hohllanze ist bei GRALHER (2009) zu finden. Vor dem Einsatz sollten jedoch die Versuche aus dieser Arbeit Aufschlüsse über die isotopischen Austauschprozesse im Boden liefern.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die isotopische Anpassung nur einen Teilprozess darstellt. Er konnte jedoch nie separiert werden, weshalb keine Zeitangaben für den Anpassungsprozess angegeben werden können. Die minimale und maximale Abschätzung der Verweilzeit der Luft in der Säule lag für die meisten Versuchsreihen unter den gemessenen Zeitversätzen. Demnach bildete das Isotopensignal eines Luftpakets einen Durchgang aus der flüssigen Phase ab, der bereits vor dem Zeitpunkt des Eintritts in die Säule an der Gassammelschleife stattgefunden hatte. Wenn also das Luftpaket gemessen wird, befindet sich das zugehörige Signal in der flüssigen Phase bereits unterhalb der Gassammelschleife. Daraus kann folgen, dass die Luft von unten in die Gassammelschleife gezogen wurde. Eine andere Hypothese geht von einer Mischung der Probeluft mit Laborluft aus. Da die Laborluft immer eine relative Feuchte von über mindestens 30 % besaß, war sie auch isotopisch vorgeprägt, bevor sie in die Säule einströmte.

Nun gibt es zwei verschiedene denkbare Szenarien. Bei dem ersten werden zwei Luftvolumina gemischt: die einströmende Laborluft und die Säulenluft. Dabei wird die Säulenluft advektiv in die Gassammelschleife gezogen und es findet eine reine Mischung zwischen den beiden Luftvolumina statt. Bei einem sehr kleinen Anteil an Säulenluft würde ihr isotopisches Signal immer nur in kleinen Mengen der Laborluft zugemischt werden. Dadurch würde der Beginn eines Durchgangs auch erst verzeichnet werden, wenn das Signal in der Säule bereits wesentlich stärker wäre.

Gegen diese Hypothese sprechen auch nicht die Ergebnisse der 7. Versuchsreihe, bei der der Durchgang in der Gasphase früher als der in der flüssigen Phase stattfand. Bei dieser Versuchsreihe nämlich wurde der Übergang zwischen dem Stechzylinder und dem Verschlussring mit luftundurchlässigem Parafilm verschlossen. Dadurch sollte für die Luft die Gassammelschleife als einziger Eingang dienen. Nun wurde aber nach Beendung des Versuchs festgestellt, dass die Gassammelschleife bis auf insgesamt vier noch oben gerichtete Löcher in der Nähe der Säuleausgänge komplett verstopft war. Somit konnte kaum Luft durch die Gassammelschleife von außen angesaugt werden, wodurch die Luft schließlich von oben angezogen wurde. Da diese jedoch bereits durch das neue Wasser überprägt war, erfolgte der Durchgang in der Gasphase bevor dieser überhaupt an der Gassammelschleife in der flüssigen Phase stattfand. Ein Gegenargument gegen die Hypothese der Mischung ist, dass die Laborluft immer untersättigt gewesen ist, weshalb die Mischungsluft nie vollständig gesättigt hätte sein können. Die Messung des Wassergehalts der Probeluft lässt aber auf vollständige Sättigung schließen.

Das zweite Szenario basiert auf der Mischung von verschiedenen Mengen reinen Wasserdampfs, wobei der Wasserdampf aus der Säule diffusiv in der Gassammelschleife transportiert wird. Da Diffusion ein langsamer Transportprozess ist, könnte dies möglicherweise den Zeitversatz erklären. Die Mischungsanteile werden dabei immer durch die relative Feuchte der Laborluft bestimmt. Enthält diese eine relative Feuchte von 40 % und die Probeluft ist hinterher gesättigt, so ist das Mischungsverhältnis Labor- zu Säulenluft von 2:3. Diese Mischung würde folglich eine Verminderung der Amplitude zwischen den Plateaus der Durchgänge in der Gasphase gegenüber der in der flüssigen Phase bewirken. Die Amplitude in der flüssigen Phase beträgt $\Delta D_{fl} = 71,05 \%$ und die in der Gasphase $\Delta D_g = 67,93 \%$. Die Differenz liegt jedoch innerhalb der einfachen Standardabweichungen, die sich aus allen Messwerten der jeweiligen Plateaus ergeben. Dies widerspricht schlussendlich der Theorie einer Mischung von Wasserdämpfen.

Durch parallele Messung der Säulen- und Laborluft könnte die Theorie der Mischung überprüft werden.

Eine weitere Hypothese zur Erklärung des Zeitversatzes basiert auf einem vom Hauptstrom in der Säule separierten Wasserreservoir, das nur über Diffusion in einem dünnen Wasserfilm mit dem Hauptstrom in Verbindung steht. Durch den langsamen Transport der Information in das Reservoir, kann zur Zeit der Messung der Gasphase das Ursprungssignal in der flüssigen Phase schon wesentlich weiter transportiert worden sein. Damit könnte auch der gemessene Zeitversatz zwischen den Durchgängen der Leitfähigkeit und Deuterium erklärt werden. Die Variabilität zwischen den Durchgängen von Deuterium hängt dann hauptsächlich von der Beschaffenheit des geometrischen Wasserreservoirs und dem Weg der Signalübertragung ab.

Dieses Reservoir kann infolge der Befüllung der Säule, die unter gesättigten Verhältnissen durchgeführt wurde, in der Gassammelschleife entstanden sein. Zwar wurde diese vor Versuchsbeginn getrocknet, doch besteht die Möglichkeit, dass trotzdem dort ein kleines Wasserreservoir bestehen blieb – wenn vielleicht auch anfangs nur als dünner Wasserfilm auf der Innenseite der Gassammelschleife. Dadurch tauschte sich die Luft nur mit diesem vom Hauptwasserstrom separaten Reservoir aus, bevor sie die Säule wieder verließ. Wie oben herausgestellt wurde, ist die Verweilzeit der Luft, wenn sie nur durch die Gassammelschleife fließt, sehr kurz. Wenn also die Luft nur Kontakt mit Wasser in der Gassammelschleife hatte, muss die Anpassungszeit im Rahmen der Verweilzeit der Luft gelegen haben.

Gegen diese Hypothese sprechen nicht die Ergebnisse der Versuchsreihen 7 und 8A. Durch die stark verstopfte Gassammelschleife ist es bei der 7. eventuell nicht zur Ausbildung eines separaten Wasserreservoirs gekommen, das die Luft isotopisch verändern hätte können. Und bei der 8. Versuchsreihe war die Gassammelschleife durch das Ultraschallbad komplett durchlässig, weshalb die Geometrie und Konnektivität des Wasserreservoirs zum Hauptstrom – wenn es denn da schon bestanden hat – anders waren. Dies führte schließlich zu einer Zeitdifferenz von weniger als 15 min.

Selbst wenn diesmal weder der Wassergehalt der Probenluft oder die Schwankungen in den Amplituden gegen diese Theorie des separaten Wasserreservoirs sprechen, so ist sie jedoch schwer nachzuweisen. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein solches Reservoir bildet, kann aber durch das kontinuierliche Aufrechterhalten einer absolut durchgängigen und trockenen Gassammelschleife minimiert werden.

Fazit

Die Isotopenwerte in der Gasphase sind im Mittel um ca. 1,6 ‰-Punkte bei Sauerstoff-18 und 7,5 ‰-Punkte bei Deuterium angereichert. Hierfür gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten: Verdunstung und/oder eine unvollständige isotopische Anpassung. Der Unterschied zwischen den relativen Feuchten der Laborluft und der Probeluft lassen eindeutig auf Verdunstung schließen. Ob die Anpassung vollständig abgelaufen ist oder ob die Gasphase die Abbildung eines angereicherten Reservoirs darstellt, ist nicht eindeutig mit Beobachtungen zu belegen. Abschätzungen ergaben jedoch, dass bei einer Saugrate von 5 ml min⁻¹ die Abweichung vom erwarteten Wert innerhalb einer Standardabweichung liegt.

Die Differenz zwischen den mittleren Verweilzeiten der Durchgänge der Leitfähigkeit und von Deuterium variiert zwischen 6 min und 2,5 h. Die Erklärungen dieses zeitlichen Unterschieds basieren mehr auf Vermutung als auf stichhaltigen Beobachtungen. Diskutiert wurden ebenfalls zwei Ansätze. Bei dem ersten wird von einer Mischung der Laborluft mit der Säulenluft mit nur wenig oder keinem isotopischen Austausch ausgegangen. Die zweite sieht ein separates Wasserreservoir vor, das nur über diffusiven Austausch die Informationen aus dem Hauptstrom erhält und diese dann an die Luft weitergibt.

