

HYDROISOTOP gmbh
Laboratorium zur Bestimmung von Isotopen in Umwelt und Hydrologie



KMU-innovativ Verbundprojekt: Integrierte Wasser-Kohlenstoff-Nutzungs-Systeme: von der Forschung zur Anwendung – enable WCM - Teilprojekt 2

Schlussbericht

Auftraggeber: Bundesministerium für Bildung und Forschung
Zuwendungsempfänger: Hydroisotop GmbH
Woelkestr. 9
85301 Schweitenkirchen

Förderkennzeichen: 02WQ1204
Laufzeit des Vorhabens: 01.06.2011-31.05.2015

Projektleitung: Dr. Florian Eichinger
Projektbearbeitung: Dr. Stephan Huxol, Dr. G. Lorenz, Erich Binder
Techniker: Peter Maier, Josef Pichlmaier

30. November 2015

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WQ1204 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|-------|--|
| 1 | Aufgabenstellung7 |
| 2 | Voraussetzungen8 |
| 3 | Planung und Ablauf des Vorhabens8 |
| 4 | Wissenschaftlicher und technischer Stand9 |
| 4.1 | Grundlagen: Isotope und Isotopenfraktionierung9 |
| 4.2 | Isotopenanalysen der Bodenfeuchte zur Bestimmung der Grundwasserneubildungsrate10 |
| 4.3 | Kohlenstoff-13 als Tracer für die Aufnahme von CO ₂ durch Pflanzen11 |
| 5 | Zusammenarbeit mit anderen Stellen13 |
| 6 | Durchführung und erzielte Ergebnisse13 |
| 6.1 | Entwicklung In-Situ-Messsystem13 |
| 6.2 | Entwicklung der Messsonden17 |
| 6.3 | Test und Anwendung des Messsystems im Feld19 |
| 6.4 | Schwierigkeiten und Limitationen des In-Situ-Messsystems24 |
| 6.5 | Alternative Probenahmemöglichkeiten25 |
| 6.5.1 | Headspace-Flaschen25 |
| 6.5.2 | Aluminiumbeutel26 |
| 6.5.3 | Absorbermaterialien27 |
| 6.6 | Monitoring Versuchsfeld und Pflanzen30 |
| 6.6.1 | Grundwasser30 |
| 6.6.2 | Luft und Bodenluft37 |
| 6.6.3 | Kohlenstoffisotopie an Pflanzenteilen40 |
| 7 | Verwertbarkeit der Ergebnisse45 |
| 8 | Ergebnisse von dritter Seite46 |
| 9 | Veröffentlichung der Ergebnisse47 |

Tabellenverzeichnis

| | Seite |
|--|-------|
| Tabelle 1: Vergleich der mit der manuellen Sonde und der Sondierdraupe ermittelten Messwerte der Bodenwasserisotopie, gewonnen aus Bodenluft in 30 cm Tiefe (Probenahme 8. August 2013, Temperatur Bodenluft 22,4 °C)..... | 24 |
| Tabelle 2: Ergebnisse des hydrochemischen und istopenhydrologischen Monitorings des Grundwassers aus der GWM 1. | 32 |
| Tabelle 3: Ergebnisse des hydrochemischen und istopenhydrologischen Monitorings des Grundwassers aus der GWM 2. | 33 |
| Tabelle 4: Ergebnisse des hydrochemischen und istopenhydrologischen Monitorings des Grundwassers aus der GWM 4. | 34 |
| Tabelle 5: Ergebnisse des hydrochemischen und istopenhydrologischen Monitorings des Grundwassers aus der GWM 5 und GWM 6. | 35 |
| Tabelle 6: Mittelwerte und Standardabweichung der $\delta^{13}\text{C}$ -CO ₂ -Messungen in ‰-VPDB. ... | 39 |
| Tabelle 7: Probenahmedaten und jeweilig beprobte Feldfrucht sowie die Anzahl der genommenen Pflanzenproben. | 40 |
| Tabelle 8: Mittelwerte der Kohlenstoff-13-Analysen an Pflanzenteilen (Soja) aus der Probenahme im September 2013. | 41 |
| Tabelle 9: Mittelwerte der Kohlenstoff-13-Analysen an Pflanzenteilen (Gerste) aus der Probenahme im Juni 2014. | 42 |
| Tabelle 10: Mittelwerte der Kohlenstoff-13-Analysen an Pflanzenteilen (Senf) aus der Probenahme im November 2014. | 43 |

Abbildungsverzeichnis

| | Seite |
|---|-------|
| Abbildung 1: Jahrgang der Sauerstoff-18- und Deuteriumwerte im Niederschlag in Schweitenkirchen, gemittelt aus Monatswerten der Jahre 1999 – 2013. | 11 |
| Abbildung 2: Fraktionierungsschema von ¹³ C während der Infiltration und dem Gleichgewichtsaustausch des Kohlenstoffs zwischen CO ₂ , DIC und Calcit. ... | 13 |
| Abbildung 3: Schematischer Messaufbau des Messsystems mit zusätzlicher Pumpe und Einlass für trockene Luft (Molsieb). | 14 |
| Abbildung 4: Messaufbau im Labor, ohne Laserabsorptionsmassenspektrometer. | 15 |
| Abbildung 5: Sauerstoff-18-Werte und Wasserdampfgehalte in Abhängigkeit des Durchflusses bei sinkender (1) und steigender (2) Pumpleistung | 16 |
| Abbildung 6: Deuterium-Werte und Wasserdampfgehalte in Abhängigkeit des Durchflusses bei sinkender (1) und steigender (2) Pumpleistung | 16 |
| Abbildung 7: Manuelle Sonde mit eingeschobener Stahlführung, Schlagseite..... | 17 |
| Abbildung 8: Spitze mit eingeschobener Stahlführung..... | 17 |
| Abbildung 9: Manuelle Sonde, bereit zur Einbringung..... | 17 |
| Abbildung 10: Kopf der Sonde, Ableitung für Bodengas. | 18 |
| Abbildung 11: Sondenspitze, Temperaturfühler und Gaseinlass. | 18 |
| Abbildung 12: Spitze der Rammsonde, links: geschlossen. Rechts: Gaseinlass offen. | 18 |
| Abbildung 13: Skizze der Bohrspitze der Sonde für das Rammsondiergerät. Hinter der verschiebbaren Spitze ist der bewegliche Teil der Sonde gelagert. Im Fall einer Bodengasbeprobung wird der Mantel angehoben und legt den Probenahmeinlass frei. | 19 |
| Abbildung 14: Erster Feldeinsatz des In-Situ-Messsystems in Ampertshausen am 23.04.2013..... | 20 |
| Abbildung 15: Ergebnisse der Sauerstoff-18- und Deuterium-Messungen am Bodengas in Profil 3 bei Ampertshausen, unkorrigiert..... | 21 |
| Abbildung 16: Ergebnisse der Sauerstoff-18- und Deuterium-Messungen am Bodengas in Profil 4 bei Ampertshausen, unkorrigiert..... | 21 |
| Abbildung 17: Ergebnisse der Sauerstoff-18- und Deuterium Messungen am Bodengas in Breisach zusammen mit Vergleichsmessungen des Instituts für Hydrologie der Uni Freiburg | 22 |
| Abbildung 18: Bodengasentnahme mit der Sondierraupe und der manuellen Sonde in Ampertshausen am 08.08.2013. | 23 |
| Abbildung 19: Ergebnisse der Wiederholungsmessungen an einem mit Umgebungsluft gefüllten Aluminiumbeutel. | 27 |
| Abbildung 20: Ergebnisse der Isotopenanalysen der mit den fein perforierten Kunststoffkapseln im Labor gewonnenen Bodenwasserproben. | 29 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 21: Ergebnisse der Isotopenanalysen der mit den grob perforierten Kunststoffkapseln im Labor gewonnenen Bodenwasserproben. | 30 |
| Abbildung 22: Zeitliche Schwankungen im Hydrogenkarbonatgehalt und den Kohlenstoff-13-DIC-Werten der untersuchten Grundwassermessstellen..... | 31 |
| Abbildung 23: Zeitlicher Verlauf der Tritiumgehalte und der Sauerstoff-18-Werte der untersuchten Grundwassermessstellen..... | 36 |
| Abbildung 24: Ergebnisse der Kohlenstoffisotopieuntersuchungen am Luft-CO ₂ der Proben aus dem begasten Feld in Altenheim. | 38 |
| Abbildung 25: Kohlenstoff-13-Gehalte im CO ₂ der Bodenluft, genommen in verschiedenen Tiefen am Versuchsfeld in Altenheim..... | 39 |
| Abbildung 26: Kohlenstoff-13-Werte der Pflanzenproben aus der Probenahme September 2013..... | 41 |
| Abbildung 27: Kohlenstoff-13-Werte der Pflanzenproben aus der Probenahme Juni 2014. | 42 |
| Abbildung 28: Kohlenstoff-13-Werte der Pflanzenproben aus dem begasten Teil des Versuchsfeldes der Probenahme November 2014. | 43 |
| Abbildung 29: Kohlenstoff-13-Werte der Pflanzenproben aus dem unbegasten, vorderen Teil des Versuchsfeldes der Probenahme November 2014..... | 44 |
| Abbildung 30: Kohlenstoff-13-Werte der Pflanzenproben aus dem unbegasten, hinteren Teil des Versuchsfeldes der Probenahme November 2014..... | 44 |

1 Aufgabenstellung

Der Kohlenstoffkreislauf ist über die Vegetation eng mit dem Wasserhaushalt verknüpft. Diese gegenseitige Wechselwirkung zwischen Kohlenstoffkreislauf und Wasserhaushalt ist stark abhängig von den jeweiligen regionalen Randbedingungen wie dem Pflanzenstandort, dem Einzugsgebiet sowie vom Kohlenstoffangebot. So bewirkt zum Beispiel eine erhöhte Kohlenstoffdioxidkonzentration in der bodennahen Luftschicht nachweislich eine signifikante Reduzierung der Evaporation der Pflanzen bei einem gleichzeitig verstärkten Biomassezuwachs der Pflanzen. Die Grundwasserneubildung an einem solchen Standort wäre somit erhöht. Andererseits bewirkt organischer Kohlenstoff in der ungesättigten Bodenzone eine erhöhte Wasserhaltefähigkeit des Bodens und ermöglicht somit eine erhöhte Dürresistenz des Pflanzenstandortes. An einem solchen Standort würde also tendenziell die Grundwasserneubildung verringert.

