



Institut für Umweltphysik,  
Universität Heidelberg



HECTOR SEMINAR

# Wasserisotopen-Messung am Mühlbach



Abschlussbericht der Kooperationsphase 2016/17

Durchgeführt am Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg

Betreuerin: Dr. Martina Schmidt

*Zoë Schweickhardt*

*Am Rebgarten 66*

*69221 Dossenheim*

# Inhalt

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| 1. Abstract.....                                  | 3  |
| 2. Material und Methoden .....                    | 4  |
| 2.1. Theorie .....                                | 4  |
| 2.1.1. Wasserisotope .....                        | 4  |
| 2.1.2. Messgerät.....                             | 5  |
| 1.1.1. $\delta$ -Notation und Fraktionierung..... | 7  |
| 1.2. Beprobung.....                               | 8  |
| 1.2.1. Probennahme .....                          | 8  |
| 1.2.2. Mühlbach.....                              | 8  |
| 1.2.3. Eisproben.....                             | 11 |
| 2. Ergebnisse.....                                | 12 |
| 2.1. Mühlbach.....                                | 12 |
| 2.2. Eisproben.....                               | 15 |
| 3. Diskussion .....                               | 17 |
| 3.1. Erkenntnisse und Fazit.....                  | 17 |
| 3.2. Weitere Untersuchungen.....                  | 18 |
| 4. Danksagung.....                                | 19 |
| 5. Quellen.....                                   | 20 |
| 5.1. Literaturverzeichnis.....                    | 20 |
| 5.2. Bildquellen.....                             | 20 |
| 6. Anhang .....                                   | 21 |
| 7. Selbstständigkeitserklärung.....               | 22 |

# 1. Abstract

The isotopic composition of water is an important environmental tracer that provides information about transport processes and climate conditions, also in the past. There already has been much research in this sector. The aim of my work is to remeasure and to comprehend some of the theories with a tangible example. For that purpose, I examined the isotopic composition of stream water along the Mühlbach in Handschuhsheim.

The assumption is an enrichment of heavy isotopes with increasing distance to the well and different isotopic compositions depending on the season. Because the stream was partly frozen during my winter sampling, I took a closer look at the isotopic fractionation during freezing by making a laboratory experiment. The lab experiment showed good agreement with theoretical expectations while the field data had ambiguous results.

## 2. Material und Methoden

### 2.1. Theorie

Die theoretische Grundlage dieses Abschnitts stammt hauptsächlich von (Zepf, 2015) und (Büttner, 2017).

#### 2.1.1. Wasserisotope

Das Wassermolekül ist bekanntermaßen aus den chemischen Elementen Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut. Diese besitzen beide mehrere natürliche Isotope (gr. ἴσος τόπος = gleicher Ort (im Periodensystem)). Die Isotope des Wasserstoffs sind, nach Häufigkeit:  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  (Deuterium) und  $^3\text{H}$  (Tritium). Tritium ist allerdings instabil und wird deshalb hier nicht weiter betrachtet. Die stabilen Isotope des Sauerstoffs sind, nach Häufigkeit:  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  und  $^{17}\text{O}$ . Moleküle können aus verschiedenen Isotopen aufgebaut sein. Man nennt diese Isotopologe. Im Folgenden werde ich der Einfachheit halber nur den Begriff Isotope verwenden, auch wenn eigentlich das entsprechende Isotopolog gemeint ist.

Wenn man Wasserisotope betrachtet, vergleicht man entweder die Anzahl der Moleküle, in denen das schwerere Wasserstoffisotop  $^2\text{H}$  gebunden ist, mit der Anzahl der Moleküle mit  $^1\text{H}$  oder entsprechend die Anzahl der Moleküle mit  $^{18}\text{O}$  oder  $^{17}\text{O}$  mit denen mit dem häufigsten Sauerstoffisotop  $^{16}\text{O}$ . Die Werte, die man dann erhält, werden  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{17}\text{O}$  genannt, angegeben in Promille. Je mehr Moleküle mit dem jeweils schwereren Isotop verhältnismäßig vorhanden sind, desto größer sind diese Werte. Ein niedrigerer  $\delta^2\text{H}$ - oder  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert bedeutet folglich „leichteres“ Wasser.

Da die Wasserisotope verschiedene Massen besitzen, haben sie leicht unterschiedliche physikalische Eigenschaften. Weil die kinetische Energie proportional zur absoluten Temperatur ist ( $kT \sim \frac{1}{2}mv^2$ ;  $k$  ist die Boltzmann-Konstante), ist  $v \sim m^{-\frac{1}{2}}$  wenn  $T$  konstant ist. Daraus ergibt sich, dass Isotope mit einer geringeren Masse eine höhere (Diffusions-) Geschwindigkeit und somit auch eine höhere Kollisionsrate haben, weshalb sie häufiger mit anderen Molekülen reagieren. Zudem haben schwerere Isotope eine höhere Bindungsenergie.

Dies wirkt sich z. B. auf Verdunstung und Eisbildung und dadurch auf den Niederschlag aus. Da die schwereren Isotope eine höhere Bindungsenergie haben, haben sie höhere Schmelz- und Siedetemperaturen. Daher ist Eis beim Gefrieren mit schweren Isotopen angereichert. Auch verdunsten leichtere Wassermoleküle eher als schwerere, da ihre Geschwindigkeit höher ist. Beim Niederschlag regnen eher die schwereren Moleküle ab, die Wolke reichert sich also mit leichten Wassermolekülen an. Diesen Vorgang nennt man Fraktionierung.

Diese Theorie erklärt den Kontinentaleffekt (Abbildung 1). Wenn das Wasser aus dem Ozean verdunstet, ist es mit leichten Isotopen angereichert (der  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta^2\text{H}$ -Wert ist also kleiner als der des Ozeanwassers), da diese eher verdunsten. Wenn sich dann über dem Kontinent

eine Wolke bildet und teilweise abregnet, ist der Niederschlag isotopisch „schwerer“ als die übrigbleibende Wolke, die wiederum „noch leichter“ ist als vor dem Abregnen. Wenn der Wasserdampf weiter landeinwärts wandert und sich ein zweites Mal abregnet, ist dieser Niederschlag wiederum isotopisch leichter als der erste. Diese Abreicherung wiederholt sich bei jedem Abregnen. Daraus folgt, dass die isotopische Zusammensetzung des Niederschlags weiter landeinwärts leichter ist als an der Küste. Dieser Effekt ist experimentell vielfach bestätigt.

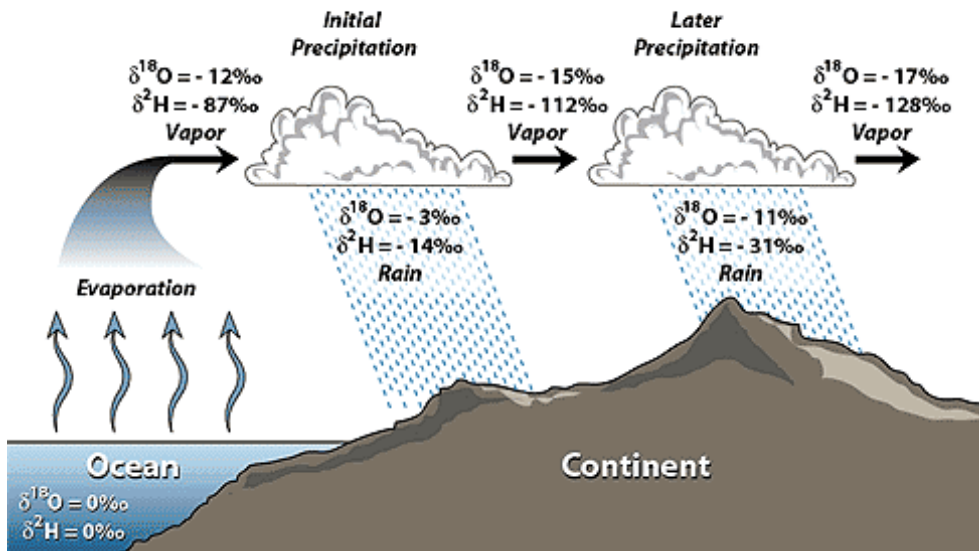


Abbildung 1: Kontinentaleffekt beim Niederschlag, je niedriger der  $\delta$ -Wert, desto „leichter“ ist das Wasser

Weiterhin ändert sich die Zusammensetzung des Regenwassers z. B. mit der Jahreszeit (Temperatur) und der Höhe. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit ihrer isotopischen Zusammensetzung kann man Wasserisotope auch in der Paläoklimaforschung nutzen, um mit fossilen Wasser- oder Eisproben das Klima der Vergangenheit zu rekonstruieren.