Über Berechnungen der maximalen Verweilzeit der Luft in der Säule konnte zudem ein oberer Zeitrahmen festgelegt werden, in der die Luft isotopisch geprägt worden sein muss. Die maximale Verweilzeit, wenn die gesamte Luft in der Säule kontinuierlich ausgetauscht wird, liegt bei 15 min. Wenn die Luft hingegen nur durch die Gassammelschleife fließt, liegt sie im Sekundenbereich.

5.5.1 Konzeptmodell

Zum Schluss sollen die Schwierigkeiten bedingt durch verstopfte Gassammelschleifen, unbekannte Wasserreservoirs und unsichere Saugraten beiseite gelassen werden und nur die Grundprozesse zusammengefasst werden, die beim Durchströmen eines Bodenkompartiments stattfinden. Die beiden Hauptvariablen sind die Verweilzeit der Luft und die Anpassungszeit an ein isotopisches Phasengleichgewicht. Die Verweilzeit der Luft wird von der Saugrate bestimmt, mit der die Luft durch den Boden und in ein Messgerät oder ein Probegefäß gezogen wird.

Bei dem ersten Fall ist die *Verweilzeit der Luft wesentlich kleiner als die Anpassungszeit*. Dadurch kann der Anpassungsprozess nicht vollständig stattfinden und es wird ein Isotopengehalt in der Gasphase gemessen, der nicht dem isotopischen Gleichgewicht mit der flüssigen Phase entspricht. Das repräsentative Elementarvolumen (REV) entspricht hier dem gesamten durchströmten Bodenkompartiment, über das ein integriertes Signal erhalten wird.

Bei der Vorprägung der Luft kann auch zwischen zwei Fällen unterschieden werden. Bei einer relativen Feuchte von Null enthält die einströmende Luft kein isotopisches Signal. Sobald die trockene Luft in den betrachteten Bodenausschnitt eintritt, induziert sie einen Feuchtegradienten. Dieser wird durch Evaporation solange ausgeglichen, bis entweder ein chemisches Gleichgewicht herrscht (RH = 1) oder bis die Luft aus dem Bodenkompartiment austritt und der Austausch unterbrochen wird. Bereits während der Aufsättigung wird ein isotopisches Gleichgewicht angestrebt (Abb. 28). Während bei GRALHER (2009) die Anpassung zeitlich beobachtet werden konnte, wird diese hier räumlich entlang der Fließstrecke der Luft zu erwarten sein. Bei nahezu gesättigter, einströmender Luft bildet sich kein Feuchtgradient und es findet nur reiner Isotopenaustausch statt. Dadurch kann es schneller zur Anpassung kommen, da die Isotopenkonzentrationen in der Gasphase möglicherweise schon viel näher an dem Gleichgewichtswert liegen, an den sie sich exponentiell anpassen müssen.

Ein weiterer Nachteil bei zu kurzer Verweilzeit ist das Auftreten von Verdunstungskälte innerhalb des REVs. Dabei ist die Feuchttemperatur gegenüber der Trockentemperatur umso mehr vermindert, je kleiner der Sättigungsgrad der einströmenden Luft ist. So kann es entlang des Strömungsweges zu einem Temperaturgradienten kommen, der nicht gemessen werden kann. Eine steigende Temperatur entlang des Strömungsweges bedeutet einen zunehmenden Sättigungsdampfdruck, wodurch auf der ganzen Strecke Verdunstung stattfinden wird. Dadurch weicht das Isotopensignal in der Gasphase von dem erwarteten Gleichgewichtswert ab. Zudem ist der Gleichgewichtsfraktionierungsfaktor temperaturabhängig. Dieser muss jedoch bekannt sein, um von dem Isotopensignal aus der Gasphase auf das in der flüssigen Phase zurückrechnen zu können.

Wenn die *Verweilzeit größer als die Anpassungszeit* ist, wird die Gasphase immer ein isotopisches Abbild der flüssigen Phase darstellen. Bei großen isotopischen Inhomogenitäten in der flüssigen Phase wird jedoch nur eine integrative Aussage über das REV ermöglicht. Es beinhaltet immer das letzte Wegstück innerhalb des Bodenausschnitts und ist dann gleich dem gesamten Bodenkompartiment, wenn Verweil- und Anpassungszeit gleich sind.

Für eine fehlerlose Umrechnung müssen also erstens Verdunstungseffekte ausgeschlossen werden können und zweitens die Temperatur an der Phasengrenzfläche möglichst genau bekannt sein.

6. Ausblick

Mit dieser Arbeit sollte die Kinetik des Isotopenaustauschs zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase in porösen Medien näher untersucht werden. Dazu sollte die Anpassungszeit des Isotopensignals in der Bodenluftphase an eine sich isotopisch verändernde flüssige Phase ermittelt werden. Neben der zeitlichen Dimension wurde zudem die Abweichung der gemessenen Isotopenwerte in der Gasphase von den erwarteten Gleichgewichtswerten bestimmt.

Am Beobachtungspunkt erfolgten die Durchgänge der Leitfähigkeit und von Deuterium zeitlich versetzt. Dabei war das Signal in der Gasphase in der Regel um 6 bis 150 min nach hinten verschoben. Weiterhin zeigten die Isotopenwerte in der Gasphase kein Phasengleichgewicht, das mit dem nach MAJOUBE (1971) übereinstimmte. Die Abweichung vom erwarteten Gleichgewichtswert lag für Sauerstoff-18 bei 1,6 ‰-Punkten und bei Deuterium bei 7,5 ‰-Punkten.

Generell ist dieser Versuchsaufbau zur Untersuchung von Isotopenaustauschprozessen geeignet. Durch die Unsicherheit einiger Variablen gibt es jedoch noch Prozesse in der Säule, die nicht eindeutig geklärt werden konnten. Von daher empfiehlt es sich, falls diese Versuche wiederholt werden sollen, Folgendes zu beachten.

Durch das unbeabsichtigte Leerwerden des hinzu gemischten Stickstoffs wurde ein Einfluss der Saugrate auf die Prozesse in der Säule festgestellt. Um diesen Einfluss jedoch genauer erfassen zu können, sollte ein Gasflussmesser zwischen Säule und Messgerät geschalten werden. Im Zuge dessen kann dann nochmals die optimale Saugrate bestimmt werden, bei der es nicht mehr zu kinetischen Effekten kommt und schließlich der erwartete Gleichgewichtswert in der Gasphase tatsächlich gemessen werden kann. Zusätzlich sollte die Säule in einer kontrollierten Umgebung aufgestellt werden, um einen Abhängigkeit von Schwankungen der relativen Feuchte und der isotopischen Zusammensetzung der einströmenden Luft ausschließen zu können. Hier empfiehlt es sich die relative Feuchte der Umgebungsluft möglichst gesättigt zu halten, um Verdunstung – und damit einhergehende kinetische Effekte und eine mögliche Abkühlung – in der Säule zu vermeiden. Zur besseren Vergleichbarkeit der Durchgänge in der flüssigen Phase sollte der Behälter mit dem salzigen Wasser laufend gerührt werden, um Konzentrationsschwankungen im Beregnungswasser zu vermeiden. Zuletzt sollte immer darauf geachtet werden, die Gassammelschleife vor jedem Versuchsbeginn komplett durchlässig zu machen. Als Vorversuch sollte festgestellt werden, wo der exakte Eintrittsort der Luft in die Säule ist.

Selbst wenn das angegebene Zeitintervall für den Isotopenaustausch zwischen den beiden Phasen nicht näher eingeschränkt werden konnte, ist damit trotzdem eine Größenordnung für solche Prozesse experimentell aufgezeigt worden.

Im Hinblick auf die Durchführung von in-situ Beprobungen der Bodenluft (Hohllanze: Näheres in GRALHER, 2009) hatte die Bestimmung der Anpassungszeit eine zentrale Bedeutung, da diese über die Größe des repräsentativen Elementarvolumens bestimmt.