Durch verschiedenste landwirtschaftliche Nutzungsarten wie Totalernte oder die Biomassenutzung zur Energiegewinnung wird erheblich in den Kohlenstoffkreislauf an einem Standort eingegriffen. Dabei sind die Veränderungen im Kohlenstoffkreislauf und insbesondere die Wechselwirkungen mit dem Wasserkreislauf nur hinreichend bekannt und werden zudem kaum berücksichtigt.

Im Projekt enableWCM sollten daher methodische und technische Messverfahren und Werkzeuge geschaffen werden, mit denen die Eingriffe in den Kohlenstoffkreislauf und damit den Wasserhaushalt überprüft und über einen längeren Zeitraum beobachtet werden können, um somit mögliche Konflikte und Potentiale der landwirtschaftlichen Nutzung mit dem strategischen Wasserressourcenmanagement frühzeitig zu erkennen und so eine nachhaltige Bewirtschaftung zu ermöglichen.

Zu diesem Zwecke sollte durch den Projektpartner **Fader Umwelttechnik** geeignete Versuchsfelder gefunden und mit geeigneten Installationen zum Grundwassermonitoring ausgestattet werden. Ebenso durch die Fader Umwelttechnik sollten die Versuchsfelder mit zusätzlichem Kohlenstoffdioxid begast werden. Durch regelmäßige Probenahmen der Umgebungsluft und der Pflanzen sollte der Effekt der Begasung an der Erdoberfläche überprüft werden. Der Projektpartner **Institut für Hydrologie** der Universität Freiburg sollte mittels Isotopenanalysen des Kohlenstoffdioxids in der ungesättigten Zone in verschiedenen Tiefen die Auswirkungen der Begasung im Boden nach verfolgen sowie ein geeignetes Rechenmodell erstellt werden, womit der Kohlenstoffhaushalt und die Wassernutzung vorhersagbar macht.

Das wesentliche Aufgabengebiet der **Hydroisotop GmbH** im Verbundprojekt enableWCM war in enger Zusammenarbeit mit den Projektpartnern die Entwicklung eines innovativen Messverfahrens zur In-Situ-Isotopenanalytik, mit welchem die Untersuchung und Überwachung der Grundwasserneubildung an landwirtschaftlich genutzten Standorten unmittelbar Vor-Ort durchgeführt werden kann.

Darüber hinaus sollte mit Hilfe der bestehenden Labortechnik und Expertenwissen die hydrochemische Charakterisierung und das Monitoring des Kohlenstoff- und Wasserhaushalts der Versuchsstandorte unterstützt werden.

Nach erfolgreich absolvierten Tests der In-Situ-Messtechnik sollten auf Basis der gewonnenen Daten regionale Modelle zur Evaluierung nachhaltiger Landnutzungsformen erstellt und mit den gemessenen Daten kalibriert werden. Abschließend sollten die entwickelten Methoden bekannt gemacht und die Anwendungskonzepte beworben werden.

2 Voraussetzungen

Die Hydroisotop GmbH verfügt über langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Anwendung von Isotopenmethoden im Bereich der Hydrologie und der Umweltanalytik. Auch in der Durchführung großflächiger Monitoringprogramme zur Untersuchung regionaler Wasserhaushalte unter Anwendung der Isotopenanalytik mit Abschätzungen der Grundwasserverweilzeiten (zum Beispiel INTEREG IIIA, Grenzüberschreitende Bewirtschaftung des Grundwassers im Raum Hegau – Schaffhausen) gehören zum Portfolio der Hydroisotop GmbH. Im Laufe des nun über 30 Jahre langen Bestehens hat die Hydroisotop GmbH immer wieder innovative Mess- und Analytikmethoden entwickelt (zum Beispiel $\delta^2\text{H}$ -CKW-Deuterium-Messung von VOCs mittels GC-IRMS), durch welche das Unternehmen das analytische Portfolio über das gewöhnliche Maß hinaus erweitert hat.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeitspakete der Hydroisotop GmbH umfasste zum einen die Entwicklung und anschließenden Anwendung eines In-Situ-Messverfahrens zur Onlineanalyse von Sauerstoff-18 und Deuterium am Bodengas zur Bestimmung der Grundwasserneubildung. Zum anderen sollte die Charakterisierung der Versuchsfelder sowie das anschließende Monitoring der Versuchsfelder durch hydrochemische und isotopephysikalische Analysen von lokalem Grundwasser, Luft- und Gasproben sowie Materialproben der Pflanzen unterstützt werden.

Zur Entwicklung des In-Situ-Messverfahrens wurde ein mobiles, auf Laserabsorption basierendes Massenspektrometer angeschafft. In der ersten Phase wurde im Labor der Hydroisotop GmbH das Massenspektrometer auf seine Funktionsweise überprüft und Erweiterungsmöglichkeiten ermittelt. Da das fest verbaute Einlasssystem des Massenspektrometers eine zu geringe Pumpleistung aufweist, konnte in längeren Zuleitungen kein advektiver Fluss der angesaugten Luft aufgebaut werden. Mit diesem System konnten keine Probenahmen über einen längeren Schlauch, wie im Feld nötig, vorgenommen werden. Darüber hinaus kam es durch den geringen Durchfluss im Zuleitungssystem zu Wechselwirkungen und Isotopenfraktionierung des Wasserdampfes und somit zu nicht repräsentativen Analyseergebnissen. Darum wurde eine Zubringerlinie vom Ort der Probenahme zum Massenspektrometer mit zusätzlicher Pumpe entwickelt, welche den Transport des Wasserdampfes aus der ungesättigten Bodenzone zum Massenspektrometer sicherstellt. In Laborversuchen wurde die Zubringerlinie getestet und optimiert. Nach Abschluss der Laborversuche wurde das In-Situ-Messverfahren an verschiedenen Stand-

orten im Feld, u.a. den drei vom Projektpartner Fader Umwelttechnik ausgesuchten Versuchsfeldern, getestet.

Für die Probenahmen des Wasserdampfes aus der ungesättigten Bodenzone im Feld wurden zwei Sonden entwickelt, mit welcher eine zerstörungssarme Probenahme im Feld durchgeführt werden kann. Während die Handsonde in Tiefen bis zu ca. 1,20 m eingebracht werden kann, kann die motorbetriebene Schlagsonde in deutlich größere Tiefen von mehreren Metern vordringen. An den Spitzen der Sonden sind jeweils spezielle Einlassvorrichtungen vorhanden, durch die der Wasserdampf aus der ungesättigten Bodenzone durch die entwickelte Zubringerlinie angesaugt und zum Massenspektrometer transportiert werden kann.

Mittels Temperaturmessung an der Spitze der Sonden kann dann von der im Feld ermittelten Deuterium- und Sauerstoff-18-Signatur des Wasserdampfes auf die Isotopensignatur des Bodenwassers rückgeschlossen werden. Durch Aufnahme des Isotopenprofils des Bodenwassers in einem Tiefenprofil kann dann auf das Fortschreiten der Niederschlagsversickerung und so letztendlich auf die Grundwasserneubildung an dem untersuchten Standort rückgeschlossen werden.

Zur Unterstützung bei der hydrochemischen und isotopenphysikalischen Charakterisierung und dem anschließenden Monitoring der Versuchsfelder wurden die durch die Projektpartner an den verschiedenen Standorten entnommenen Wasser-, Luft-, Gas- und Pflanzenproben im Labor der Hydroisotop GmbH analysiert. Die Grundwasserproben vom letztendlich ausgewählten Versuchsfeld Altenheim wurden auf Basis der hydrochemischen Zusammensetzung und der Isotopenhydrologie eingeordnet. Um die Verteilung des durch die Projektpartner in den bodennahen Atmosphäre ausgebrachten Kohlenstoffdioxids auf dem Versuchsfeld zu untersuchen, analysierte die Hydroisotop GmbH von den Projektpartnern in verschiedenen Höhen genommene Luftproben sowie das eingesetzte Kohlenstoffdioxid auf die Kohlenstoffisotopie. Die Wechselwirkung des eingebrachten Kohlenstoffdioxids auf die untersuchten Pflanzen und der Einbau in die Biomasse wurde mittels Isotopenanalysen am Kohlenstoff von verschiedenen Blattproben untersucht. Die Hydroisotop GmbH unterstützte die Projektpartner nicht nur mittels der Durchführung der Analysen sondern auch in der Interpretation der Daten.