Man kann also mit der Zusammensetzung des Wassers interessante Phänomene in der Natur nachweisen. Mit einigen dieser Phänomene werde ich mich im Folgenden befassen. Zuerst möchte ich aber erläutern, wie wir die isotopische Zusammensetzung der Wasserproben gemessen haben.

## 2.1.2. Messgerät

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Zusammensetzung des Wassers zu messen. Zu diesen zählen unter anderem Massenspektroskopie und Laserabsorption. Für meine Proben wurde der Triple Isotopic Water Analyzer von Los Gatos Research verwendet, der mit Laserabsorption arbeitet.

Hierbei muss man wissen, dass die Wellenlänge, auf der ein Atom beziehungsweise ein aus Atomen zusammengesetztes Molekül absorbiert, unter anderem von seiner Nukleonenzahl (Kernmasse) abhängt. Die verschiedenen Wasserisotope absorbieren folglich wegen ihrer verschiedenen Kernmasse unterschiedliche Wellenlängen des Lichts. Weiterhin ist die Stärke

der Absorption von der Konzentration abhängig.

Wenn man also z. B. einen Laserstrahl mit der Wellenlänge, bei der HDO absorbiert, durch die Probe schickt und misst, wie stark absorbiert wird, kann man mit Hilfe von Standards als Vergleichswerten auf die Konzentration von  $^2\text{H}$  in der Probe schließen. Dies gilt ebenso für die anderen Wasserisotope. Das verwendete Gerät arbeitet mit zwei Lasern gleichzeitig, die jeweils unterschiedliche Isotope messen (siehe Abbildung 2). Mit Laser 1 lassen sich die Absorptionsspektren von  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  und HDO bestimmen, mit Laser 2 die von  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  und  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ . (Büttner, 2017)

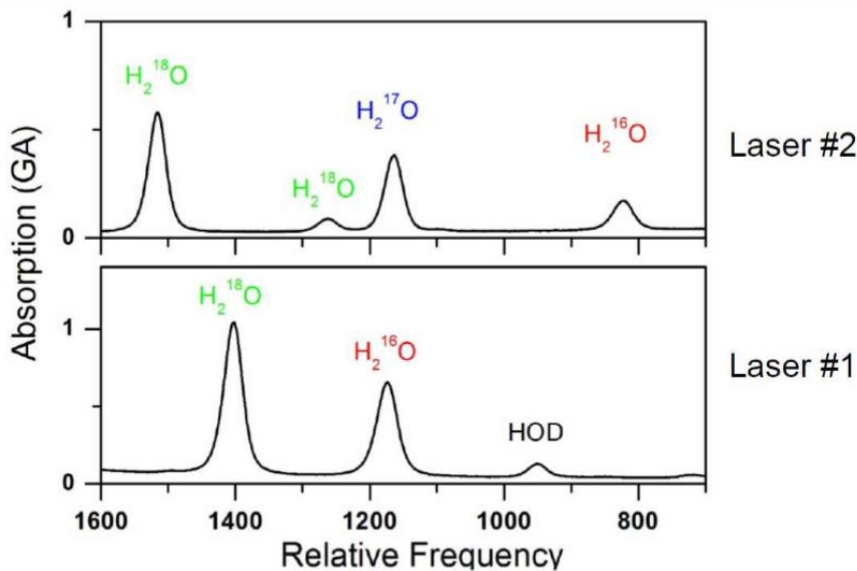


Abbildung 2: Absorptionsspektren auf denen die beiden im Messgerät verwendeten Laser messen. (Baer, 2013)

Die Intensität der Absorption wird mit Cavity Ring-Down Spectroscopy gemessen. Das bedeutet, dass gemessen wird, in welcher Zeit nach dem Ausschalten des Lasers das Signal am Detektor abklingt. Damit die Messung präziser ist, wird das Medium nicht nur einmal, sondern mit Hilfe von leicht durchlässigen Spiegeln sehr oft vom Laserstrahl durchlaufen (siehe Abbildung 3), sodass die Messung sehr empfindlich und genau ist.

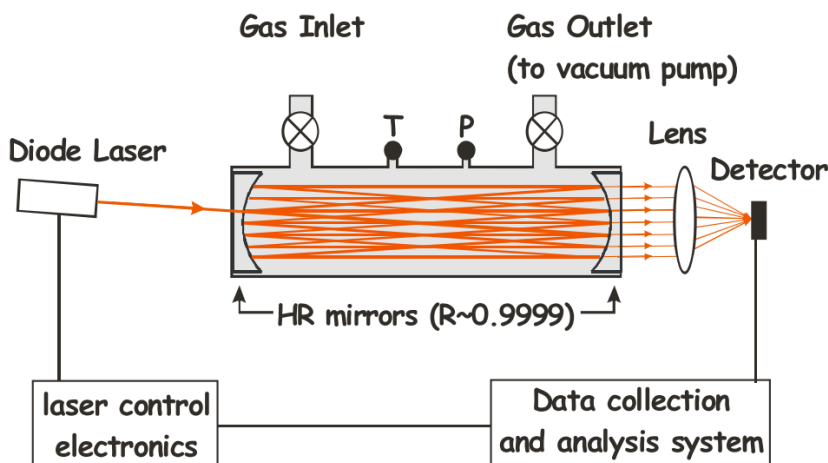


Abbildung 3: Schematischer Aufbau des Messgeräts. (Baer, 2013)

Das Gerät arbeitet mit einem Autosampler (automatischer Probenaufgeber, Abbildung 4). Bei einer Messreihe wird jeder Probe vier- bis fünfmal mit einer Spritze Flüssigkeit entnommen und in das Messgerät geleitet. Bei der Auswertung wird ein Mittelwert gebildet, um den Messfehler zu reduzieren. Außerdem kann man im Nachhinein den Memory-Effekt herausrechnen. Unter dem Memory-Effekt versteht man die Verfälschung der Messergebnisse, die dadurch zustande kommt, dass noch Spuren der vorhergehenden Probe im Gerät sind. Die erste Injektion ist folglich meistens nicht verwertbar. Zusätzlich werden in regelmäßigen Abständen Wasserstandards gemessen. Mit diesen Standards werden dann die Isotopenverhältnisse gebildet. Das Messgerät hat nach (Zepf, 2015) eine Reproduzierbarkeit von 0,16 ‰ für  $\delta^2\text{H}$  und 0,08 ‰ für  $\delta^{18}\text{O}$ .