Die Amplitude in der Gasphase stimmte mit der in der flüssigen Phase überein. Weiterhin können die Abweichungen vom Erwartungswert vermutlich auf Randeffekte zurückgeführt werden. Dies lässt den Schluss zu, dass das REV kleiner als das Säulenvolumen war. Demnach könnten mit einer in-situ Beprobung der Bodenluft Inhomogenitäten im Bodenwasser auf einer räumlichen Skala erfasst werden, welche im Bereich oder unterhalb des Säulenvolumens liegt.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. M. Weiler und Dr. Ch. Külls für die Vergabe des Diplomarbeitsthemas und die umfangreiche Betreuung danken. Insbesondere möchte ich Dr. Ch. Külls für die vielen Stunden danken, die er sich fürs Diskutieren der neusten Ergebnisse und der später folgenden Erklärungstheorien Zeit genommen hat. In all den Monaten der Bearbeitung habe ich zu jeder Zeit mein Thema geliebt und konnte mich immer wieder aufs Neue dafür begeistern. Dies war zu großen Teilen in dem pionierhaften Charakter meines Themas begründet; auch hierfür vielen Dank an meine Betreuer.

Weiterhin möchte ich dem Institut für Bodenkunde der Universität Freiburg danken, bei dem ich mir die Säulenanlage ausleihen konnte. Hier gilt vor allem Dr. H. Schack-Kirchner und Dr. M. Kohler Dank für die ausführliche Einweisung in die Funktionsweise der Säulen.

Vom Institut für Hydrologie möchte ich Emil Blattmann danken für die schnelle Behebung jeglicher technischer Schwierigkeiten mit Loggern, Schaltkreisen, -skizzen und undichten Stickstoffleitungen. Barbara Herbstritt möchte ich danken für die Einweisung und Betreuung am Messgerät und für die Analyse meiner Flüssigproben, sowie für ihr stetiges Interesse an meiner Arbeit. Dank gilt auch Stefan Kryszon vom Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau für die Analyse meiner Chloridproben.

Ein Augenpaar kann in der Regel bereits sehr viel sehen. Doch fünf weitere können ungemein helfen, die Fehler zu finden, die sich beim Schreiben – so ganz ungesehen – einschlichen haben. Von daher danke ich ganz herzlich meinen fleißigen Korrektur-Lesern: Benjamin Gralher, Sandy Hack, Karin Spiegelhalter, Christian von Sperber und Katharina Walter.

Ein ganz herzlicher Dank gilt Benjamin Gralher für die Unterstützung im Labor, für seine Hartnäckigkeit mir physikalische Welten zu eröffnen und für sein nicht nachlassendes Engagement für meine Arbeit.

Last but not least, I would like to thank Maeve Kelly and Lily und Dylan Sumser for the time I could live with them during my thesis. With their entertainment, their jokes and support they have given my life a healthy balance while I had to concentrate on my thesis.

Literaturverzeichnis

- AD-HOC-AG BODEN (2005): *Bodenkundliche Kartieranleitung*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Zusammenarbeit mit den Staatlichen Geologischen Diensten der Bundesrepublik Deutschland. 5. Auflage. E. Schweizerbart sche Verlagsbuchhandlung, Hannover. 438 S.
- ALLISON, G.B. (1982): The relationship between ¹⁸O und deuterium in water in sand columns undergoing evaporation. Journal of Hydrology, 55, 163-169.
- ALLISON, G.B., COLIN-KACZALA, C., FILLY, A. und FONTES, J.CH. (1987): Measurement of isotopic equilibrium between water, water vapour and soil CO₂ in arid zone soils. Journal of Hydrology, 95, 131-141.
- ANWAR, A.H.M.F., BETTAHAR, M. und MATSUBAYASHI, U. (2000): A method for determining air-water interfacial area in variably saturated porous media. Journal of Hydrology, 43, 129-146.
- ARAGUÁS-ARAGUÁS, L., ROZANSKI, K., GONFIANTINI, R. und LOUVAT, D. (1995): *Isotope effects accompanying extraction of soil water for stable isotope analyses.* Journal of Hydrology, 168, 159-171.
- BAERTSCHI, P. (1976): *Absolute* ¹⁸O content of Standard Mean Ocean Water. Earth and Planetary Science Letters, 31, 341-344.
- BAERTSCHI, P. und THÜRKAUF, M. (1960): *Isotopie-Effekt für die Trennung der Sauerstoff-Isotopen* ¹⁶O und ¹⁸O bei der Rektifikation von leichtem und *schwerem Wasser.* Helvetica Chimica Acta, 43, 80-89.
- BARNES, C.J. und ALLISON, G.B. (1983): *The distribution of deuterium and* ¹⁸O *in dry soils. 1. Theory.* Journal of Hydrology, 60, 141-156.
- BARNES, C.J. und ALLISON, G.B. (1988): *Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen.* Journal of Hydrology, 100, 143-176.
- BAYERISCHES (2005): LANDESAMT FÜR UMWELT Methodenentwicklung von Säulenversuchen zur Untersuchung und Bewertung der Sickerwasserbeschaffenheit von Altlastenverdachtsflächen. Projekt "Säulenversuche": Abschlussbericht. Wielenbach. 52 S.
- BERGER, W., SCHEUERING, I. und STENGER, K. (2003): Ist der Säulenversuch eine vollzugstaugliche Labormethode für die Ermittlung der Sickerwasserbeschaffenheit am Ort der Probenahme? 3. Marktredwitzer Bodenschutztage. Tagungsband 3: Bodenschutz im Spannungsfeld zwischen Wissenschaft und Vollzug, Marktredwitz, 133-139.
- BIGELEISEN, J. und MAYER, M.G. (1947): Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. The Journal of Chemical Physics, 15, 5, 261-267.
- BIRKHOLZ, A. (2007): Bewertung von Verfahren der Sickerwasser- und Transportprognose von Schadstoffen. Diplomarbeit am Institut für Hydrologie der Albert-Ludwigs-Universität. 134 S.

- BOHNE, K. (2005): An Introduction into Applied Soil Hydrology. Lecture Notes in *GeoEcology*. Catena Verlag, Reiskirchen, Deutschland. 232 S.
- BRAUD, I., BARIAC, T., GAUDET, J.P. und 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.
- CAPPA, CH.D., HENDRICKS, M.B., DEPAOLO, D.J. und COHEN, R.C. (2003): *Isotopic fractionation of water during evaporation.* Journal of Geophysical Research, 108, 4525-4535.
- CARY, J.W. (1994): *Estimating the surface area of fluid phase interfaces in porous media.* Journal of Contaminant Hydrology, 15, 243-248.
- CLARK, I.D. und FRITZ, P. (1997): Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publisher, New York. 328 S.
- COSTANZA-ROBINSON, M.S. und BRUSSEAU, M.L. (2000): *Contaminant vapour adsorption at the gas-water interface in soils.* Environmental Science & Technology, 34, 1, 1-11.
- COSTANZA-ROBINSON, M.S. und BRUSSEAU, M.L. (2002: *Air-water interfacial areas in unsaturated soils: Evaluation of interfacial domains.* Water Resources Research, 38, 10, 1195-1212.
- COSTANZA-ROBINSON, M.S., HARROLD, K.H. und LIEB-LAPPEN, R.M. (2008): *X-ray* microtomography determination of air-water interfacial area-water saturation relationships in sandy porous media. Environmental Science & Technology, 42, 8, 2949-2956.
- CRAIG, H. (1961): Variations in meteoric waters. Science, New Series, 133, 3465, 1702-1703.
- CRAIG, H. und GORDON, L.I. (1965): Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: TONGIORGI, E. (Hrsg.): Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures. Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, 9-130.
- CRISS, R.E. (1999): *Principles of Stable Isotope Distribution.* Oxford University Press, New York. 254 S.
- DINÇER, T. AL-MUGRIN, A. und ZIMMERMANN, U. (1974): Study of the infiltration and recharge through the sand dunes in arid zones with special reference to the stable isotopes and thermonuclear tritium. Journal of Hydrology, 23, 79-109.
- DRAGONI, W. und SUKHIJA, B.S. (2008): *Climate change and groundwater: a short review.* Geological Society, London, Special Publications 2008; v. 288, 1-12.
- EHHALT, D. und KNOTT, K. (1965): *Kinetische Isotopentrennung bei der Verdampfung von Wasser.* Tellus, 17, 3, 389-397.
- FOKEN, T. (2006): Angewandte Meteorologie. Mikrometeorologische Methoden. 2. Auflage. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg. 325 S.
- FONTES, J.CH., YOUSFI, M. und ALLISON, G.B. (1986): *Estimation of long-term, diffuse* groundwater discharge in the northern Sahara using stable isotope profiles in soil water. Journal of Hydrology, 86, 315-327.