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

4.1 Grundlagen: Isotope und Isotopenfraktionierung

Isotope sind Atome des gleichen chemischen Elements, besitzen aber eine unterschiedliche Neutronenzahl. So besteht zum Beispiel ein „herkömmliches“ Wasserstoffatom (^1H) aus einem positiv geladenen Proton (mit dem Atomgewicht ≈ 1 u) und einem negativ geladenen und deutlich leichterem Elektron (Atomgewicht $\approx 0,0005$ u). Folglich hat das Wasserstoffisotop ^1H ein Atomgewicht von etwa 1 u. Das viel seltener vorkommende Wasserstoffisotop Deuterium (^2H) enthält im Atomkern zusätzlich ein ungeladenes Neutron (Atomgewicht ebenfalls ≈ 1 u). Dementsprechend hat das Wasserstoffisotop Deuterium ein Atomgewicht von etwa 2 u.

Da die Isotope eines Elements meist sehr viel seltener sind als die „herkömmlichen“ Atome eines Elements, hat es sich etabliert, die jeweiligen Isotopenhäufigkeiten in Isotopenverhältnissen (R) anzugeben. Dabei wird die Anzahl des selteneren Isotops ins Verhältnis zu der Anzahl des häufigeren Isotops gesetzt, zum Beispiel im Fall des Wasserstoffs $^2\text{H}/^1\text{H}$. Um verschiedene Isotopenverhältnisse miteinander vergleichen zu können, werden gemessene Isotopenverhältnisse einer Probe relativ zu dem Verhältnis eines Standards (für Wasser in der Regel das „Vienna Standard Mean Ocean Water“ – VSMOW, für Kohlenstoff in der Regel „Vienna Pee Dee Belemite“ - VPDB) gesetzt und mit 1 subtrahiert. Daraus ergibt sich die sogenannte „ δ -Notation“, wobei diese, aufgrund der geringen Abweichungen und um handhabbare Werte zu erhalten, noch mit 1000 multipliziert und in ‰ angegeben wird:

$$\delta^yX = \left(\frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) * 1000 \quad (\text{‰})$$

Mit X = Element, y = Massenzahl des Isotops, R = Isotopenverhältnis.

Durch die gleiche Ladung verhält sich ein Isotop chemisch gleich wie die anderen Atome eines Elements, d.h. es geht die gleichen chemischen Verbindungen mit Atomen anderer Elemente ein. Durch das unterschiedliche Atomgewicht verhalten sich Isotope physikalisch leicht anders. Dies führt zum Beispiel bei Phasenänderungen (z.B. Verdunstung und Kondensation) zu einer Veränderung der Isotopenverhältnisse. So verdunsten z.B. aus einem Wasserkörper vorzugsweise die Wassermoleküle mit „leichten“ Isotopen, während sich die „schweren“ Moleküle in dem verbleibenden Wasserkörper anreichern. Diese Veränderungen der Isotopenverhältnisse bezeichnet man als „Isotopenfraktionierung“.

Generell und bei Wasser im Speziellen ist die Isotopenfraktionierung durch Temperatur gesteuert. In einem geschlossenen System bildet sich ein isotopisches Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase und der Dampfphase aus. Durch Kenntnis der Temperatur in einem System kann von der Isotopie der einen Phase auf die Isotopie der anderen Phase geschlossen werden (Majoube, M., 1971).

4.2 Isotopenanalysen der Bodenfeuchte zur Bestimmung der Grundwasserneubildungsrate

Aus dem in unseren Breiten vorherrschenden Jahresgang der Lufttemperatur resultiert, aufgrund der Isotopenfraktionierung bei der Entstehung der Niederschlag bringenden Wolken, ein Jahresgang der Isotopensignaturen im Niederschlag (Abbildung 1). So weist der Niederschlag in den kalten Wintermonaten deutlich negativere δ -Werte der Wasserisotope auf als in den wärmeren Sommermonaten.

Dieser Jahresgang der Niederschlagsisotopie überträgt sich durch die Versickerung der Niederschläge auf das Bodenwasser in der ungesättigten Zone. Demzufolge kann man durch die Analyse der stabilen Wasserisotopen im Bodenwasser der ungesättigten Zone die Versickerung der Jahresniederschläge nach verfolgen (z.B. Garvelmann et al., 2012). Durch die Erstellung eines

Tiefenprofils der Bodenwasserisotope kann so auf die Sickergeschwindigkeit des Niederschlags und zusammen mit der Bodenfeuchte auf die Grundwasserneubildung geschlossen werden.

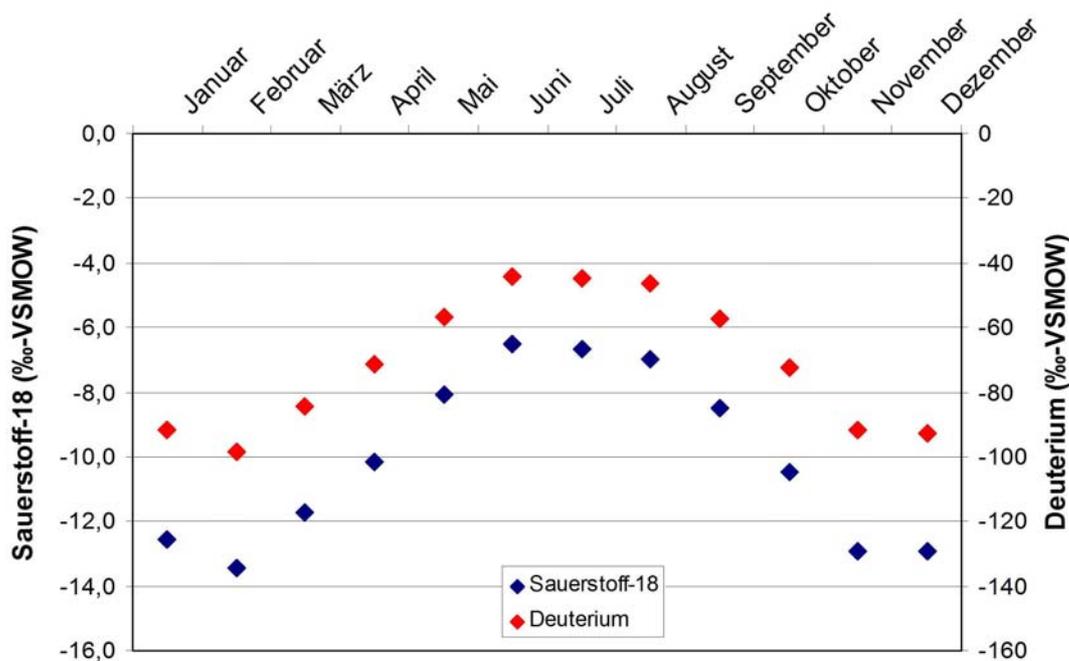


Abbildung 1: Jahresgang der Sauerstoff-18- und Deuteriumwerte im Niederschlag in Schweitenkirchen, gemittelt aus Monatswerten der Jahre 1999 – 2013.

Bisherige Studien zur Bestimmung der Isotopie der Bodenfeuchte basierten auf der Probenahme von Bodenmaterial, das im Labor aufbereitet und dort isotopisch analysiert wurde (Wassenaar et al., 2008). Ein Nachteil dieser Methode ist die destruktive Probenahme, das heißt, für die Beprobung muss eine ausreichend große Menge Boden aus den verschiedenen Bodenschichten gewonnen werden. Darüber hinaus ist das Verfahren durch die labortechnische Aufbereitung relativ Zeit- und Arbeitsaufwändig.

Mit der Entwicklung einer Messmethode zur In-Situ-Bestimmung der Wasserisotopie der Bodenfeuchte und der Rückrechnung auf die Bodenwasserisotopie sollte daher im vorliegenden Projekt ein einfacheres und schnelleres Verfahren gefunden werden, die Versickerung der Niederschläge in der ungesättigten Zone zu erfassen und hinsichtlich der Grundwasserneubildung auszuwerten.

4.3 Kohlenstoff-13 als Tracer für die Aufnahme von CO₂ durch Pflanzen

Kohlenstoff-13 ist gut als Tracer geeignet, um die Vorgänge im Kohlenstoffkreislauf nach zu verfolgen. So hat atmosphärisches CO₂ einen $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ -Wert von ca. -7‰_{VPDB} . Die Aufnahme

des CO₂ durch Pflanzen und der Einbau in die Biomasse mittels Photosynthese führt zu einer signifikanten Abreicherung des Kohlenstoff-13 zwischen 5 ‰ und 25 ‰ (Clark & Fritz, 1997). Die Höhe der Abreicherung hängt dabei mit dem prinzipiellen Photosynthesepfad zusammen (C3-, C4- und CAM-Pflanzen).

Die meisten Pflanzen, insbesondere in den gemäßigten Breiten, verarbeiten das CO₂ mit dem C3-Photosynthesetypus, welcher zu einer ¹³C-Abreicherung von etwa 22 ‰ führt. Die meisten C3-Pflanzen haben δ¹³C-Werte von -24 ‰_{VPDB} bis -34 ‰_{VPDB}, wobei das Mittel etwa bei -27 ‰_{VPDB} liegt (Vogel, 1993).