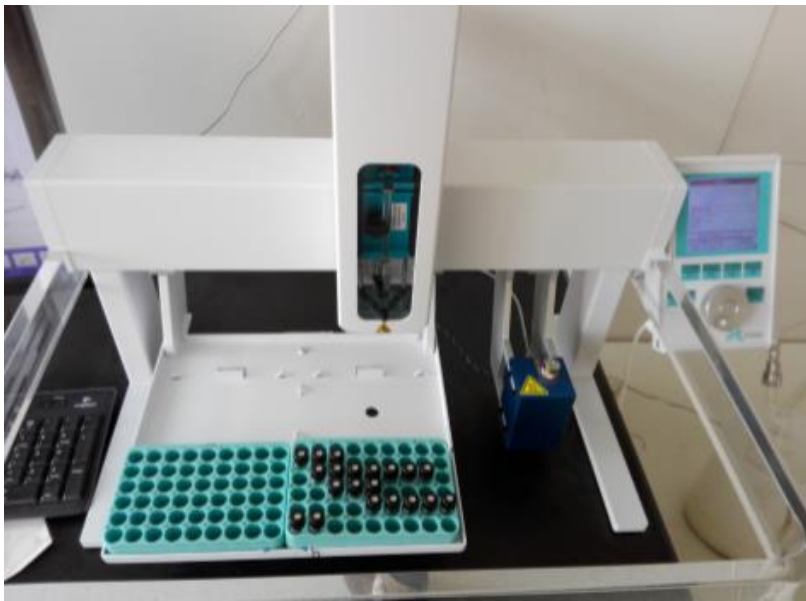


Abbildung 4: Das verwendete Messgerät mit Auto-Sampler (Büttner, 2017)

### 1.1.1. $\delta$ -Notation und Fraktionierung

Um die Werte international vergleichen zu können, wurden die Wasserstandards Vienna SMOW (Standard Mean Ocean Water) und SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) eingeführt. Im Institut für Umweltphysik der Uni Heidelberg, an dem ich die Messungen durchgeführt habe, werden auch zusätzlich eigene, an diesen ausgerichtete Standards verwendet. Üblicherweise werden die Proben mit dem Standard SMOW verglichen. Die Abweichung des Isotopenverhältnisses zwischen Probe und Standard wird in Promille angegeben und kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$\delta(\text{Probe}) = 1000 \left( \frac{R(\text{Probe})}{R(\text{SMOW})} - 1 \right); \quad (\text{in } \text{‰})$$

$$R = \frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]}, \frac{[^{17}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]} \quad \text{oder} \quad \frac{[^2\text{H}]}{[^1\text{H}]}$$

Die Angaben sind in Promille, die die Zahlen sonst sehr klein wären. Mit diesen Werten kann man den Fraktionierungsfaktor  $\alpha = \frac{R(\text{Produkt})}{R(\text{Edukt})}$  bestimmen. Als Fraktionierung bezeichnet



man entweder das Isotopenverhältnis zweier Stoffe im chemischen Gleichgewicht oder das Isotopenverhältnis eines Stoffes vor und nach einem Phasenübergang.

Die Abweichung des Fraktionierungsfaktors  $\alpha$  von 1 wird Fraktionierung  $\varepsilon$  genannt. Es gilt also  $\varepsilon = \alpha - 1$ .  $\varepsilon$  wird ebenfalls in Promille angegeben, da diese Abweichung meist nur sehr klein ist. Dabei bedeuten  $\varepsilon > 0$  eine Anreicherung und  $\varepsilon < 0$  eine Abreicherung schwerer Isotope.

$\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  sind linear abhängig voneinander. Die Funktion  $\delta^2\text{H} = s * \delta^{18}\text{O} + d$  ist die Meteoric Water Line. Harmon Craig entdeckte, dass die Global Meteoric Water Line (GMWL) mit  $s = 8$  und  $d = 10$  ‰ die Isotopie des weltweiten Niederschlags in Regionen mit gemäßigttem Klima beschreibt. Steigung liegt für Niederschlag immer bei acht, weil dies das Verhältnis der Gleichgewichts-Isotopentrennungen von  $^2\text{H}$  und  $^{18}\text{O}$  ist. Der Achsenabschnitt hängt unter anderem mit der Luftfeuchtigkeit über dem Ozean zusammen. Er ist je nach Region unterschiedlich. (Sharp, 2005)

## 1.2. Beprobung

### 1.2.1. Probennahme

Die Proben nahm ich mit einer Plastikspritze und filterte sie direkt am Bach in Probenflaschen (Abbildung 5). Aus diesen pipettierte ich dann am Institut je 750  $\mu\text{l}$  in ein kleineres Probenfläschchen (Abbildung 6). In deren Deckeln sitzt ein Septum, welches die Spritze des Autosamplers beim Messen durchsticht, um die Probe ins Gerät zu pumpen (Abbildung 7). Daher sind diese Fläschchen nicht so dicht wie die Probenflasche, man sollte also erst kurz vor dem Starten der Analyse die Proben umfüllen.



Abbildung 5: Filtrieren der Probe



Abbildung 6: Pipette mit Aufsätzen



Abbildung 7: Probenfläschchen

### 1.2.2. Mühlbach

Der Mühlbach entspringt im Wald oberhalb von Heidelberg-Handschuhsheim und entwässert in den Neckar. Ich beprobte den Bach zweimal, einmal am 12.12.2016 und einmal am 26.01.2017. Die GPS-Koordinaten der Quelle sind  $49^\circ 26,972'$  Nord und  $8^\circ 42,905'$  Ost. Der unterste Messpunkt bachabwärts liegt etwa 2 km südlich bei  $49^\circ 25,897'$  Nord und  $8^\circ 42,597'$  Ost.



Bei der Beprobung im Dezember (Abbildung 12) sind wir zuerst den Bach oberhalb der Bebauungsgrenze einmal abgelaufen, dann habe ich sieben erste Proben genommen: die erste Probe an der Quelle als Startpunkt meiner Messung, und die letzte an einem Wasserspielplatz (Abbildung 9), durch den der Bach fließt. Danach verläuft er unterirdisch, weshalb ich keine weiteren Proben weiter bachabwärts nehmen konnte.



Abbildung 8: Brunnen, dessen Wasser in den Bach fließt



Abbildung 9: Wasserspielplatz

Auffällig ist zum einen ein Brunnen nach etwa der Hälfte des Weges, dessen Wasser in den Bach fließt (Abbildung 8). Ich nahm bei der ersten Beprobung eine Probe mit Brunnenwasser und eine Probe mit dem Wasser des Baches, bevor das Brunnenwasser dazufließt. Zwischen Brunnen und Spielplatz befinden sich mehrere aufeinanderfolgende kleine Tümpel. Der oberste ist bei nassem Wetter mit dem Bach verbunden. Von diesem fließt das Wasser dann teilweise auch weiter in die nächsten Tümpel. Wir haben bei unserer ersten Beprobung eine Probe mit Wasser aus einem der Tümpel und eine mit Bachwasser genommen. Zwischen Quelle und Brunnen befindet sich eine große Wiese, in der der Bach teilweise (vor allem bei Niederschlag, wenn der Bach viel Wasser führt) kein festes Bett hat, sondern größere Teile der Wiese überflutet.



Abbildung 10: Zufluss zum Bach



Abbildung 11: Zugefrorener Tümpel

Bei der zweiten Beprobung im Januar 2017 (Abbildung 12) beprobte ich alle Probenpunkte der ersten Beprobung. Zusätzlich nahm ich Proben an einem Zufluss zwischen den Tümpeln und

dem Spielplatz. Hier nahm ich auch eine Eisprobe, da der Zufluss größtenteils eingefroren war (Abbildung 10). Der Tümpel, aus dem ich bei der ersten Beprobung Wasser genommen hatte, war komplett zugefroren bis zum Boden, weshalb ich auch dort eine Eisprobe nahm (Abbildung 11). Zudem maß ich bei der zweiten Beprobung bei jeder Probe die Wassertemperatur.