- GEIGES, M. (2002): Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von ausgewählten Arzneistoffen und Deuterium in Säulenversuchen. Diplomarbeit am Institut für Hydrologie. Universität Freiburg. 88 S.
- GONFIANTINI, R. (1986): *Environmental isotopes in lake studies.* In: FRITZ, P. und FONTES, J.-CH. (Hrsg.): *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 2, The Terrestrial Environment., B.* Elsevier, Amsterdam, 113-168.
- GRALHER, B. (2009): Isotopenprofile in der flüssigen & gasförmigen Phase im Boden
 Messung und Auswertung. Diplomarbeit am Institut für Hydrologie.
 Universität Freiburg.
- HAGEMAN, R., NIEF, G. und ROTH, E. (1970): Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. Tellus, 22, 712-715.
- HARTER, T. und HOPMANS, J.W. (2004): Role of vadose zone flow processes in regional scale hydrology: Review, opportunities and challenges. In: FEDDES, R.A., DE ROOIJ, G.H., VAN DAM, J.C. (Hrsg.): Unsaturated Zone Modeling: Progress, Challenges and Applications. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlanden, 179–210.
- HERRMANN, A., FINKE, B., SCHÖNIGER, M., MALOSZWESKI, P. und STICHLER, W. (1990): The environmental tracer approach as a tool for hydrological evaluation and regionalization of catchment systems. Regionalization in Hydrology (Proceedings of the Ljubljana Symposium, April 1990), IAHS Publ., 191, 45-58.
- HILLEL, D. (2004): *Introduction to Environmental Soil Physics*. 16. Auflage. Elsevier, Amsterdam. 494 S.
- HORITA, J., (2005): *Stable isotope thermometry: There is more to it than temperature.* Geochemical Journal, 39, 481-496.
- HORITA, J., ROZANSKI, K. und COHEN, S. (2008): *Isotope effects in the evaporation of water: a status report of the Craig-Gordon model.* Isotopes in Environmental and Health Studies, 44, 1, 23-49.
- HORITA, J. und WESOLOWSKI, D.J. (1994): Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58, 16, 3425-3437.
- INGRAHAM, N.L. und 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, 98, 20547-20553.
- INGRAHAM, N.L. und 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.
- IZBICKI, J.A., RADYK, J. und MICHEL, R.L. (2000): Water movement through a thick unsaturated zone underlying an intermittent stream in the western Mojave Desert, southern California, USA. Journal of Hydrology, 238, 194-217.
- KLOTZ, D. und BERGER, W. (2003): Säulenversuche zur Bestimmung von Bodenfunktionen. – 3. Marktredwitzer Bodenschutztage. Tagungsband 3: Bodenschutz im Spannungsfeld zwischen Wissenschaft und Vollzug, Marktredwitz, 166-172.

- KUMAR, B. und NACHIAPPAN, R.P. (1999): On the sensitivity of Craig and Gordon model for the estimation of the isotopic composition of lake evaporates. Water Resources Research, 35, 3, 1689-1691.
- LANDESAMT NORDRHEIN-WESTFALEN (LUA NRW) (2000): LUA-Merkblatt Nr. 20. Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV). 14 S.
- LEWIS, G.N. und CORNISH, R.E. (1933): Separation of the isotopic forms of water by *fractional distillation.* Journal of the American Chemical Society, 55, 6, 2616–2617.
- MAJOUBE, M. (1971): *Fractionnement en oxygene 18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur.* Journal of Chemical Physics, 68, 1423-1436.
- MAŁOSZEWSKI, P. und ZUBER, A. (1985): On the theory of tracer experiments in fissured rocks with a porous matrix. Journal of Hydrology, 79, 333-358.
- McConville, C., Kalin, R.M. und Flood, D. (1999): Direct equilibration of soil water for $\delta^{I8}O$ analysis and its application to tracer studies. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 13, 1339-1345.
- MUÑOZ-CARPENA, R., RITTER, A. und BOSCH, D. (2005): Field methods for monitoring soil water status. In: ÁLVAREZ-BENEDÍ, J., MUÑOZ-CARPENA, R. (Hrsg.): Soil-Water Solute Process Characterization. An Integrated Approach. Kapitel 5. CRC-Press. Boca Raton. 167-195.
- NASH, J.E. und SUTCLIFFE, J.V. (1970): *River flow forecasting through conceptual models. Part I – A discussion of principles.* Journal of Hydrology, 10, 3. S. 282-290.
- SCANLON, B.R., LANGFORD, R.P. und GOLDSMITH, R.S. (1999): *Relationship between geomorphic settings and unsaturated flow in an arid setting.* Water Resources Research, 35, 4, 983-999.
- SCHEFFER, F., SCHACHTSCHABEL, P. (2002): *Lehrbuch der Bodenkunde*. 15. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. 593 S.
- SHAH, D.O. (1971): The equilibrium rate of exchange of water molecules at the airwater interface using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Journal of Physical Chemistry, 75, 17, 2694-2696.
- SINGLETON, M.J., SONNENTHAL, E.L., CONRAD, M.E., DEPAOLO, D.J. und GEE, G.W. (2004): *Multiphase reactive transport modeling of seasonal infiltration events and stable isotope fractionation in unsaturated zone pore water and vapor at the Hanford Site.* Vadose Zone Journal, 3, 775-785.
- SKOPP, J. (1985): Oxygen uptake and transport in soils: Analysis of the air-water interfacial area. Soil Science Society of America Journal, 49, 1327-1331.
- STEWART, M.K. (1975): Stable isotope fractionation due to evaporation and isotopic exchange of falling waterdrops: application to atmospheric processes and evaporation of lakes. Journal of Geophysical Research, 80, 9, 1133-1146.
- SZAPIRO, S. und STECKEL, F. (1967): *Physical properties of heavy-oxygen water. Part 2. Vapour pressure.* Transactions of the Faraday Society, 63, 883-894.
- TINDALL, J.A. und KUNKEL, J.R. (1999): Unsaturated Zone Hydrology for Scientists and Engineers. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey. 624 S.

- UREY, H.C. (1947): *The thermodynamic properties of isotopic substances.* Journal of Chemical Society, 562-581.
- VAN GENUCHTEN, M.TH. und ALVES, W.J. (1982): Analytical solutions of the onedimensional convective-dispersive solute transport equation. USDA Tech. Bull. 1661. US Gov. Print. Office, Washingtion, DC. 36 S.
- VAN HEYDEN, J. (2006): Quantification of immobile water of unsaturated sandy soil columns with inverse modelling of artificial Tracer Breakthrough curves. Diplomarbeit am Institut für Hydrologie. Universität Freiburg. 87 S.
- ZIMMERMANN, U., EHHALT, D. und MÜNNICH, K.O. (1967): Soil-water movement and evapotranspiration: changes in the isotopic composition of the water. Proc. IAEA Symp. Isot. Hydrol., IAEA Wien, 567-584.

Sonstige Quellen

URL 1: www.picarro.com (Stand: 10. März 2009)

URL 2: http://www.picarro.com/technology/whatiscrds.php (Stand: 22. Juni 2009)

URL 3: http://www.picarro.com/technology/advantages.php (Stand: 22. Juni 2009)

URL 4:

http://www.picarro.com/assets/docs/isotopic_water_vapor_analyzer_datasheet.pdf (Stand: 29. Juni 2009)
Anhang

A 1. Zubehör

Materialliste

Ederol-Filzfilter:

- Firma: Munktell & Filtrak GmbH
- Durchmesser: 80 mm
- Dichte: 520 g/m²
- Art.-no: 3.438.080
- Grade: K12

Cellulose-Acetat Membranfilter

- Firma: Sartorius Stedim Biotech
- Durchmesser: 100 mm
- Porengröße: 0,45 µm
- Art.-no.: 11106-100-G

Geräte

Peristaltische Pumpe:

- Firma: ISAMTEC

Daten-Logger:

- Mikromec multisens-Logger Firma: TECHNETICS
- CR10 Firma: CAMPBELL SCIENTIFIC

WS-CRDS:

 Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy – Firma: Picarro (G1102-i)

Temperatursensor:

- PT100

Feuchtesensor:

- HTM2500
- Firma: Humirel

A 2. Detaillierter Säulenaufbau

Auf den Acrylboden werden zuerst vier Ederol-Filzfilter gelegt und mit destilliertem Wasser durchnässt. Darauf wird mit einer Plastikpipette ein Cellulose-Acetat Membranfilter gelegt, der vorher mit destilliertem Wasser angefeuchtet wurde. Dieser wird anschließend mit einem Plastikring auf die Filzfilter gepresst. Der Plastikring ist mit der breiten Seite nach unten gerichtet. Nun wird vorsichtig die Gassammelschleife aufgeschraubt, wobei darauf zu achten ist, dass der Membranfilter weiterhin durch den Plastikring fixiert bleibt und nicht verrutscht.