Wenn die Pflanzen absterben, wird die Biomasse in der Bodenzone durch aerobe Bakterien größtenteils in CO₂ umgewandelt. Dementsprechend haben Böden eine 10- bis 100-mal höhere CO₂-Konzentrationen als die Atmosphäre (Clark & Fritz, 1997). Generell hat das aus den Pflanzen entstandene CO₂ die gleiche Kohlenstoffisotopie wie die mikrobiell veratmeteten Pflanzen. Durch den großen Konzentrationsgradient kommt es jedoch zu einer diffusen Ausgasung des CO₂ und dabei zu einer signifikanten Anreicherung des verbleibenden Boden-CO₂. Aus diesem Grund hat das CO₂ im Bodengas unter C3-Pflanzen δ¹³C-CO₂-Werte um -23 ‰_{VPDB} (Clark & Fritz, 1997).

Wenn nun der Niederschlag durch den Boden infiltriert, wird das CO₂ des Bodengases im Wasser gelöst. Während der Gleichgewichtsfractionierung bei der Lösung von Bodengas-CO₂ im Boden- bzw. Grundwasser mit der Bildung von H₂CO₃ und der pH-Wert-abhängigen Dissoziation zu HCO₃⁻ und CO₃²⁻ (Abbildung 2), ergibt sich eine relativ breite Spanne an δ¹³C-Werten des im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoffes (DIC, HCO₃⁻ + CO₃²⁻ + CO₂). Dieser δ¹³C-DIC-Wert wird darüber hinaus noch bei langer Aufenthaltszeit im Untergrund durch den Isotopenaustausch durch Lösung von ursprünglich marinem Kohlenstoff mit δ¹³C-Werten um 0 ‰_{VPDB} beeinflusst.

In der enableWCM-Studie soll ein Feld mit CO₂ mit bekannter δ¹³C-Signatur begast werden. Durch die bekannte δ¹³C-Signatur des CO₂ und entsprechende Kontrollmessungen der bodennahen Luft im Versuchsfeld soll die Verteilung des zusätzlich zur Verfügung gestellten CO₂ überprüft werden können. Darüber hinaus sollen die Pflanzen ebenfalls auf die δ¹³C-Werte analysiert werden und somit der Einbau des zusätzlich zur Verfügung gestellten CO₂ in die Biomasse kontrolliert werden.

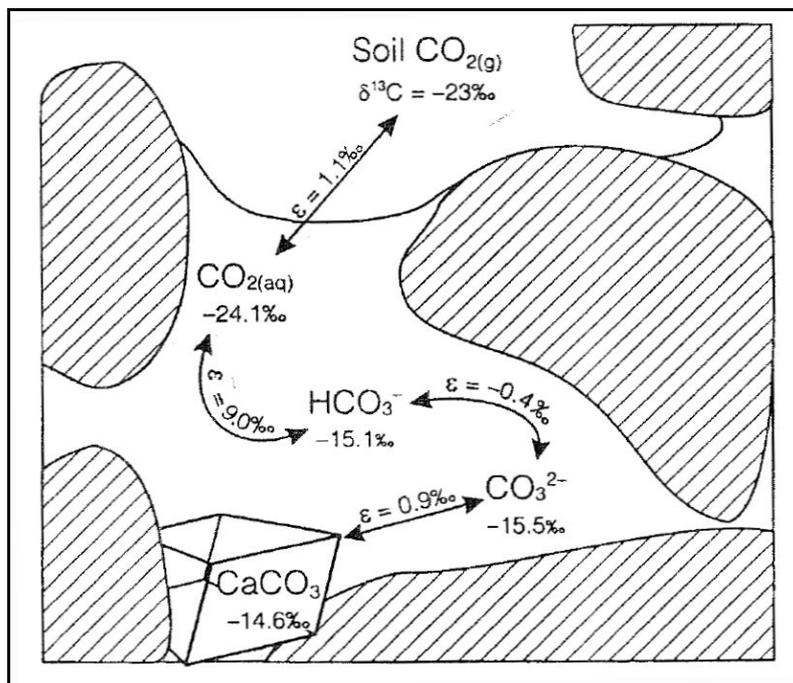


Abbildung 2: Fraktionierungsschema von ^{13}C während der Infiltration und dem Gleichgewichtsaustausch des Kohlenstoffs zwischen CO_2 , DIC und Calcit (berechnet bei 25°C , aus Clark & Fritz, 1997).

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Über die gesamte Projektlaufzeit bestand eine regelmäßige Zusammenarbeit mit den Projektpartnern des Instituts für Hydrologie der Universität Freiburg (Dr. Christoph Külls, Hannes Leistert und Jobin Joseph) und den Projektpartnern vom Ingenieurbüro Fader Umweltanalytik in Karlsruhe (Hansjörg Fader, Erika Janus und Philipp Ries). Neben regelmäßigen Besprechungen in persona und am Telefon fanden gemeinsame Probenahmen statt.

6 Durchführung und erzielte Ergebnisse

6.1 Entwicklung In-Situ-Messsystem

Im Herbst 2011 wurde zur isotopischen Vermessung von Wasser und Wasserdampf ein Laserabsorptionsmassenspektrometer (Picarro L2130-i) gekauft. Nach der Inbetriebnahme im Labor mit Installation der notwendigen Gasleitungen, Datenverarbeitung und Präparationslinie wurde für die Auswertung und Evaluierung der Isotopenmessungen im Austausch mit den Projektpart-

ner des Instituts für Hydrologie der Universität Freiburg eine Datenverarbeitung erstellt und ein Auswertetool programmiert.

In ersten Versuchsreihen wurde das Messverfahren für die isotopische Vermessung von Wasser durch das Durchführen verschiedener Messreihen mit unterschiedlichen Wasserproben und Standards verfeinert und optimiert. Für die Messung von Wasserproben konnte letztendlich eine standardisierte Messroutine erstellt und etabliert werden. Vergleichstests zu Qualitätsprüfung der Ergebnisse mit einem Isotope ratio mass spectrometer (IRMS) bestätigten die gute Güte der mit dem Laserabsorptionsmassenspektrometer gewonnenen Analyseergebnisse.

Die Laborversuche mit dem Laserabsorptionsmassenspektrometer zur isotopischen Vermessung von Wasserdampf ergaben, dass die interne Pumpe des Messgerätes nicht genug Leistung bringt, um im relativ langen Schlauch von der Sonde zum Messgerät einen advektiven Luftstrom aufrecht zu erhalten. Als Folge unterliegt der Wasserdampf während dem Transport Fraktionierungseffekten, was in starken Schwankungen der Isotopenwerte resultiert.

Um den Gasfluss in der Zuleitung zu erhöhen, wurde eine separate, steuerbare Pumpe vorgeschaltet, die ausschließlich für den Transport des Wasserdampfes, zum Beispiel aus der beprobten ungesättigten Zone, zum Laserabsorptionsmassenspektrometer dient (Abbildung 3). Die Pumpe des Spektrometers beprobt dann den Gasstrom direkt am Geräteinlass.

Um die Abhängigkeit der Isotopenmessungen am Wasserdampf vom absoluten Wasserdampfgehalt des zu analysierenden Gases zu eliminieren, wurde hinter die Pumpe ein weiterer regelbarer Einlass zur Beimischung von trockener Luft über ein Molsieb dem Messsystem hinzugefügt (Abbildung 3). So kann bei verschiedenen Probenahmebedingungen ein konstanter Wasserdampfgehalt eingestellt werden.

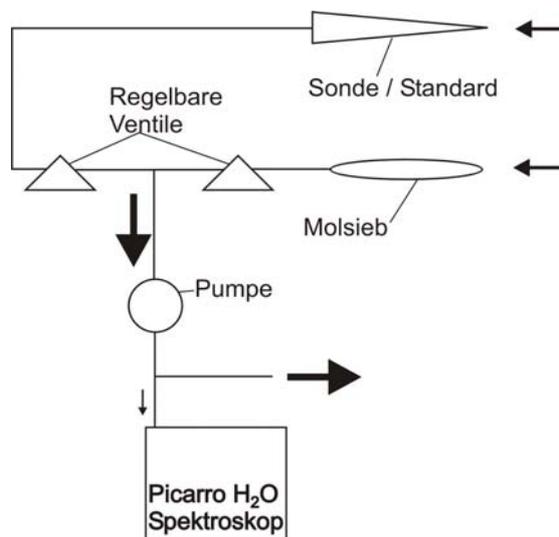


Abbildung 3: Schematischer Messaufbau des Messsystems mit zusätzlicher Pumpe und Einlass für trockene Luft (Molsieb).

Zur Durchführung der Laborexperimente wurde eine künstliche Bodensäule mit einer definierten Menge Wasser mit bekannter Isotopensignatur angefeuchtet und über die manuelle Sonde (siehe Kapitel 6.2) beprobt. Abbildung 4 zeigt den Messaufbau im Labor. In diesem Messaufbau wurde die Messprozedur hinsichtlich verschiedener Wassergehalte in der Bodenluft sowie zur Regelung der Durchflüsse im Labor erarbeitet und für die Feldanwendungen optimiert.