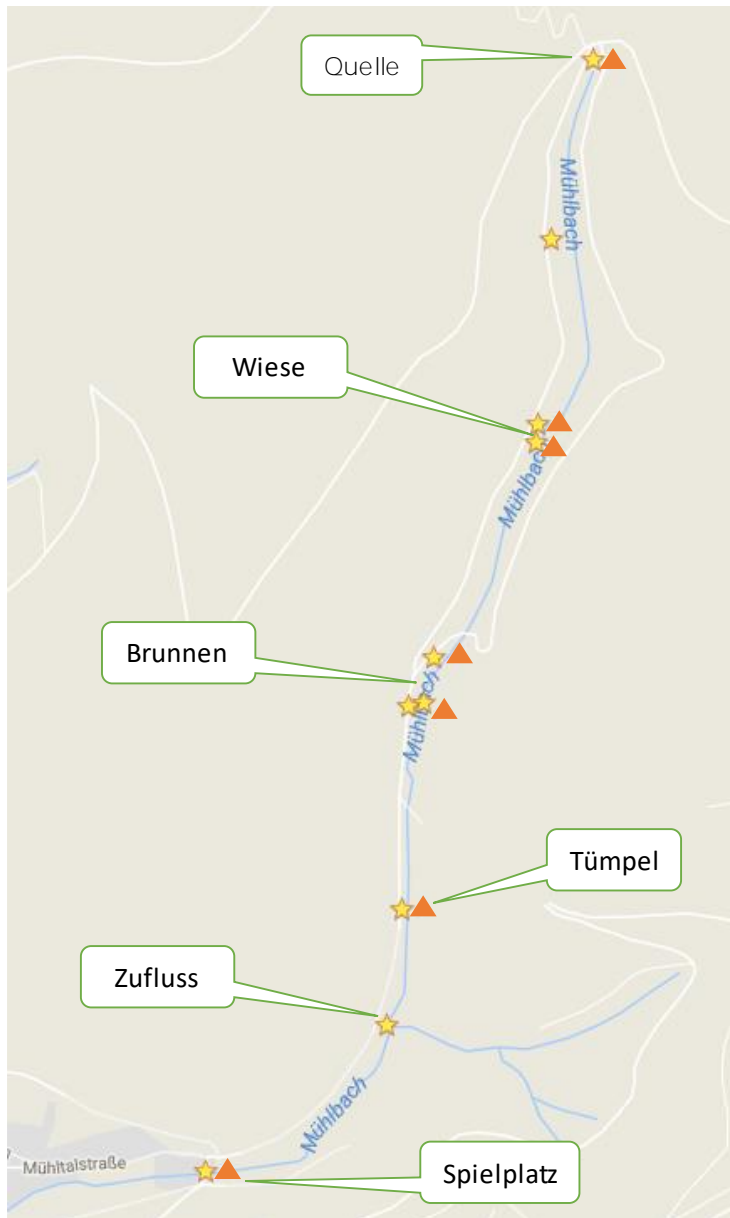


Abbildung 12: Probenpunkte der ersten (orange) und zweiten (gelb) Beprobung

### 1.2.3. Eisproben

Um die Fraktionierung (Isotopentrennung) beim Gefrieren näher zu untersuchen, führte ich am Institut einen Laborversuch durch.

Für die Eisproben verwendete ich zwei verschiedene mit VE-Wasser (Institutswasserstandard) gefüllte Behälter (Abbildung 13). Der flache Behälter war 9 cm hoch und hatte einen Durchmesser von 15 cm, der hohe Behälter war 13 cm hoch und hatte einen Durchmesser von 11 cm.

Zu Beginn des Versuchs nahm ich eine Wasserprobe und stellte beide Behälter dann ins Kühlhaus. Nach ca. einer Stunde nahm ich meine erste Probe, die dann für die Isotopiemessung vorbereitet wurde, danach immer halbstündlich. Aus beiden Behältern nahm ich immer jeweils eine Wasserprobe und aus dem flachen Behälter zusätzlich eine Eisprobe. Nach dreieinhalb Stunden brach ich den Versuch ab und maß das Verhältnis von Wasser zu Eis. Im flachen Behälter waren ca. 70 g Wasser und ca. 350 g Eis und im hohen Behälter waren ca. 245 g Wasser und etwa gleich viel Eis.



*Abbildung 13: Beprobung der Wasserbehälter im Kühlraum.*

## 2. Ergebnisse

### 2.1. Mühlbach

Im Folgenden die Ergebnisse der ersten Beprobung (Probenpunkte siehe Abbildung 12) im Dezember:

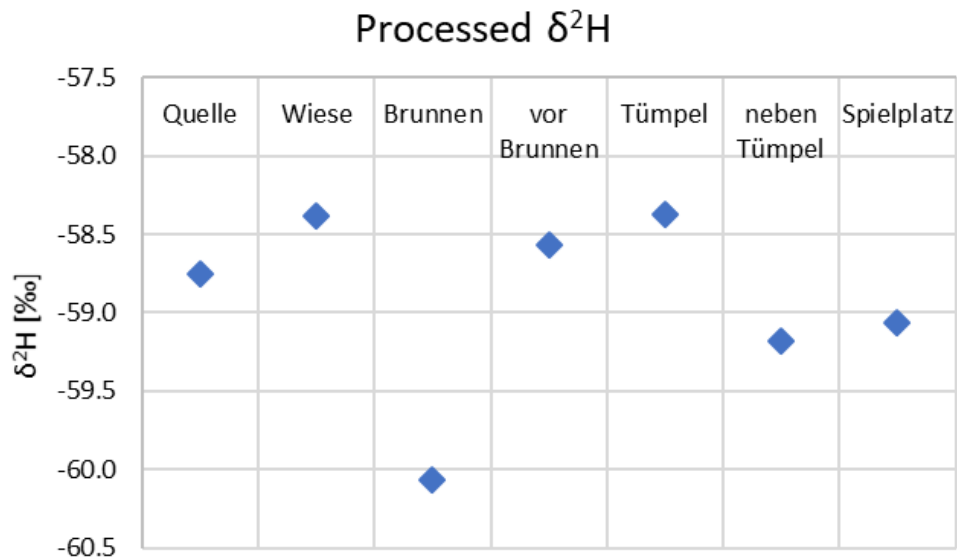


Abbildung 14:  $\delta^2\text{H}$ -Werte der ersten Beprobung

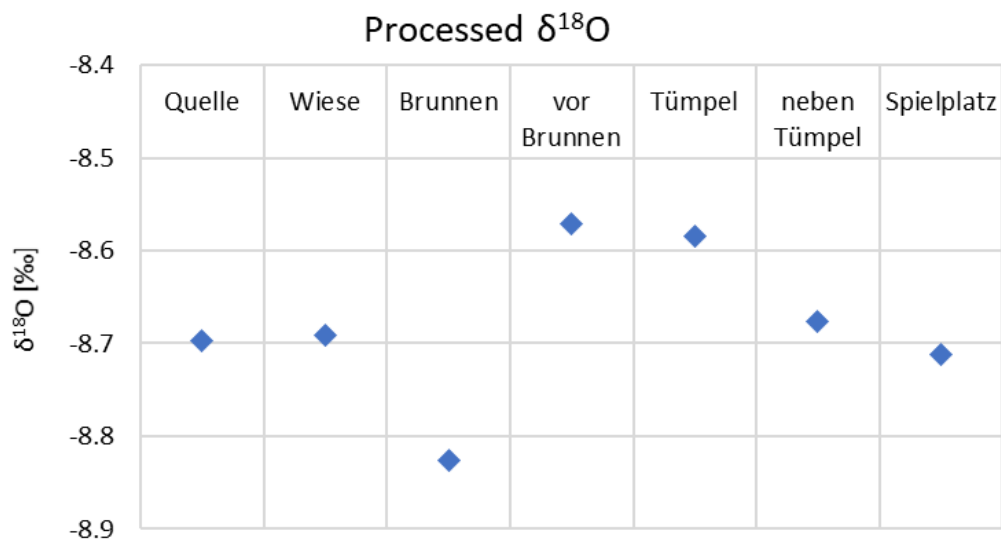
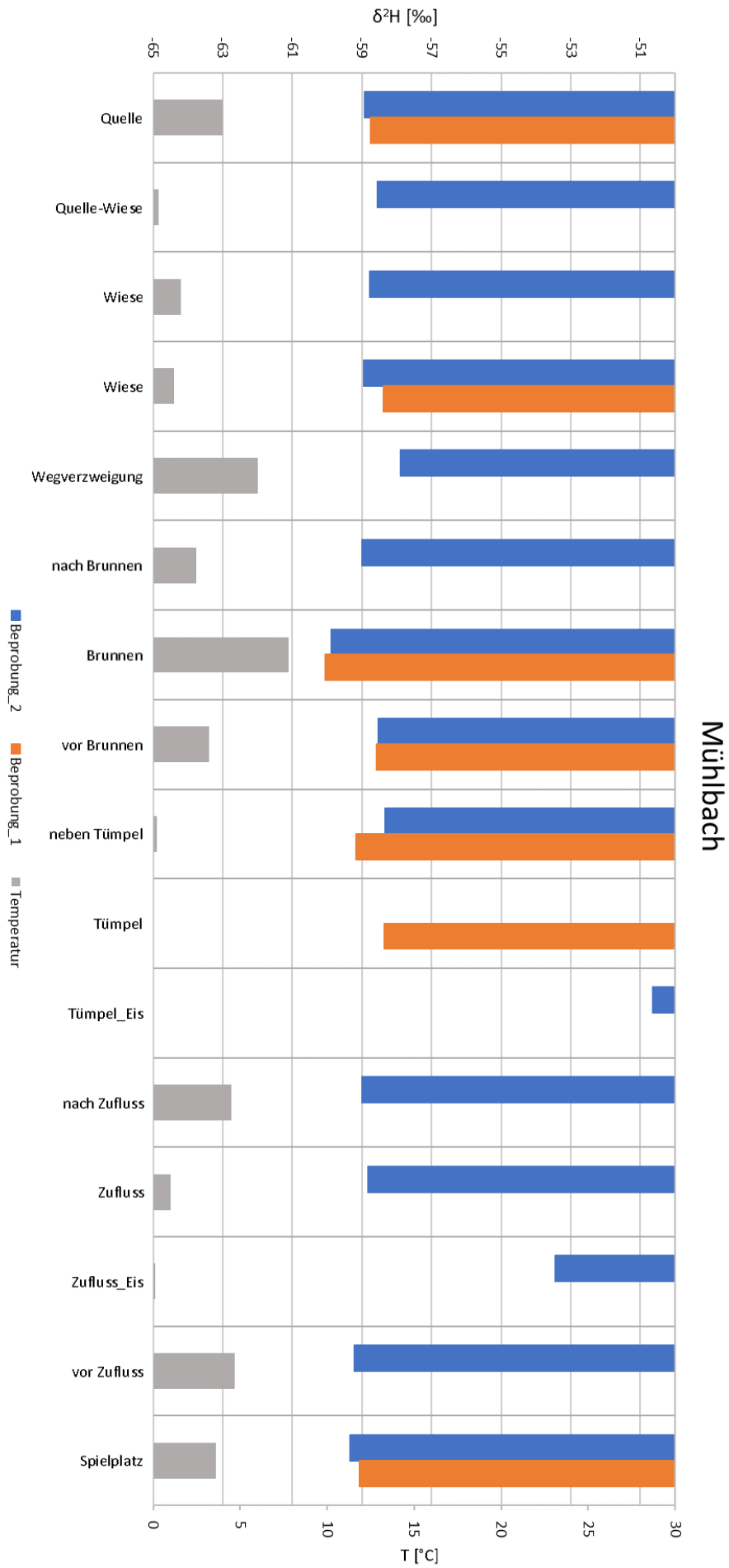


Abbildung 15:  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der ersten Beprobung

Man erkennt, dass die isotopische Zusammensetzung des Brunnenwassers von der des Bachwassers abweicht (das Wasser ist isotopisch leichter). Eine Isotopenanreicherung mit zunehmender Entfernung von der Quelle ist jedoch nicht erkennbar. Die Probe vom Tümpel unterscheidet sich zwar von der direkten Vergleichsprobe, aber nicht von den gesamten Bachproben. Zu erwarten wäre bei einem stehenden Gewässer eine Anreicherung schwerer Isotope.

Abbildung 16:  $\delta^2\text{H}$ -Werte der ersten (orange) und zweiten (blau) Beprobung und Wassertemperatur (grau) der zweiten Beprobung des Mühlbachs



In Abbildung 16 sind die Ergebnisse der zweiten Beprobung im Januar im Vergleich zur ersten Beprobung abgebildet. Auch bei der zweiten Beprobung im Januar ist die Brunnen-Probe isotopisch leichter. Außerdem fällt die vergleichsweise hohe Wassertemperatur auf. Da das Brunnenwasser aus der Erde kommt, ist es deutlich wärmer als das Bachwasser. Bei den beiden Eisproben, treten deutlich höhere  $\delta^2\text{H}$ -Werte auf. Die Eisprobe vom Zufluss ist vermutlich deshalb isotopisch nicht ganz so auffällig, da durch das Eis auch Wasser floss, weshalb es sehr schwer war, nur Eis in den Probebehälter zu füllen, und daher in dieser Probe vermutlich auch ein bisschen Bachwasser ist. Dementsprechend lag die Temperatur nicht bei null, sondern bei  $0,1^\circ\text{C}$ . Der Tümpel dagegen war komplett zugefroren, weshalb in dieser Probe auf jeden Fall nur Eis ist.

Von der Wassertemperatur her fällt weiterhin die Probe an der Wegverzweigung auf. Zwischen dieser und der Probe an der Wiese war der Bach eine längere Strecke komplett vereist, sodass gar kein Wasser floss. An dieser Stelle muss das Wasser unterirdisch geflossen sein, oder das Bachwasser weiter unten stammt von einem weiteren Zufluss. Dass das Wasser an dieser Stelle aus der Erde kommt, würde die hohe Wassertemperatur erklären. Zwischen Quelle und Wiese war der Bach stellenweise sehr stark zugefroren, weshalb die Wassertemperatur dort sehr niedrig ist.

Einen jahreszeitlichen Unterschied zwischen den beiden Beprobungen erkennt man leider nicht, allerdings fand die erste Beprobung im Spätherbst (Anfang Dezember) und die zweite im Winter (Ende Januar bei Frostwetter) statt, sodass die Unterschiede möglicherweise nicht groß genug waren.