Abbildung A 1: Links: Säulenboden mit 4 Ederol-Filzfilter. Mitte: Filter inklusive Cellulose-Acetat Membranfilter und Plastikring. Rechts: Filteranlage inklusive aufgeschraubter Gassammelschleife.

Bevor weitere Elemente der Säule aufgeschraubt werden können, muss die Filteranlage auf ihre Dichtigkeit überprüft werden. Hierzu wird ein Silikonschlauch mittels eines Luer Lock Adapters am Boden befestigt und mit einer peristaltischen Pumpe verbunden. Zwischen die Säule und die Pumpe wird zudem ein Manometer über ein Y-Teil geschaltet. Durch Anschalten der Pumpe wird ein Unterdruck erzeugt, der am Manometer angezeigt wird. Wird mindestens -0,4 bar erreicht, ist die Filteranlage luftdicht. Sollte jedoch das Manometer einen höheren Druck anzeigen, muss die Gassammelschleife nochmals abgeschraubt werden und der Membranfilter auf eventuelle Löcher überprüft werden. Diese können leicht beim Zusammenschrauben am Rand entstehen. Sind Löcher vorhanden, muss ein neuer Membranfilter eingebaut werden. Auch das Verrutschen des Membranfilters kann zu Undichtigkeit führen. Parallel kann auch noch etwas zusätzliches Wasser auf den obersten Filter gegeben werden. Diese wird dann durch die Filter aus der Säule gezogen. Kann man hierbei unterhalb der Säule kleinste Luftbläschen sehen, ist dies oftmals - neben dem zu geringen Unterdruck am Manometer - ein Indikator für Undichtigkeit.

Nach dieser wichtigen Überprüfung werden die Zwischenräume der Gassammelschleife mit Filterflockenmasse ausgekleidet. Danach kann schließlich der Stechzylinder aufgesetzt und der Verschlussring (inklusive schwarzem Gummiring) aufgeschraubt werden. Nach der vollständigen Befüllung der Säule wird zum Abschluss ein herkömmliches Filterpapier auf den Sand gelegt, damit die auffallenden Regentropfen sich gut verteilen und keine Löcher im Sand erzeugen, und der breite Plastikring auf dem Stechzylinder gestellt und mit dem schwarzen breiten Gummiband fixiert.



Abbildung A 2: Gassammelschleife mit Filterflockenmasse in den Zwischenräumen.



Abbildung A 3: Links: Gefüllte Säule mit Papierfilter auf dem Sand. Mitte oben: Grobsand. Mitte unten: Mittelsand. Rechts: Fertige Säule mit Regenanlage.



Abbildung A 4: Fertiger Versuchsaufbau. Grauer Kasten: Messgerät (WS-CRDS der Firma Picarro). Vorne Mitte: Angeschlossene Säule mit peristaltischer Pumpe.

A 3. Herstellung des angereicherten Wassers

Für die Herstellung des angereicherten Wassers wurde eine Ampulle mit 99,8 Massenprozent Deuteriumoxid und einem Volumen von 0,00075 I soweit verdünnt, dass das Zielwasser einen Isotopengehalt an Deuterium von 10 ‰ bezogen auf den Standard VSMOW hatte. Dazu wurde zuerst das Isotopenverhältnis $R_{A D/H}$ der Ampulle berechnet.

1 g der Ampulle enthalten 0,998 g Deuteriumoxid. Über die molare Masse von D_2O ergibt sich die Stoffmenge n an D_2O zu:

$$n(D_2O) = \frac{0.998g}{20,0286 \frac{g}{mol}} = 0.0498mol$$
 A.1

Analog dazu ergibt die Stoffmenge n von H_2O 0,0001 mol. Der Anteil an Deuterium in der Ampulle beträgt demnach:

$$R_{A-D} = \frac{0,0498mol}{0,0498mol + 0,0001mol} = 0,9978.$$
 A.2

Dies entspricht 997.777 ppm.

Da das destillierte Wasser, mit dem verdünnt wurde, auch Deuterium enthielt, musste auch hierfür der Anteil an Deuterium errechnet werden. Messungen mit einem Massenspektrometer (Finnigan MAT Delta S) ergaben einen Deuteriumgehalt von $\delta_{dest}D = -63 \%$. Das Verhältnis von Deuterium zu einfachem Wasserstoff R_{dest-D/H} kann über den Zusammenhang

$$\delta_{dest} D = \left(\frac{R_{dest-D/H}}{R_{s \tan dard}} - 1\right) * 1000\%$$
A.3
$$R_{dest-D/H} = \left(\frac{\delta_{dest} D}{1000\%} + 1\right) * R_{s \tan dard}$$
A.4

berechnet werden. Mit R_{Stamdard} gleich 155,76 * 10^{-6} (HAGEMAN et al., 1970, in CLARK & FRITZ, 1997) ist also R_{dest-D/H} gleich 145,947 * 10^{-6} . Ebenfalls über Formel 6.4 ergibt sich für das Zielwasser ein Isotopenverhältnis R_{Z-D/H} von 157,318 * 10^{-6} oder 157,318 ppm.

Das Zielvolumen kann nun mittels folgender Formeln berechnet werden:

$$R_{dest}V_{dest} + R_A V_A = R_Z V_Z$$
 A.5

$$V_{dest} + V_A = V_Z$$
 A.6

$$V_Z = V_A * \frac{R_A - R_{dest}}{R_Z - R_{dest}}$$
A.7

$$V_{z} = 0,00075l * \frac{997776,950\,ppm - 145,947\,ppm}{157,318\,ppm - 145,947\,ppm} = 65,803l \tag{A.8}$$

Somit müssen also die 0,00075 I des Deuteriumoxids auf 65,803 I verdünnt werden, um einen Isotopengehalt von δD gleich 10 ‰. Für die Säulenversuche stand ein 10-I-Behälter zur Verfügung. Von daher wurde zuerst der Inhalt der Ampulle auf 1 I destilliertes Wasser gegeben, ca. $\frac{10}{65} = 0,154$ I entnommen und anschließend auf 10 I aufgefüllt. Da dieser Behälter jedoch keine Markierung hatte, konnten die 10 I nicht genau eingehalten werden. Messungen mit einem Massenspektrometer ergaben ein Isotopengehalt von δD gleich 13,99 ‰.

Messung vom	Leichtes, salz	freies Wasser	Schweres, sa	lziges Wasser
	δ ¹⁸ Ο [‰]	δD [‰]	δ ¹⁸ Ο [‰]	δD [‰]
22.04.2009	-9,38	-63,34		
22.04.2009	-9,44	-64,16		
23.04.2009			-9,22	8,09
23.04.2009			-9,25	8,41
04.05.2009			-10,18	4,93
04.05.2009			-10,09	5,81
05.05.2009			-9,86	5,95
05.05.2009			-9,90	6,92
06.05.2009	-9,76*	-64,15*	-9,62*	6,97*
06.05.2009	-9,68*	-64,19*	-9,75*	7,24*
06.05.2009	-9,56	-62,93	-9,70	8,16
06.05.2009	-9,58	-64,16	-9,72	8,93

A 4. Isotopengehalte der Beregnungswässer

Tabelle A 1: Messung der beiden Beregnungswässer.