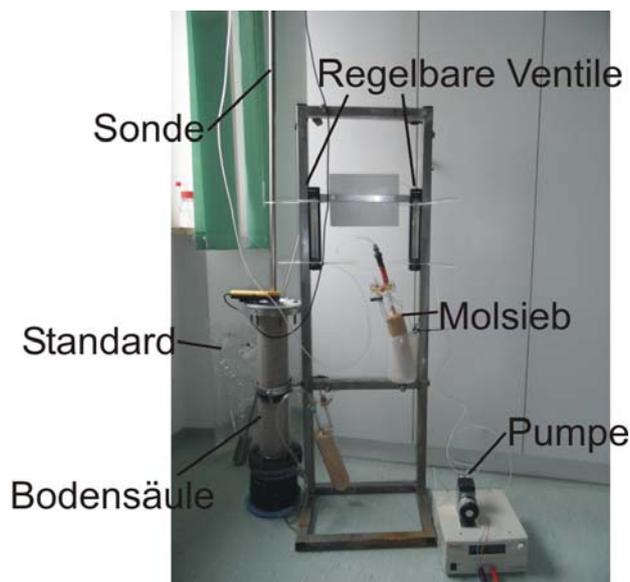


Abbildung 4: Messaufbau im Labor, ohne Laserabsorptionsmassenspektrometer.

Aus unterschiedlichen Korngrößen des zu beprobenden Bodens und partiellen Verstopfungen des Einlasses der Sonden resultieren unterschiedliche Durchflussraten von der Messsonde zum Laserabsorptionsmassenspektrometer. Um die Vulnerabilität des Messsystems gegen verschieden große Durchflüsse zu testen, wurde über die manuelle Sonde aus einer Säule mit feuchtem Sand die Bodenluft mit unterschiedlich starken Pumpraten beprobt und die Auswirkungen auf die Isotopenmessungen des Wasserdampfes im Laserabsorptionsmassenspektrometer untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass das System durchaus anfällig gegen unterschiedliche Durchflussraten ist (Abbildung 5 und Abbildung 6). Generell ist eine deutliche Abhängigkeit sowohl der Wasserdampfkonzentration in der entnommenen Bodenluft als auch der gemessenen Sauerstoff-18- und Deuterium-Werte zu erkennen. Interessanterweise unterscheiden sich die jeweiligen Werte auch in Abhängigkeit davon, ob bei stufenweise sinkenden (1) oder steigenden (2) Durchflussraten gemessen wurde. Diese Variabilität ist reproduzierbar und lässt sich nicht durch unterschiedliche Temperaturen, Feuchtegehalte des Sandes und der entnommenen Bodenluft erklären.

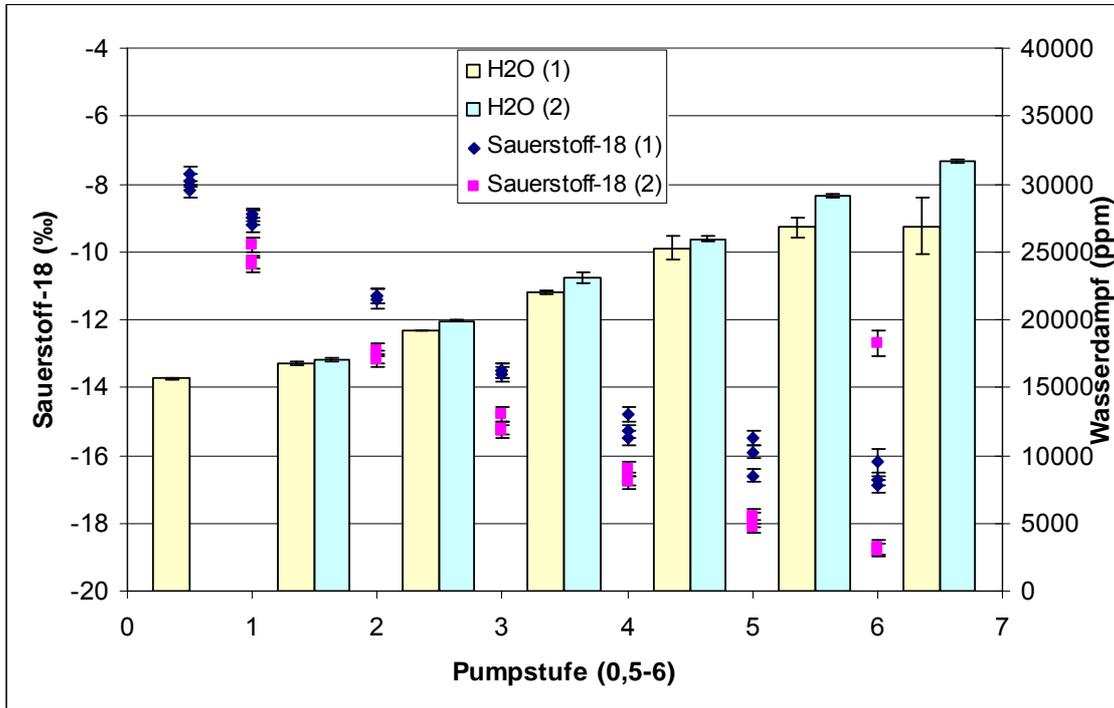


Abbildung 5: Sauerstoff-18-Werte und Wasserdampfgehalte in Abhängigkeit des Durchflusses bei sinkender (1) und steigender (2) Pumpleistung (Pumpstufe, arbiträre Einheit).

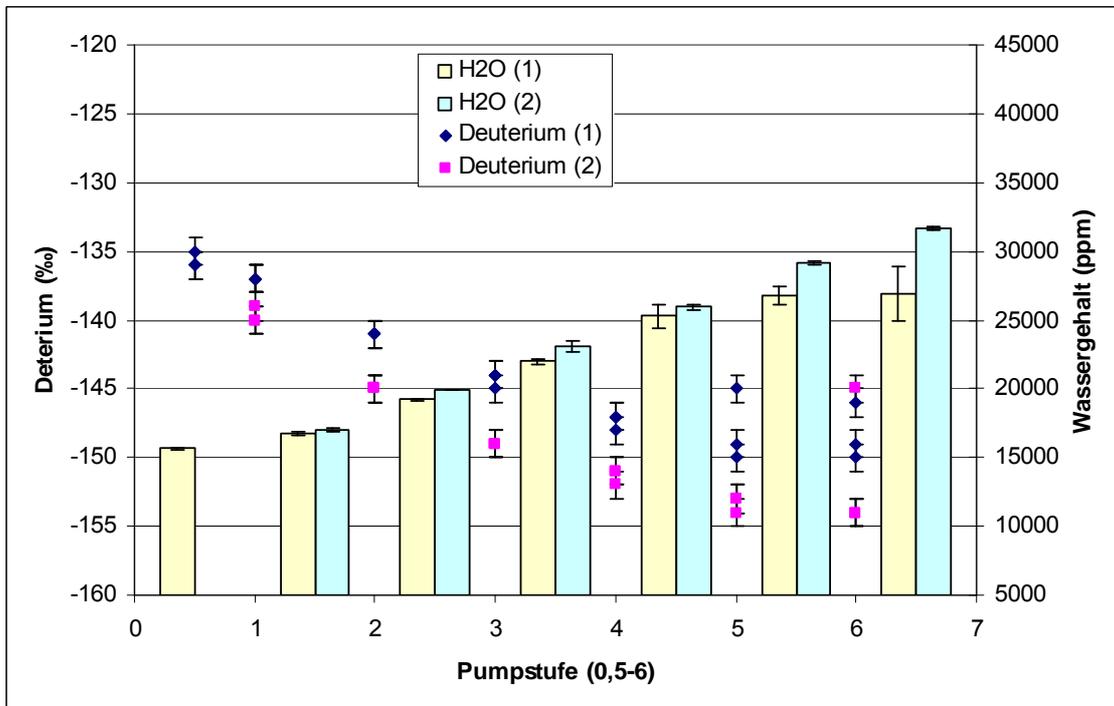


Abbildung 6: Deuterium-Werte und Wasserdampfgehalte in Abhängigkeit des Durchflusses bei sinkender (1) und steigender (2) Pumpleistung (Pumpstufe, arbiträre Einheit).

Es muss geschlossen werden, dass das System ausschließlich unter absolut gleichbleibenden Durchflussbedingungen betrieben werden kann.

6.2 Entwicklung der Messsonden

Vorab-Versuche mit Sondenprototypen hatten gezeigt, dass sie Sonden bei entsprechend schluffigen Böden anfällig für Verstopfungen der Luftleitungen sind. Entsprechend dieser Erfahrungen wurden zwei neue Sonden konzipiert und konstruiert, einmal für den manuellen Einsatz und einmal für den Einsatz mit dem Rammsondiergerät.