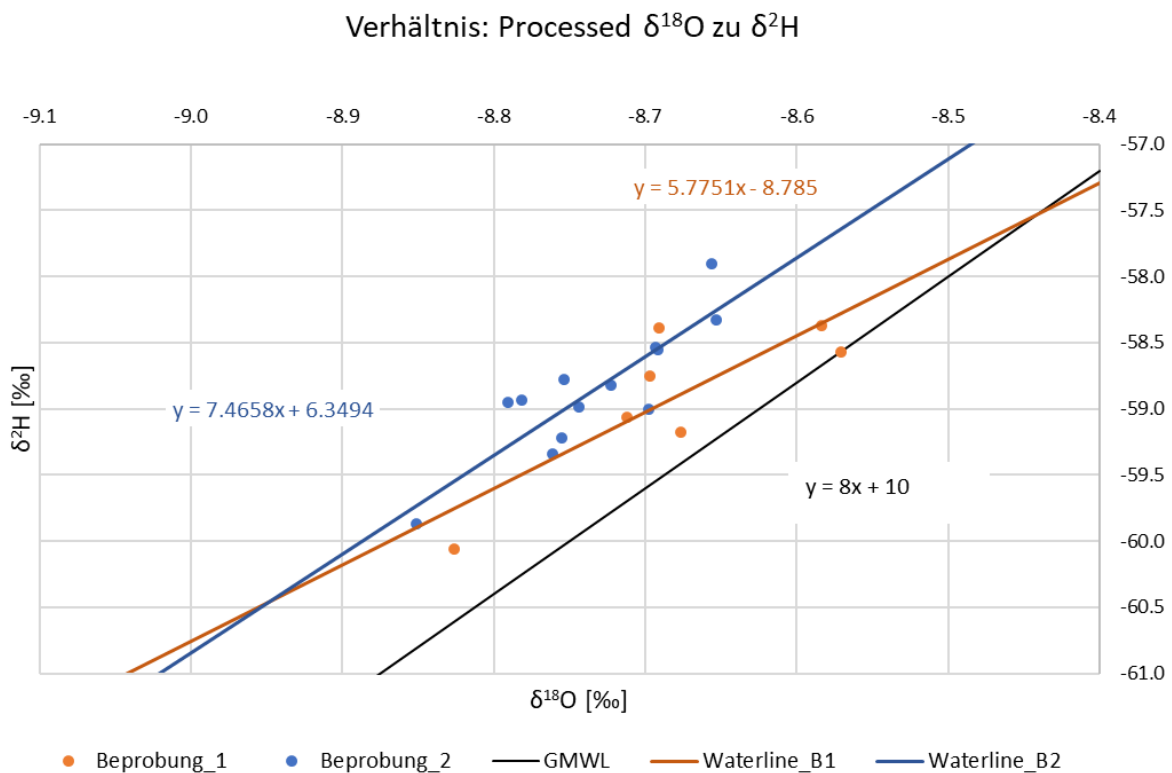


Abbildung 17: Global Meteoric Water Line mit den Werten der Wasserproben der beiden Beprobungen und deren Waterline.



Wenn man die Isotopenverhältnisse von  $^2\text{H}$  und  $^{18}\text{O}$  gegeneinander aufträgt, so erhält man eine relativ gute Übereinstimmung zur Global-Meteoric-Water-Line, wenn man beachtet, dass die Werte ziemlich nah beieinander liegen und bei der ersten Beprobung nur recht wenige Werte gemessen wurden. Die Eisproben weisen erwartungsgemäß eine andere isotopische Zusammensetzung auf. Sie wurden hier nicht dargestellt und werden im folgenden Kapitel diskutiert.

## 2.2. Eisproben

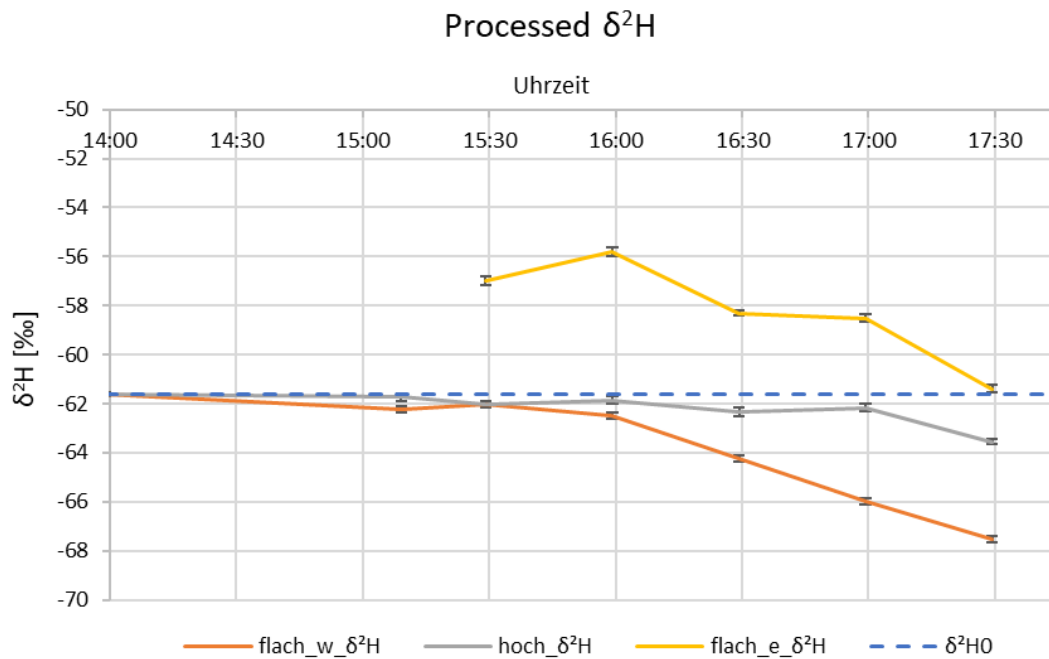


Abbildung 18:  $\delta^2\text{H}$ -Werte der Eisproben

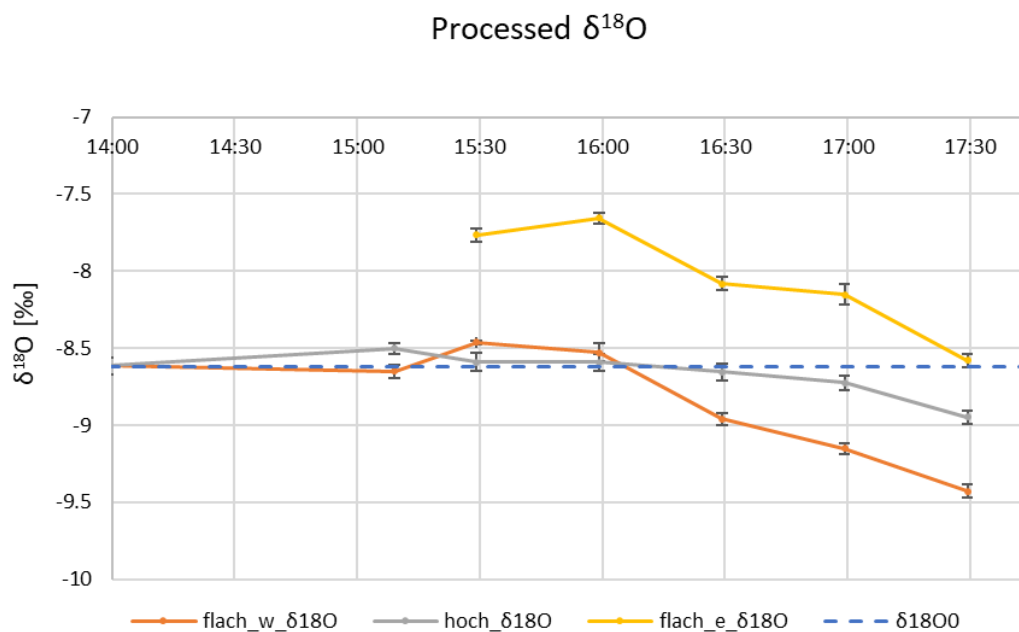


Abbildung 19:  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Eisproben



In gelb sieht man die Werte der Eisprobe des flachen Behälters und in orange das dazugehörige Wasser. In grau sieht man die Werte der Wasserprobe des hohen Behälters, die wir zum Vergleich gemessen haben. Da der flache Behälter schneller gefroren ist, sieht man bei ihm den Fraktionierungsprozess deutlich besser. Weil die schwereren Isotope eine höhere Schmelztemperatur haben, ist das Eis mit diesen angereichert. Dadurch reichert sich das zurückbleibende Wasser mit leichteren Isotopen an. Das nun entstehende Eis ist folglich isotopisch leichter. Wenn das gesamte Wasser gefroren ist, hat das Eis dieselbe Zusammensetzung wie das Wasser vorher.