A 5. Schutzkonstruktion für das Messgerät

In folgender Abbildung ist die Schaltskizze für den Schutzmechanismus für das Messgerät dargestellt. Sobald Wasser statt Luft durch den Probeschlauch Richtung Gerät gezogen wird, sinkt der Widerstand am Wasser-Sensor. Gleichzeitig fällt die Spannung an H6 (Port-Bezeichnung am CR10) ab und führt dazu, dass eine Spannung von 5 V auf C2 gegeben wird. Diese bewirkt das Schließen des Schalters im programmierbaren Feld-Effekt-Transistor (Pro FET), was das Schließen des Klemmventils 1 (V₁) und das Öffnen von Klemmventil 2 (V₂) zur Folge hat. Klemmventil 1 ist zwischen den Säulenausgang und das Messgerät geschaltet und bei Normalbetrieb offen. Das Öffnen von Klemmventil 2 verhindert die Bildung von Unterdruck zwischen dem geschlossenen Klemmventil 1 und dem Messgerät. Alle Widerstände sind 1 k Ω groß. Unten links in der Abbildung ist die Schaltung für die Erfassung der elektrischen Leitfähigkeit an der Gassammelschleife dargestellt.



Abbildung A 5: Schaltskizze für den Schutzmechanismus.

Das Programm für die Schutzkonstruktion und die Erfassung der elektrischen Leitfähigkeit lautet wie folgt:

;{CR10} ; *Table 1 Program 01:1 Execution Interval (seconds) ; EC Sonde=4 to Flume 4 1: Batt Voltage (P10) Loc [Batt_Volt] 1:9 ; Electric Conductivity with Sensor 1 2: AC Half Bridge (P5) 1:1 Reps 2:15 2500 mV Fast Range 3:5 SE Channel 4:2 Excite all reps w/Exchan 2 5:2500 mV Excitation 6:1 Loc [Rs 1 7:1.0 Mult 8: 0.0 Offset 3: BR Transform Rf[X/(1-X)] (P59) 1:1Reps 2:1 Loc [Rs] 3:15 Multiplier (Rf) 4: Z=1/X (P42) 1:1X Loc [Rs] 2:2 Z Loc [EC_uS_cm] ; Electric Conductivity with schlauchsensor 5: AC Half Bridge (P5) 1:1Reps 2:15 2500 mV Fast Range 3:11 SE Channel 4:3 Excite all reps w/Exchan 3 5: 2500 mV Excitation

```
6:11
          Loc [ Rs1
                        ]
7:1.0
          Mult
8:0.0
          Offset
6: BR Transform Rf[X/(1-X)] (P59)
1:1
          Reps
2:11
          Loc [ Rs1
                       ]
3:15
          Multiplier (Rf)
; Specific molynomial 2nd order for each probe (ionization error)
7: Polynomial (P55)
1:1
          Reps
          X Loc [ EC_uS_cm ]
2:2
3:2
          F(X) Loc [ EC_uS_cm ]
4: 0.2471 C0
5: 479.12 C1
6: 447.29 C2
7:0.0
          C3
8:0.0
          C4
9: 0.0
          C5
; Magnetschalter steuern
8: If (X<=>F) (P89)
1:11
          X Loc [ Rs1
                          ]
2:4
          <
3: 21.70
          F
4:11
          Set Flag 1 High
9: If Flag/Port (P91)
1:21
          Do if Flag 1 is Low
2:43
          Set Port 3 High
10: If Flag/Port (P91)
1:21
          Do if Flag 1 is Low
2:52
          Set Port 2 Low
11: If Flag/Port (P91)
1:11
          Do if Flag 1 is High
2:53
          Set Port 3 Low
12: If Flag/Port (P91)
1:11
          Do if Flag 1 is High
2:42
          Set Port 2 High
13: If Flag/Port (P91)
```

1:11 Do if Flag 1 is High 2:0 Go to end of Program Table ; Output 14: If time is (P92) 1:0 -- Minutes (Seconds --) into a 2:1 Interval (same units as above) 3:10 Set Output Flag High 15: Real Time (P77)^14836 1: 1220 Year, Day, Hour/Minute (midnight = 2400) ; Sensor 1 16: Average (P71)^6764 1:1Reps 2:2 Loc [EC_uS_cm] *Table 2 Program 02: 0.0000 Execution Interval (seconds) *Table 3 Subroutines End Program -Input Locations-1 Rs 122 2 EC uS cm 132 3 A_____111 4 EC100 1 1 1 5 TC_Proces 1 2 2 6 EC25uScm 111 7 Rt_1 122 8 Temp 121 9 Batt_Volt 1 0 1 10 _____ 1 0 0 122 11 Rs1 100 12 EC1 13 _____ 0 0 0 14 _____ 0 0 0 15_____000 16 _____ 0 0 0 17 _____ 0 0 0 18 _____ 0 0 0 19 _____ 0 0 0 20 _____ 0 0 0

A 6. Einzelergebnisse des Säulenausflusses zur Bestimmung von k_f

Im Folgenden sind die einzelnen Messwerte des Säulenausflusses zusammengefasst. Der Säulenausfluss Q hat die Einheit cm³/5min.

Mittelsand: 68 | 68 | 68,2 | 68 | 68,2 | 68,3 | 68 | 67,9 | 68,1 | 68,4

Grobsand: 141,8 | 143,4 | 141,6 | 139,3 | 141,2 | 138,5 | 139,3 | 138,5 | 141,4 | 141,6

A 7. Beschreibung der Versuchsreihen

Die Beschreibungen der Versuchsreihen gliedern sich in die tabellarische Zusammenfassung markanter Punkte und die grafische Darstellung der Durchgänge. Die Tabelle ist in drei Teile gegliedert. Der Erste beschreibt die Punkte der ersten Reaktion und letzten Reaktion bei den Durchgängen der Leitfähigkeit und von Deuterium. Dazu wird der Zeitpunkt, die Mittelwert über die daraus abgeleiteten Plateaus und der Schwellenwert, mit dem der Übergang festgelegt wird (Näheres siehe Kapitel 4.4). Daraus wurden die Zeitdauer der Durchgänge und die Amplitude errechnet. Der letzte Teil der Tabelle fasst die zusätzlichen Messgrößen Sauerstoff-18, Temperatur und relative Feuchte mit ihren Minima, Maxima und Standardabweichungen (stabw) zusammen. Bei der grafischen Darstellung wird oben jeweils die gemessenen Durchgänge dargestellt (Links: Beregnung mit schwerem, salzigem Wasser. Rechts: Beregnung mit leichtem, salzfreiem Wasser) und unten der Vergleich zwischen den gemessenen und modellierten.

1. Versuchsreihe

	Platea	u Ze	eit beim Üb	ergang	Plateau	wert	Schwellen-
		zw	ischen Plat			wert	
			Durchgan	g [h]			
Anstieg	LF unte	en	0:32		2,84 µ9	5/cm	0,1
	LF obe	n	23:52	2	79,11 μ	S/cm	Endwert
	D unte	n	2:04		-137,32	2 ‰	0,5
	D ober	n	12:18	}	-71,33	%	0,5
Abstieg	LF obe	n	0:27		84,20 μ	S/cm	- 0,1
	LF unte	en	17:54	÷	6,45 µS	5/cm	- 0,1
	D obei	n	1:47		-73,74	· ‰	- 0,5
	D unte	n	14:59)	-135,5	5 ‰	- 0,5
		Ze	itdauer de	s Durchg	angs [h]	Ar	nplitude
Anstieg	LF		~	23:20		~ 76	5,27 µS/cm
	D			10:14		6	5,99 ‰
Abstieg	LF			17:27		77,	25 µS/cm
	D			13:12		6	1,81 ‰
	¹⁸ 0 _{min}	¹⁸ 0 _{max}	¹⁸ O _{stabw}	T _{min}	T _{max}	RH _{mi}	n RH _{max}
	[‰]	[‰]	[‰]	[°C]	[°C]	[%]	[%]
Anstieg	-18,69	-17,29	0,25	22,01	23,04	40,60	0 43,20
Abstieg	-18,41	-17,40	0,15	21,71	22,21	41,00	0 45,10

Tabelle A 2: Beschreibung der 1. Versuchsreihe.



Abbildung A 6: 1. Versuchsreihe.