Die **manuelle Sonde** ist dreiteilig und besteht aus einem äußeren Stahlmantel, einer eingeschobenen Stahlführung und der eigentlichen Sonde, gefertigt aus PVC. Zur Einbringung der manuellen Sonde in den zu beprobenden Boden werden zunächst die beiden Stahlteile zusammensteckt und in den Boden eingebracht (siehe Abbildung 7, Abbildung 8 und Abbildung 9). Ist die gewünschte Messtiefe erreicht, wird die innere Stahlführung herausgezogen und stattdessen die eigentliche Sonde eingeführt (Abbildung 10), welche am Kopf der Sonde luftdicht abschließt. Zur Vermeidung von Kurzschlussmessungen von atmosphärischer Luft wird nun der Zwischenraum zwischen Stahlmantel und Sonde mit Stickstoff gespült. Das zu messende Bodengas kann nun über den sich an der Spitze der Sonde befindlichen Gaseinlass aus dem Boden extrahiert werden. Das ebenfalls an der Spitze der Sonde befindliche Thermometer gewährleistet, dass in jeder Tiefe die Temperatur ermittelt werden kann (Abbildung 11).

Bauartbedingt kann mit der manuellen Sonde Bodengas bis in eine Tiefe von ca. 1,20 m beprobt werden.



Abbildung 7: Manuelle Sonde mit eingeschobener Stahlführung, Schlagseite.



Abbildung 8: Spitze mit eingeschobener Stahlführung.



Abbildung 9: Manuelle Sonde, bereit zur Einbringung.



Abbildung 10: Kopf der Sonde, Ableitung für Bodengas.



Abbildung 11: Sondenspitze, Temperaturfühler und Gaseinlass.

Die **Sonde für das Rammsondiergerät** besteht aus einer modifizierten Bohrspitze mit Gaseinlass und weiterem, jeweils aufschraubbarem Bohrgestänge von ca. 2 m Länge, über welches die Bohrspitze bei Bedarf mehrere Meter in die ungesättigte Bodenzone zur Beprobung von Bodengas eingebracht werden kann.

Die für die Probenahme von Bodengas modifizierte Bohrspitze setzt sich aus einem äußerem Mantel und einer inneren Führung für den Probenahmeschlauch aus Teflon zusammen. Nach dem Einbringen der Sonde in die gewünschte Messtiefe wird zur Bodengasbeprobung der Mantel ein Stück zurückgezogen und legt so den Gaseinlass der Sonde direkt hinter der Bohrspitze frei (Abbildung 12 und Abbildung 13). Über den Teflonschlauch kann nun eine Probe des Bodengases genommen werden. Nach der Beprobung wird der Mantel wieder schützend über den Gaseinlass geschoben und die nächste Messtiefe kann avisiert werden.



Abbildung 12: Spitze der Rammsonde, links: geschlossen. Rechts: Gaseinlass offen.

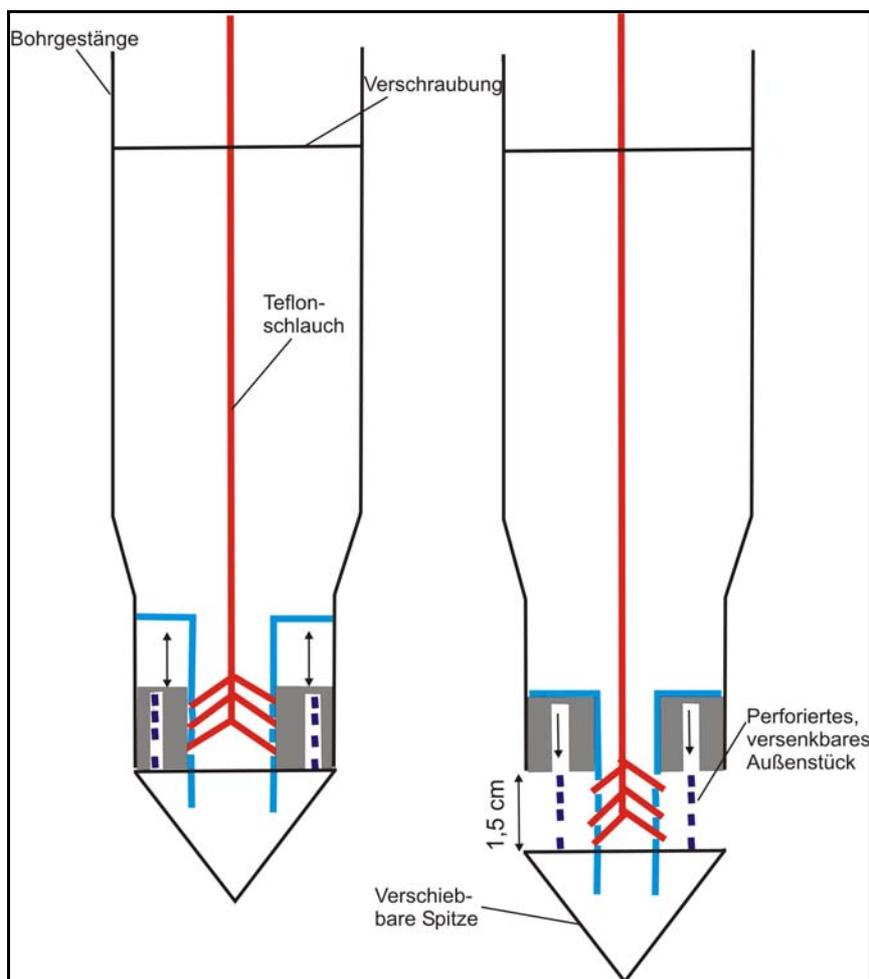


Abbildung 13: Skizze der Bohrspitze der Sonde für das Rammsondiergerät. Hinter der verschiebbaren Spitze ist der bewegliche Teil der Sonde gelagert. Im Fall einer Bodengasbeprobung wird der Mantel angehoben und legt den Probenahmeeinlass frei.

6.3 Test und Anwendung des Messsystems im Feld

Das In-Situ-Messsystem zur Onlinemessung der Isotopie des Bodenwassers wurde an verschiedenen Standorten getestet. Dabei lag zu Beginn der Schwerpunkt der Tests in der Erprobung der Feldtauglichkeit des Systems, insbesondere der Energieversorgung mit mobilen Stromgeneratoren. Aufgrund der besseren Handhabbarkeit wurde das In-Situ-Messsystem in diesen ersten Tests vorwiegend mit der manuellen Sonde betrieben. Nach ersten Tests in der Umgebung des Firmenstandortes der Hydroisotop wurden auch die Versuchsfelder Neuried-Altenheim, Rheinau und Breisach mit dem In-Situ-Messsystem beprobt.

Die erste Messkampagne wurde bei Ampertshausen in der Umgebung von Schweitenkirchen durchgeführt. Der Messstandort befindet sich an einem Hang. Der beprobte Untergrund war ein

sandiger Boden, welcher unregelmäßig von Toneinlagen durchsetzt ist. Bedeckt wurde der Boden von einer dünnen Humusauflage. Je nach Beschaffenheit des Untergrundes konnte die manuelle Sonde bis in Tiefen von 90 cm eingebracht werden.



Abbildung 14: Erster Feldeinsatz des In-Situ-Messsystems in Ampertshausen am 23.04.2013.

In Abbildung 15 und Abbildung 16 sind die Messergebnisse der Sauerstoff-18- und Deuteriumgehalte im Wasserdampf des Bodengases von zwei Profilen aus den Messungen in Ampertshausen gegen die Tiefe aufgetragen.

In allen Profilen sieht man deutlich die Abnahme der Isotopenwerte in den oberen 40-60 cm. Diese Abnahme ist zum einen durch Verdunstung aus den obersten Bodenschichten (Garvelmann et al., 2012; Barnes & Allison, 1988) verursacht. Zum anderen bildet diese Abnahme aber auch die Migration der im Winter gefallenen Niederschläge, welche sich durch eine stärker negative Isotopensignatur auszeichnen, durch die Bodensäule ab (Garvelmann et al., 2012).

Die Abbildung 16 zeigt die Sauerstoff-18- und Deuterium-Werte des Profils 4 bis in eine Tiefe von 90 cm. Nach der deutlichen Abnahme der Isotopenwerte in den oberen Bodenschichten ist tendenziell ab einer Tiefe von ca. 60 cm wieder eine Zunahme der Isotopenwerte zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass ab dieser Tiefe das Bodenwasser aus Niederschlägen mit einer weniger negativen Isotopensignatur stammt.

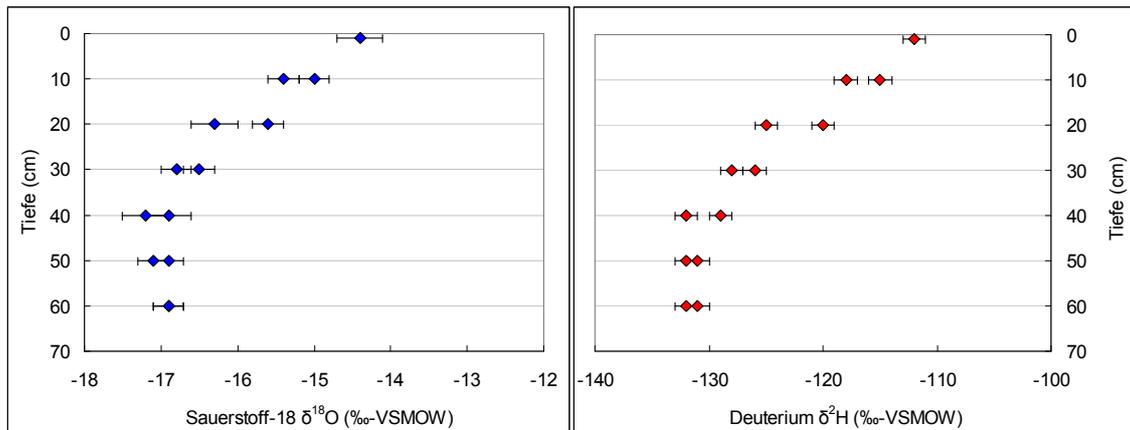


Abbildung 15: Ergebnisse der Sauerstoff-18- und Deuterium-Messungen am Bodengas in Profil 3 bei Ampertshausen, unkorrigiert.