Mit den Werten wurde der Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  und dessen Abweichung zu eins ( $\epsilon$ ) berechnet. Die  $\epsilon$ -Werte sind größer null, es findet folglich eine Anreicherung schwerer Isotope statt. Die Werte bleiben etwa gleich, die Fraktionierung ist also regelmäßig.

| Uhrzeit | $\alpha$ | $\epsilon$ [‰] | $\beta$ | $\epsilon$ [‰] |
|---------|----------|----------------|---------|----------------|
| 15:30   | 1.0054   | 5.38           | 1.00070 | 0.70           |
| 16:00   | 1.0071   | 7.13           | 1.00088 | 0.88           |
| 16:30   | 1.0063   | 6.34           | 1.00089 | 0.89           |
| 17:00   | 1.0080   | 8.01           | 1.00101 | 1.01           |
| 17:30   | 1.0066   | 6.58           | 1.00086 | 0.86           |

Abbildung 20:  $\alpha$ - und  $\epsilon$ -Werte für das flache Gefäß

Im Folgenden werden die Isotopenverhältnisse von  $^2\text{H}$  und  $^{18}\text{O}$  im Laufe des Gefriervorgangs miteinander verglichen.

Nach (Souchez, 1984) kann man die Steigung des Graphen, auf dem die Isotopen-Werte des Eises liegen mit  $S = \frac{\alpha - 1}{\beta - 1} \frac{1 + \delta_i}{1 + \Delta_i}$  berechnen, wobei  $\alpha$  der Fraktionierungsfaktor für  $^2\text{H}$  und  $\beta$  derjenige für  $^{18}\text{O}$  ist. Hier benutze ich  $\alpha = 1,0208$  (Arnason, 1969) und  $\beta = 1,003$  (O'Neil, 1968), da meine gemessenen Werte zu ungenau sind. Entsprechend ist  $\delta_i$  der  $\delta$ -Wert von  $^2\text{H}$  des Ausgangswassers und  $\Delta_i$  der  $\delta$ -Wert von  $^{18}\text{O}$ . Hier nutze ich dafür die Mittelwerte der ersten vier Proben, bei denen noch keine merkliche Fraktionierung stattfand.

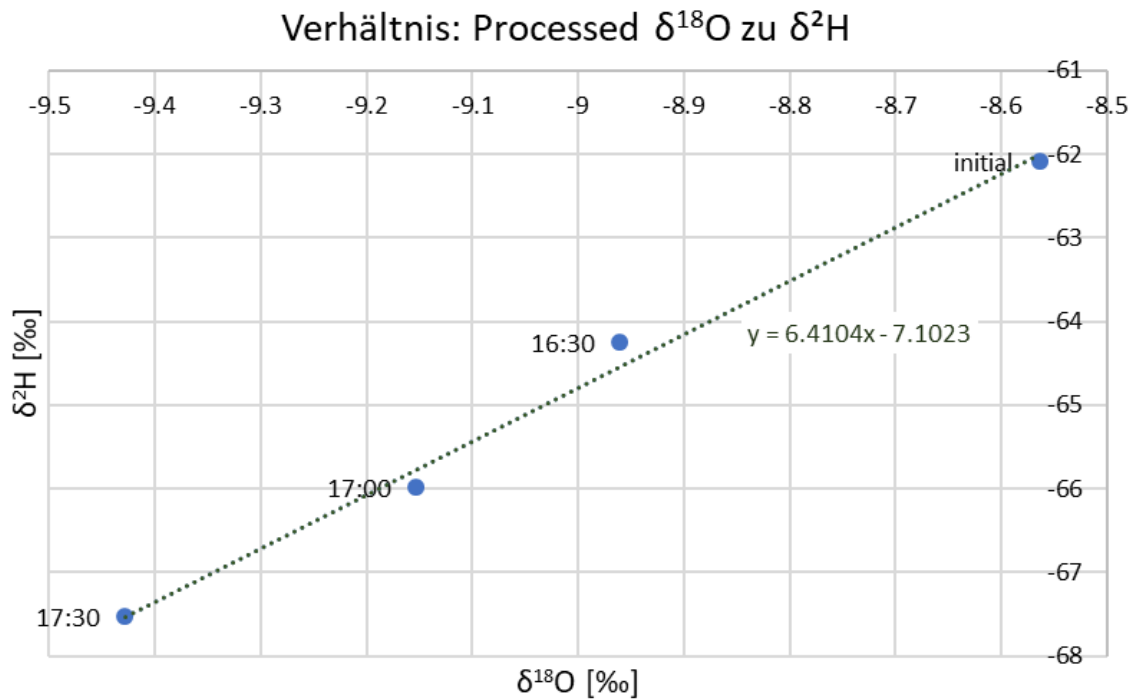


Abbildung 21: Verhältnis von  $\delta^{18}\text{O}$  zu  $\delta^2\text{H}$  der Eisproben

$$\text{Damit ist } S = \frac{\alpha - 1}{\beta - 1} \frac{1 + \delta_i}{1 + \Delta_i} = \frac{1,0208 - 1}{1,003 - 1} \frac{1 + (-0,06209)}{1 + (-0,008561)} = 6,559$$

Die gemessene Steigung stimmt ungefähr (im Rahmen der Messungenauigkeit) mit der berechneten überein.

### 3. Diskussion

#### 3.1. Erkenntnisse und Fazit

Die vermutete Abreicherung an schweren Isotopen längs des Bachlaufes konnte nicht beobachtet werden. Vielmehr veränderten sich die Isotopenverhältnisse längs des Baches kaum. Zum einen liegt dies an den vielen äußeren Einflüssen wie natürlichen Zuflüssen und einem Brunnen. Deren Bedeutung zu bestimmen, hätte einer sehr genauen Untersuchung des Baches und deutlich mehr Proben bedurft, was im Rahmen des Projektes nicht möglich war. Zum anderen konnte ich nur in der kalten Jahreszeit bei unterschiedlichen Witterungen Proben nehmen, weshalb ich keinen saisonalen Verlauf messen konnte. Auch der Einfluss von Niederschlag auf den Bach ist anscheinend zu gering, um isotopische Schwankungen zu verursachen. Daher sind nur einzelne Besonderheiten aufgefallen, wie das isotopisch abweichende Brunnenwasser, welches ein wenig leichter war als das Bachwasser und die Eisproben, welche deutlich schwerer waren.

Beim Laborversuch erkennt man sehr gut die Isotopenfraktionierung beim Gefrieren. Das jeweils neu gebildete Eis hat eine im Verhältnis zum jeweils verbleibenden Wasser gleichbleibende Anreicherung mit schweren Isotopen. Wenn das Wasser vollständig gefroren ist, hat das Eis dieselbe Zusammensetzung wie das Anfangswasser. Dies bestätigt

der Versuch mit der flachen Schale, welche zum Ende des Experiments vollständig gefroren war. Im hohen Behälter ist allerdings nicht genug Wasser gefroren, um eine messbare Fraktionierung zu zeigen. Die gemessene Anreicherung schwerer Isotope im flachen Gefäß stimmt in ihrem Verlauf ungefähr mit dem Verlauf überein, den man theoretisch nach (Souchez, 1984) erwartet.