	Platea	u Ze	it beim Üb	ergang	Plateau	wert	Schwellen-
		zwi	schen Plat	eau und			wert
			Durchgan	g [h]			
Anstieg	LF unte	n	0:48		6,79 µ	S/cm	0,1
	LF obe	n	13:10	I	79,50 µ	ıS/cm	Endwert
	D unte	n	1:42		-135,0	3 ‰	0,5
	D ober	า	12:05		-69,87	7 ‰	0,5
Abstieg	LF obe	n	0:48		79,91 µ	ıS/cm	- 0,1
	LF unte	n	16:13		6,53 µ	S/cm	- 0,1
	D ober	า	1:37		-68,36	5 ‰	- 0,5
	D unte	n	14:43		-135,0	6 ‰	- 0,5
		Ze	itdauer de	s Durchg	angs [h]	Αι	mplitude
Anstieg	LF		~	12:22		~ 72	2,71 µS/cm
	D			10:23		6	5,16 ‰
Abstieg	LF			15:25		73	,38 µS/cm
	D			13:06			66,7 ‰
	¹⁸ 0 _{min}	¹⁸ 0 _{max}	¹⁸ O _{stabw}	\mathbf{T}_{\min}	T _{max}	RHm	in RH _{max}
	[‰]	[‰]	[‰]	[°C]	[°C]	[%]] [%]
Anstieg	-18,13	-17,26	0,13	21,47	22,34	41,0	0 44,00
Abstieg	-18,13	-17,44	0,12	21,53	22,08	41,7	0 43,70

Tabelle A 3: Beschreibung der 2. Versuchsreihe.



Abbildung A 7: 2. Versuchsreihe.

	Platea	u Ze	it beim Üb	ergang	Plateau	uwert	Schwellen-
		zwi	schen Plat	eau und			wert
			Durchgan	g [h]			
Anstieg	LF unte	n	0:32		4,35 µ	S/cm	0,1
	LF ober	n	18:42		96,10 µ	ıS/cm	Endwert
	D unte	n	0:53		-136,1	1 ‰	0,5
	D ober	า	18:35		-67,24	1 ‰	Endwert
Abstieg	LF ober	n	1:57		96,85 µ	ıS/cm	- 0,1
	LF unte	n	16:26		7,83 µ	S/cm	- 0,1
	D ober	า	1:57		-67,21	L ‰	- 1,0
	D unte	n	14:45		-134,5	2 ‰	- 0,5
		Zei	tdauer de	s Durchga	angs [h]	ıA	mplitude
Anstieg	LF		~	18:10		~ 91	1,75 µS/cm
	D		~	17:42		~	68,67 ‰
Abstieg	LF		1	4:29		89,	,02 µS/cm
	D		~	12:48		~	67,31 ‰
	¹⁸ 0 _{min}	¹⁸ 0 _{max}	¹⁸ O _{stabw}	\mathbf{T}_{\min}	T_{max}	RHm	in RH _{max}
	[‰]	[‰]	[‰]	[°C]	[°C]	[%]] [%]
Anstieg	-18,16	-17,36	0,14	21,48	22,42	40,8	0 45,50
Abstieg	-18,14	-17,15	0,14	21,32	22,31	39,3	0 41,70

Tabelle A 4: Beschreibung der 3. Versuchsreihe.



Abbildung A 8: 3. Versuchsreihe.

	Platea	u Zei	t beim Übe	ergang	Plateauv	vert	Schwellen-
		zwis	chen Plate	eau und			wert
		0	Durchgang	[h]			
Anstieg	LF unte	en	0:38		3,36 µS/	′cm	0,1
	LF obe	n	23:55		95,93 µS	/cm	0,1
	D unte	n	1:29		-136,43	‰	0,5
	D obei	n	15:52		-66,89	‰	0,5
Abstieg	LF obe	n	0:35		97,42 μS	/cm	- 0,1
	LF unte	en	15:51		7,54 μS/	′cm	- 0,1
	D obei	n	1:43		-67,26	‰	- 0,5
	D unte	n	16:01		-133,15	‰	Endwert
		Ze	itdauer de	s Durchg	angs [h]	Ar	nplitude
Anstieg	LF		~	23:17		~ 92	2,57 µS/cm
	D		:	14:23		6	9,54 ‰
Abstieg	LF		:	15:16		89,	88 µS/cm
	D		~	14:18		\sim	65,89 ‰
	¹⁸ 0 _{min}	¹⁸ 0 _{max}	¹⁸ O _{stabw}	T _{min}	T _{max}	RH _{mi}	n RH _{max}
	[‰]	[‰]	[‰]	[°C]	[°C]	[%]	[%]
Anstieg	-18,00	-17,13	0,14	21,18	22,21	40,6	0 46,50
Abstieg	-18,00	-17,23	0,12	21,53	22,21	41,8	0 43,10

Tabelle A 5: Beschreibung der 4. Versuchsreihe.



Abbildung A 9: 4. Versuchsreihe.

	Plateau	Zeit	beim Übe	rgang	Plateau	wert	Schwellen-
		zwis	chen Plate	au und			wert
		D	urchgang	[h]			
Anstieg	LF unten		0:59		5,08 µS	/cm	0,1
	LF oben		19:02		125,34 µ	S/cm	0,1
	D unten		2:10		-136,01	%0	0,5
	D oben		15:32		-65,13	‰	Endwert
Abstieg	LF oben		1:11		124,18 µ	S/cm	- 1,0
	LF unten		14:53		8,82 µS	/cm	- 0,1
	D oben		2:24		-67,17	‰	- 0,5
	D unten		17:44		-133,25 ‰		Endwert
		Zei	itdauer de	s Durchg	angs [h]	An	nplitude
Anstieg	LF			19:03		120	,26 µS/cm
	D		~	13:22		~	70,88 ‰
Abstieg	LF		:	13:42		115	,36 µS/cm
	D		~	15:20		~ (66,08 ‰
	¹⁸ 0 _{min}	¹⁸ 0 _{max}	¹⁸ O _{stabw}	T _{min}	T _{max}	RH _{mi}	n RH _{max}
	[‰]	[‰]	[‰]	[°C]	[°C]	[%]	[%]
Anstieg	-17,90	-17,13	0,13	21,76	24,80	35,90	38,20
Abstieg	-17,98	-17,03	0,13	21,61	23,60	35,50	38,40

Tabelle A 6: Beschreibung der 5. Versuchsreihe.



Abbildung A 10: 5. Versuchsreihe.

	Plateau	Zeit	beim Übe	rgang	Plateau	wert	Schwellen-
		zwis	chen Plate	au und			wert
		D	urchgang	[h]			
Anstieg	LF unten		0:54		7,63 µS	/cm	0,1
	LF oben		12:48		122,2 µS	S/cm	Endwert
	D unten		2:06		-134,53	‰	0,5
	D oben		16:54		-66,57	‰	0,5
Abstieg	LF oben		0:54		122,16 µ	S/cm	- 0,1
	LF unten		15:50		7,85 µS	/cm	- 0,1
	D oben		2:56		-67,32 ‰		- 0,5
	D unten		14:59		-132,94	· ‰	- 0,5
		Zei	tdauer de	s Durchg	angs [h]	Ar	nplitude
Anstieg	LF		~	11:54		~ 11	4,57 µS/cm
	D		-	14:48		6	7,96 ‰
Abstieg	LF			15:56		114	,31 µS/cm
	D		-	12:03		6	5,62 ‰
	¹⁸ 0 _{min}	¹⁸ 0 _{max}	¹⁸ O _{stabw}	T _{min}	T_{max}	RH _{mi}	in RH max
	[‰]	[‰]	[‰]	[°C]	[°C]	[%]	[%]
Anstieg	-17,86	-16,97	0,13	21,38	22,26	35,1	0 36,40
Abstieg	-17,97	-16,30	0,37	21,19	22,09	35,8	0 36,90

Tabelle A 7: Beschreibung der 6. Versuchsreihe.



Abbildung A 11: 6. Versuchsreihe.

Pl	ateau Ze	eit beim Übe	ergang	Plateau	wert	Schwellen-
	zw	zwischen Plateau und				wert
		Durchgang	[h]			
Abstieg LF	⁼ oben	7:34		120,84 µ	JS/cm	- 0,5
LF	unten	20:49		31,75 µ	S/cm	Endwert
D	oben	7:50		-65,27	′ ‰	- 1,0
D	unten	15:24		-129,24	4 ‰	- 0,5
	Z	eitdauer de	es Durchga	angs [h]	Am	plitude
Abstieg	LF	^	- 13:15		~ 89,	,09 µS/cm
	D		~ 7:34		~ 6	3,97 ‰
18.	180	18 -				
	$\mathbf{D}_{\min} \mathbf{D}_{\max}$	¹⁰ O _{stabw}	T _{min}	T _{max}	RH _{min}	RH _{max}
L9	/00] [%00]				[%]	[%]
Abstieg -1	7,92 -16,98	0,15	21,84	23,34	41,00	43,30
Line for the second sec	 Leitfähigkeit Deuterium 4 8 12 16 	5 20 24 C Zeit seit Beg	Sauer Temp Relati	stoff-18 eratur ve Feuchte	-14,0 -14,5 -15,0 -15,5 -15,5 -16,0 -16,5 -16,5 -17,0 -17,0 -17,5 -18,0 -18,0	27 48 26 46 25 24 23 44 21 44 40 47 71 40 8 8 19 38 18 38
120 100 100 100 100 100 100 100	Modell LF Leitfähigkeit 4 8 12 16	Modell Deute Deuterium ko Deuterium un 6 20 24 0 Zeit seit Bei	rium rrigiert korrigiert 4 8 12	2 16 20 2	-50 -60 -70 [w] -90	

Tabelle A 8: Beschreibung der 7. Versuchsreihe.