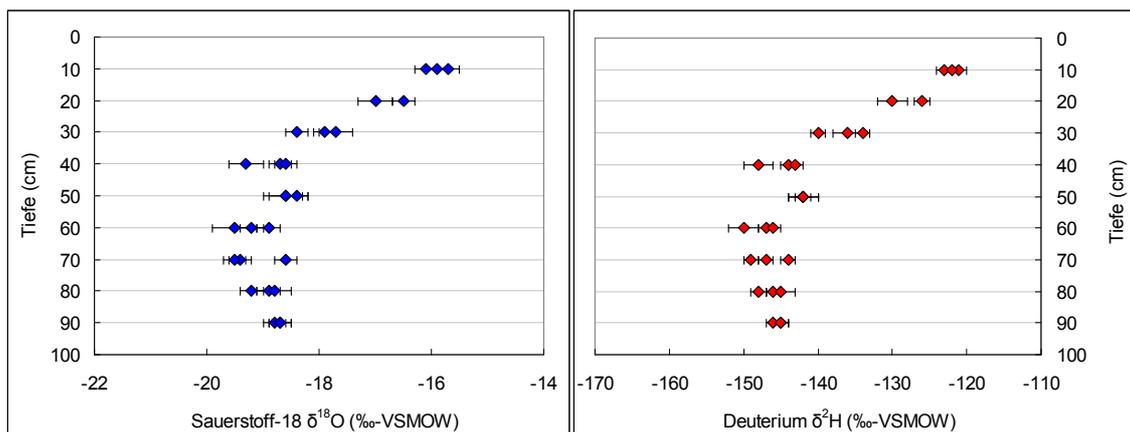


Abbildung 16: Ergebnisse der Sauerstoff-18- und Deuterium-Messungen am Bodengas in Profil 4 bei Ampertshausen, unkorrigiert.

In Schweitenkirchen fielen im Winter 2012/2013 die Niederschläge mit der negativsten Isotopensignatur im Dezember 2012 und Februar 2013. Unter der Annahme, dass diese Niederschläge den negativsten Isotopenwerten des Wasserdampfes in den Tiefen um 60 cm zuzuordnen sind, würde das für die Versickerung des Niederschlagswassers eine Rate von etwa 60 cm in 2 bis 4 Monaten bedeuten. Diese Versickerungsgeschwindigkeit erscheint recht schnell, ist aber für den beprobten sandigen Untergrund durchaus plausibel.

Nach den ersten erfolgreichen Feldversuchen im Umkreis der Hydroisotop GmbH offenbarten die darauf folgenden Probenahme an den Versuchsfeldern des enableWCM-Projektes erste Einschränkungen des In-Situ-Messsystems. So konnte an dem Versuchsfeld in Neuried-Altenheim kein Bodengas beprobt werden, da sich der dortige Boden als zu feinkörnig erwies, so dass kein

genügend hoher Durchfluss von der Sonde zum Laserabsorptionsmassenspektrometer aufgebaut werden konnte. Auch das Einpressen von trockener Luft zur Erhöhung der Wegsamkeiten im Boden war hier nicht erfolgreich. In Rheinau dagegen erwies sich der Boden als zu feucht, so dass schon nach einigen Zentimetern Tiefe über die zwischengeschaltete Pumpe flüssiges Wasser in die Sonde eingebracht wurde, wodurch die Isotopenmessung des Wasserdampfes signifikant überdeckt wurde.

Einzig in Breisach konnte mit dem In-Situ-Messsystem Probenahmen des Bodengases mit anschließender Isotopenanalyse des Wasserdampfes stattfinden. Parallel wurden dabei durch die Projektpartner vom Institut für Hydrologie der Universität Freiburg (IHF) Bodenproben genommen und auf die herkömmliche Methode hin auf die Isotopie des Bodenwassers untersucht, um die Ergebnisse der beiden Methoden vergleichen zu können.

Abbildung 17 zeigt die Sauerstoff-18- bzw. Deuteriumwerte, welche im Bodenwasser des enableWCM-Testfeldes in Breisach ebenfalls mit der manuellen Sonde ermittelt wurden. Im Gegensatz zu den Messungen in Ampertshausen wurden diese Messungen durch anschließende Messungen eines Standards (Sandsäule mit Wasser bekannter Isotopensignatur) kalibriert und auf die Isotopenwerte des Bodenwassers zurückgerechnet. Das Tiefenprofil konnte nur bis eine Tiefe von 40 cm gemessen werden, in tieferen Bodenschichten war der Boden zu feinkörnig und konsolidiert, so dass nicht genügend Bodengas beprobt werden konnte.

Der direkte Vergleich der mit dem In-Situ-Messsystem ermittelten Isotopenwerten mit den aus den Bodenproben des IHF gewonnen Isotopenwerten aus den oberen 40 cm zeigt, dass die Ergebnisse der Sauerstoff-18-Messungen (Abbildung 17, links) aus den beiden Methoden prinzipiell vergleichbar sind. Die Isotopenwerte des Sauerstoffs des Bodenwassers nehmen bei beiden Methoden mit der Tiefe zu. Allerdings liegen die Messergebnisse des In-Situ-Messsystems jeweils um etwas mehr als 1 ‰ über den Werten des IHF. Dieser Unterschied scheint in den deutlich unterschiedlichen Methoden der Probenahme und Kalibration begründet.

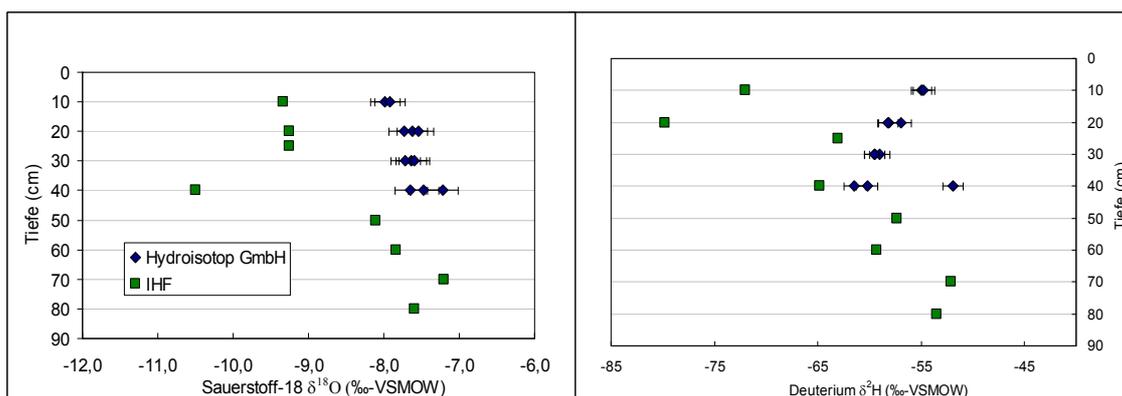


Abbildung 17: Ergebnisse der Sauerstoff-18- und Deuterium Messungen am Bodengas in Breisach zusammen mit Vergleichsmessungen des Instituts für Hydrologie der Uni Freiburg.

Ganz anders verhält es sich bei dem Vergleich der Deuteriummessungen. Während die Werte aus den Messungen des IHF dem Trend der Sauerstoff-18-Werte folgen und ebenfalls mit der Tiefe zunehmen, zeigen die direkt gemessenen Deuteriumwerte einen gegenläufigen Trend. Dies erscheint angesichts des Verlaufs der Sauerstoff-18-Werte unrealistisch. Warum die durch die direkte Messung gemessenen Deuteriumresultate dieses Verhalten zeigen, konnte nicht geklärt werden.

In weiteren Feldversuchen im Umfeld des Firmensitzes der Hydroisotop GmbH wurde der Einsatz der manuellen Sonde und der Sondierraupe getestet und die gewonnenen Ergebnisse der Isotopenanalysen miteinander verglichen (siehe Abbildung 18).

Während die Analyse des mit der manuellen Sonde gewonnenen Bodengases glaubwürdige Resultate lieferte, waren die Ergebnisse der Bodengasproben, welche durch die Sondierraupe gewonnen wurden, wenig überzeugend. Eine beispielhafte Gegenüberstellung der Werte von Bodengas, genommen in einer Tiefe von 30 cm, ist in Tabelle 1 aufgeführt. Hier sind deutlich die signifikanten Ergebnisunterschiede durch die unterschiedlichen Probenahmetechniken zu erkennen.



Abbildung 18: Bodengasentnahme mit der Sondierraupe und der manuellen Sonde in Ampertshausen am 08.08.2013.