Insgesamt sieht man, dass die Versuche in der Natur deutlich schwieriger sind, da es sehr viele schwer zu bestimmende Einflussfaktoren gibt. Daher war es in diesem Rahmen sinnvoller, ein einzelnes Phänomen wie den Brunnen und die Eisbildung zu betrachten, und letztere im Labor genauer zu untersuchen. Um brauchbare Ergebnisse für den Mühlbach zu erhalten, müsste man vermutlich in kleineren Schritten und präziser vorgehen.

### 3.2. Weitere Untersuchungen

Um den saisonalen Verlauf der Wasserisotopenkonzentration im Mühlbach nachzumessen, müssen weitere Proben zu unterschiedlichen Jahreszeiten genommen werden. Vor allem eine Probe im Hochsommer könnte als Vergleich interessant sein. Zudem könnte man an einem besonders warmen Tag nach einer längeren Hitzeperiode die Tümpel neben dem Bach beproben, um die Fraktionierung in stehenden Gewässern zu messen und mit dem Fließgewässer zu vergleichen. Die Fraktionierung entlang des Bachverlaufs weiter zu beproben, ist vermutlich nicht sinnvoll, da es zu viele äußere Einflüsse wie Zuflüsse und den Brunnen gibt. Man könnte deren Einfluss auf das Bachwasser bestimmen, wozu allerdings sehr genaue Messungen nötig wären, da zum Beispiel die isotopische Abweichung des Brunnenwassers zum Bachwasser nur sehr gering ist. Außerdem fließt es nur in kleiner Menge und über ein längeres Bachstück verteilt in den Bach, weshalb man vermutlich keine messbare Veränderung sehen kann.

## 4. Danksagung

Vielen Dank an meine Betreuerin Dr. Martina Schmidt, die viel Zeit für mich investiert und mich sehr gut unterstützt hat, und an Nicole Büttner, die mir bei den Versuchen geholfen und die Proben gemessen hat. Vielen Dank auch an Dr. Christoph Gölz für seine Hilfe vor allem beim Projektbericht und an die Hector-Stiftung, die mir dieses Projekt ermöglicht hat. Auch beim Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg möchte ich mich bedanken, dass ich dort mein Projekt durchführen durfte.

## 5. Quellen

### 5.1. Literaturverzeichnis

Arnason, B. (1969). Journal of Physical Chemistry. *Equilibrium constant for the fractionation of deuterium between ice and water, Vol. 73, No. 10*, p. 3491-94.

Baer, D. (2013). Advances in laser-based instrumentation for isotopic water measurements. first workshop on water vapor isotopes.

Büttner, N. (2017). Experimente zur Bestimmung der Isotopenfraktionierung bei der Verdunstung von Wasser. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg.

O'Neil, J. R. (1968). Journal of Physical Chemistry. *Hydrogen and oxygen isotope fractionation between ice and water, Vol. 72, No. 10*, 3683 -84.

Sharp, Z. (2005). Principles of Stable Isotope Geochemistry. University of New Mexico.

Souchez, R. A. (1984). On the isotopic composition in  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  of water and ice during freezing.

Zepf, E. (2015). Messung von Isotopenverhältnissen in Wasser und Wasserdampf mittels Cavity-Ringdown-Spektroskopie. Masterarbeit, Universität Heidelberg.

### 5.2. Bildquellen

05.06.2017, 11:30

<http://www.iup.uni-heidelberg.de/images/IUPLogo.GIF>

05.06.2017, 11:30

<http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/images/diagram13.gif>

05.06.2017, 11:40

[https://www.ntt-review.jp/archive/html/201404/images/fa7\\_fig02.jpg](https://www.ntt-review.jp/archive/html/201404/images/fa7_fig02.jpg)

07.06.2017, 15:45

<https://www.google.de/maps/@49.439809,8.7094054,15z>

## 6. Anhang

Im Folgenden eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse der Mühlbachbeprobung:

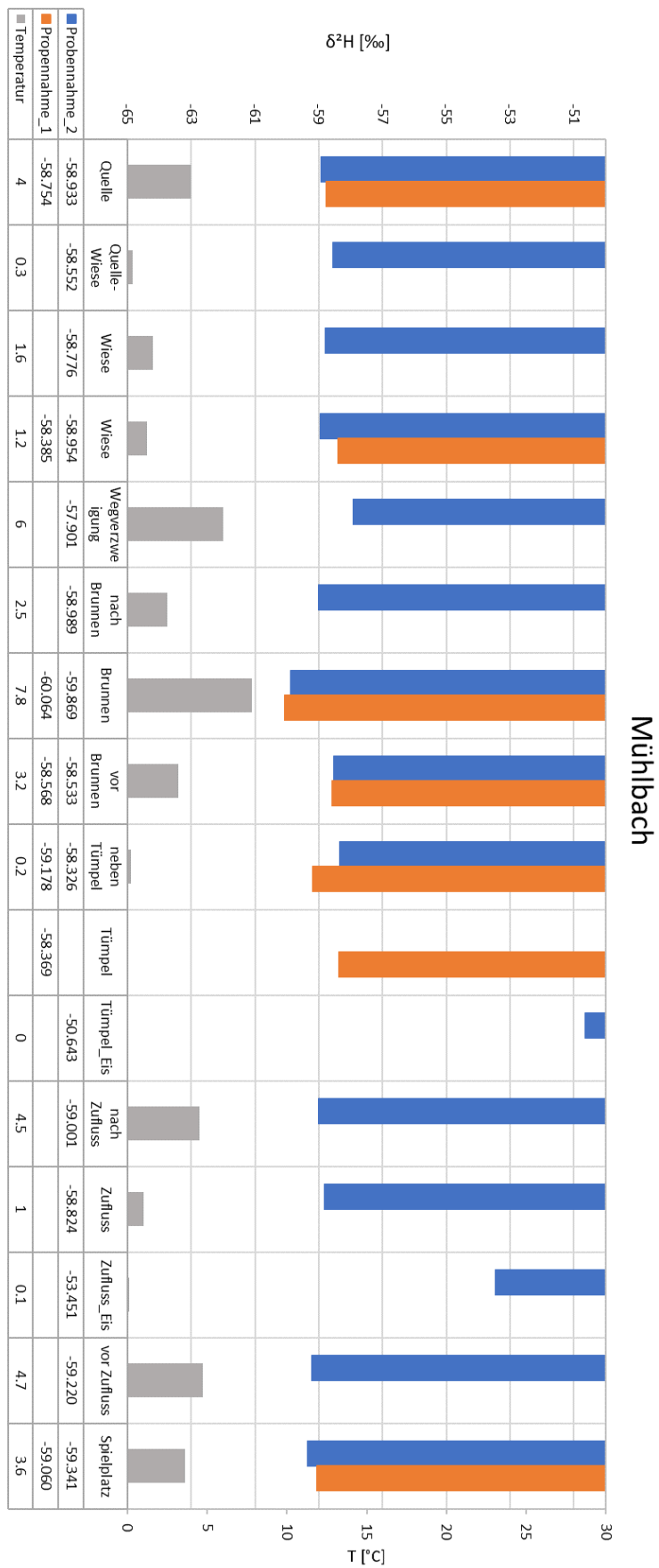


Abbildung 22:  $\delta^2\text{H}$ -Werte der ersten (orange) und zweiten (blau) Beprobung und Wassertemperatur (grau) der zweiten Beprobung des Mühlbachs

## 7. Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit unter der Beratung durch Dr. Martina Schmidt selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden, sowie dass ich Zitate kenntlich gemacht habe.

Ort, Datum, Unterschrift

---