Abbildung A 12: 7. Versuchsreihe.



Abbildung A 13: Modellierung der 8. Versuchsreihe.

A 8. Anpassungsparameter der Modellierung

Im Folgenden sind die Anpassungsparameter der angepassten Dispersionsmodelle zusammengefasst. Die benutzten Symbole bedeuten dabei:

m	Tracermenge
D	Dispersionskoeffizient
V	mittlere Fließgeschwindigkeit
X _{gem}	gemessener Wert
X _{mod}	modellierter Wert
$\Sigma (x_{gem} - x_{mod})$	Summe der absoluten Abweichung zwischen gemessenen und
	modellierten Werten
$\Sigma \mathbf{x}_{gem} - \mathbf{x}_{mod} $	Summe der betraglichen Abweichung
$\Sigma (X_{gem} - X_{mod})^2$	Summe der quadratischen Abweichung
R ²	Bestimmtheitsmaß
NSI	Nash-Sutcliffe-Index

		m	D	V	Start-	Wert
			[m² s⁻¹]	[m s⁻¹]	wert	des
					[µS/cm]	Güte-
					bzw.	maßes
					[‰]	
LF	$\Sigma (X_{gem} - X_{mod})$	1,39E-05	1,50E-07	5,26E-06	4,59	-5E-11
An-	$\Sigma \mathbf{x}_{gem} - \mathbf{x}_{mod} $	1,38E-05	1,50E-07	5,30E-06	4,50	296,94
stieg	$\Sigma (X_{gem} - X_{mod})^2$	1,39E-05	1,50E-07	5,26E-06	4,59	100,74
	R ²	1,39E-05	1,50E-07	5,26E-06	4,59	1,00
	NSI	1,39E-05	1,50E-07	5,26E-06	4,59	1,00
LF	$\Sigma (X_{gem} - X_{mod})$	1,32E-05	1,08E-07	7,12E-06	97,41	-9E-12
Ab-	$\Sigma \mathbf{x}_{gem} - \mathbf{x}_{mod} $	1,33E-05	1,08E-07	7,12E-06	97,41	2029,18
stieg	$\Sigma (X_{gem} - X_{mod})^2$	1,34E-05	0,78E-07	7,31E-06	98,98	6462,71
	R ²	1,34E-05	0,78E-07	7,31E-06	98,98	1,00
	NSI	1,34E-05	0,78E-07	7,31E-06	98,98	1,00
D	$\Sigma (x_{gem} - x_{mod})$	1,08E-05	1,11E-07	3,87E-06	-129,19	-6E-12
An-	$\Sigma \mathbf{x}_{gem} - \mathbf{x}_{mod} $	1,07E-05	1,07E-07	3,88E-06	-128,81	583,12
stieg	$\Sigma (X_{gem} - X_{mod})^2$	1,08E-05	1,11E-07	3,87E-06	-129,19	502,82
	R ²	1,08E-05	1,11E-07	3,87E-06	-129,19	1,00
	NSI	1,08E-05	1,11E-07	3,87E-06	-129,19	1,00
D	$\Sigma (x_{gem} - x_{mod})$	1,01E-05	0,67E-07	5,67E-06	-59,06	-1E-10
Ab-	$\Sigma \mathbf{x}_{gem} - \mathbf{x}_{mod} $	1,01E-05	0,70E-07	5,67E-06	-59,28	922,56
stieg	$\Sigma (X_{gem} - X_{mod})^2$	1,01E-05	0,67E-07	5,64E-06	-59,06	1214,37
	R ²	1,01E-05	0,67E-07	5,67E-06	-59,06	1,00
	NSI	1,01E-05	0,67E-07	5,67E-06	-59,06	1,00

		m	D	v	Startwert	Σ (x _{gem} –
			[m ² s ⁻¹]	[m s⁻¹]	[µS/cm]	X _{mod}) ²
					bzw.	
					[‰]	
LF	1. VR	1,14E-05	1,57E-07	5,57E-06	3,25	297,26
Anstieg	2. VR	1,14E-05	1,17E-07	5,23E-06	6,78	27,16
	3. VR	1,39E-05	1,50E-07	5,26E-06	4,59	100,74
	4. VR	1,39E-05	1,41E-07	5,59E-06	3,50	351,14
	5. VR	1,83E-05	1,36E-07	5,58E-06	3,34	1223,87
	6. VR	1,74E-05	1,42E-07	5,64E-06	6,27	549,51
LF	1. VR	1,16E-05	1,70E-07	6,81E-06	84,31	207,69
Abstieg	2. VR	1,10E-05	1,48E-07	6,76E-06	80,32	73,23
	3. VR	1,34E-05	0,78E-07	7,31E-06	98,98	6462,71
	4. VR	1,34E-05	1,37E-07	6,77E-06	97,32	71,42
	5. VR	1,74E-05	1,21E-07	6,44E-06	125,11	322,76
	6. VR	1,73E-05	1,25E-07	6,25E-06	123,43	693,11
	7. VR	1,29E-05	0,05E-07	2,32E-06	121,19	1249,26
D	1. VR	1,07E-05	0,41E-07	3,80E-06	-131,95	892,79
Anstieg	2. VR	1,08E-05	0,71E-07	4,25E-06	-128,88	391,65
	3. VR	1,08E-05	0,11E-07	3,87E-06	-129,19	502,82
	4. VR	1,05E-05	0,67E-07	4,59E-06	-129,39	800,50
	5. VR	0,95E-05	0,39E-07	4,60E-06	-129,26	500,58
	6. VR	1,03E-05	0,43E-07	3,98E-06	-128,05	641,97
D	1. VR	0,93E-05	0,63E-07	4,78E-06	-66,61	734,77
Abstieg	2. VR	1,02E-05	0,67E-07	5,15E-06	-60,33	555,69
	3. VR	1,01E-05	0,67E-07	5,67E-06	-59,06	1214,37
	4. VR	1,00E-05	0,61E-07	4,54E-06	-60,06	383,41
	5. VR	1,01E-05	0,44E-07	4,07E-06	-59,26	1365,07
	6. VR	1,01E-05	0,38E-07	4,11E-06	-58,90	765,42
	7. VR	0,99E-05	0,04E-07	2,60E-06	-58,78	1459,63

Tabelle A 10: Ergebnisse der Modellierung der 1. bis 7. Versuchsreihe.

		m	D	v	Startwert	Σ (x _{gem} –
			[m² s⁻¹]	[m s⁻¹]	[µS/cm]	X _{mod}) ²
					bzw.	
					[‰]	
LF	8A. VR	5,50E-4	2,40E-08	5,69E-06	4,99	79,61
	8B. VR	7,88E-4	6,56E-08	5,93E-06	3,30	79,76
	8C. VR	6,05E-04	4,79E-08	5,94E-06	3,93	12,22
	8D. VR	7,42E-04	5,82E-08	5,74E-06	4,33	45,19
	8E. VR	6,23E-04	5,80E-08	6,05E-06	3,61	3,96
D	8A. VR	5,63E-04	1,60E-08	5,50E-06	-128,71	294,84
	8B. VR	7,62E-04	3,11E-08	5,83E-06	-129,68	418,89
	8C. VR	5,85E-04	2,59E-08	4,74E-06	-129,22	147,29
	8D. VR	8,54E-04	2,95E-08	4,78E-06	-129,43	804,54
	8E. VR	5,00E-04	2,00E-08	5,31E-06	-128,73	824,27

Tabelle A 11: Ergebnisse der Modellierung der 8. Versuchsreihe.

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der hier angegebenen Hilfsmittel entstanden ist.

Freiburg, den 06. Juli 2009

Deborah Zwilling