Tabelle 1: Vergleich der mit der manuellen Sonde und der Sondierraupe ermittelten Messwerte der Bodenwasserisotopie, gewonnen aus Bodenluft in 30 cm Tiefe (Probenahme 8. August 2013, Temperatur Bodenluft 22,4 °C).

| | Manuelle Sonde | | Sondierraupe | |
|-----------------------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|
| | Mittelwert (n=3) | Standard-abweichung | Mittelwert (n=3) | Standard-abweichung |
| H₂O (ppm) | 31760 | 215 | 25880 | 3388 |
| Deuterium (‰) | -8,10 | 0,21 | -6,50 | 0,15 |
| Sauerstoff-18 (‰) | -60,9 | 2,1 | -45,9 | 2,3 |

Die deutlich geringeren Wasserdampfgehalte im Bodengas, welches mit der Sondierraupe genommen wurde, lassen darauf schließen, dass hier, obwohl die Sonde an der Erdoberfläche mit Ton abgedichtet wurde, Luft von der Erdoberfläche mitbeprobte wurde. Die Beobachtung einer starken Veränderung der Isotopenwerte während eines einsetzenden Niederschlags bestätigte den Verdacht. Es wird vermutet, dass durch die starken Erschütterungen beim Einbringen der Sonde im Boden um die Sonde herum Wegsamkeiten entstehen. Durch die für den Transport des Bodengases benötigten hohen Durchflussraten entstehen dann Kurzschlüsse im Umkreis der Sonde. Durch diese Kurzschlüsse wird dann Luft von der Erdoberfläche mitbeprobte.

Darüber hinaus stellten sich bald Schwierigkeiten der Bodenluftentnahme mit der Sondierraupe dar, da der Einlass schon nach einzelnen Messungen durch das Bodenmaterial verstopft wurde. Auch das Einpressen künstlicher Luft brachte keine Abhilfe.

6.4 Schwierigkeiten und Limitationen des In-Situ-Messsystems

Die Labortests und die Feldversuche mit dem In-Situ-Messsystem haben gezeigt, dass das Messsystem prinzipiell einsatzfähig ist und plausible Ergebnisse der Isotopie des Bodenwassers liefern kann. Dennoch zeigten sich auch Schwierigkeiten bzw. bestimmte Bodencharakteristika, welche die Leistungsfähigkeit des Messsystems limitieren und somit gegen eine breite Anwendung des In-Situ-Messsystems sprechen:

- Zu hoher Wassergehalt: Ist der Wassergehalt des beprobten Bodens zu hoch, wird durch die relativ starke, aber benötigte Saugleistung der zwischengeschalteten Pumpe flüssiges Wasser in die Sonde eingebracht. Die Isotopie dieses im Schlauch befindlichen Wassers überlagert dann die Isotopensignatur des beprobten Wasserdampfes.
- Kondensation von Bodengas im Schlauch: Unter bestimmten Witterungsbedingungen kann es zu Kondensation des Bodengases im Schlauch der Sonde kommen. Wie im

- obigen Fall überlagert und stört dieses Wasser dann die Isotopenmessungen des Wasserdampfes aus dem Boden.
- Zu feinkörniger Boden: Zu feinkörnige und stark konsolidierte Böden (hohe Schluff- und Tongehalte) verhindern, dass genügend Bodengas aus dem Boden in das System aufgenommen werden kann. Als Folge des dann zu geringen Durchflusses im Schlauch fraktionieren die Wasserisotope und die Aufnahme eines Bodenprofils wird verhindert.
 - Verstopfen des Sondeneinlasses: Sowohl bei der manuellen Sonde als auch bei der Sondierdraupe verstopft regelmäßig der Sondeneinlass, wahrscheinlich bedingt durch die benötigten hohen Durchflussraten von der Sonde zum Laserabsorptionsmassenspektrometer, insbesondere bei feinkörnigem Boden. Auch das Einpressen von trockener Luft bringt hier keine Abhilfe.
 - Beibehaltung konstanter Bedingungen im Feld: Das Laserabsorptionsmassenspektrometer reagiert auf Temperaturschwankungen in der Umgebung und Durchflussschwankungen im Zuleitungssystem. Daher müssen diese Parameter möglichst konstant gehalten werden oder aber ständig über fortwährend stattfindende Kontrollmessungen korrigiert werden. Beide Maßnahmen sind äußerst aufwändig und zeitraubend.
 - Mitbeprobung von Umgebungsluft: Insbesondere bei der Rammsonde wird der Boden sehr stark erschüttert, so dass sich um die Sonde herum Wegsamkeiten aufbauen. Durch diese Wegsamkeiten ergeben durch die hohen benötigten Luftströme dann Kurzschlüsse zwischen dem Sondeneinlass und der Atmosphäre; die Umgebungsluft wird mitbeprobt.
 - Hoher logistische Aufwand: Durch den erhöhten Strombedarf des In-Situ-Messsystems muss bei der Anwendung im Feld immer ein Stromgenerator mitbetrieben werden. Zusätzlich benötigt das Laserabsorptionsmassenspektrometer, je nach Witterungsbedingungen, 1-3 Stunden bevor es die richtige Betriebstemperatur und Vakuum erreicht hat.

Angesichts der beobachteten Schwierigkeiten und Limitationen wurde das Messprinzip verändert. Die Bestrebungen gehen dahin, dass die Proben des Bodengases im Feld genommen werden und die isotopeanalytische Messung des Wasserdampfes im Labor stattfinden. Die Vorteile von bestehender Energieversorgung und konstanten Messbedingungen liegen auf der Hand. Benötigt wird für dieses neue Konzept eine einfachere und weniger aufwendigere Methode zur Beprobung des Wasserdampfes im Feld und geeignete Probenahmegefäße.

6.5 Alternative Probenahmemöglichkeiten

6.5.1 Headspace-Flaschen

Als erstes Probenahmegefäß wurden sowohl unbehandelte als auch vorher ausgeheizte und Stickstoff gespülte 100 ml-Headspace-Flaschen erprobt. Die Headspace-Flaschen sind mit einem Septum verschlossen. Die Probenahme erfolgt im Feld über die manuelle Sonde in verschiedenen Tiefen. Mittels einer manuellen Saugpumpe wurden jeweils etwa 2 L Bodengas entnommen. Das Bodengas wurde mittels Nadeln in der Septum-Kappe durch die Headspace-

Flasche geleitet, so dass das Volumen der Flasche etwa 20-mal ersetzt wurde. Trotzdem liegt das so dem Boden entnommene Bodengasvolumen weit unter den für das oben beschriebene Messsystem benötigten Entnahmemengen.

Im Labor wurde, nach Zugabe einer kleinen Menge Stickstoff zum Druckausgleich, der in die Headspace-Flaschen abgefüllte Wasserdampf mittels einer Spritze manuell in das Laserabsorptionsmassenspektrometer eingegeben und auf die Wasserdampfisotopie hin untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl aus den unbehandelten als auch aus den vorher ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten Headspace-Flaschen nicht genügend Wasserdampf für eine Isotopenanalyse entnommen werden konnte. So zeigte das Massenspektrometer bei den durch dieses Verfahren gewonnenen Bodengasproben Wasserdampfgehalte zwischen 6.000 ppm und 8.000 ppm an. Für eine zuverlässige Isotopenanalyse benötigt das Laserabsorptionsmassenspektrometer jedoch Wassergehalte von mindesten 18.000 ppm, besser sind Wassergehalte über 20.000 ppm.

Es wird vermutet, dass der Wasserdampf zu einem Großteil am Glas der Flaschen sorbiert und so nicht für eine Messung zur Verfügung steht. Um dieses an der Innenwand der Glasflaschen sorbierte Wasser zu mobilisieren, wurden einige der mit Bodengas gefüllten Flaschen vor der Entnahme zur Isotopenanalyse mit einem Heizfön aufgeheizt. Aber auch das Gas aus den so behandelten Flaschen zeigte im Laserabsorptionsmassenspektrometer keine signifikant höheren Wasserdampfgehalte.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen wird von einer Probenahme des Bodengases mit Headspace-Flaschen abgesehen.

6.5.2 Aluminiumbeutel

Neben den Headspace-Flaschen wurden Aluminiumbeutel für die Beprobung von Umgebungs- und Bodenluft getestet. Die Aluminiumbeutel wurden zur Vorbereitung der Probenahme verschweißt und mit einem Silikonverschluss versehen.

Die Probenahme von Umgebungs- und Bodenluft in Aluminiumbeutel erfolgte manuell mittels einer Kolbenspritze (50 ml) aus der Bodensonde bzw. aus der Umgebungsluft. Die Probe wurde aus der Kolbenspritzen mittels einer Kanüle über den Silikonverschluss in den Aluminiumbeutel eingebracht. Die Aluminiumbeutel wurden auf diese Art und Weise mit ca. 300 ml Luft gefüllt. Im Labor sollte dann die so beprobte Luft mittels der Spritze wieder über den Silikonverschluss aus dem Beutel entnommen und direkt in das Laserabsorptionsmassenspektrometer eingebracht werden.

Bei der isotopischen Messung des Wasserdampfes aus den Aluminiumbeuteln zeigten Wiederholungsmessungen zum Teil durchaus repräsentative und reproduzierbare Ergebnisse (Abbildung 19).

Aufgrund der reproduzierbaren Ergebnisse erscheint die Messung aus Aluminiumbeuteln prinzipiell möglich. So ergeben sich für die Isotopenmessungen Messgenauigkeiten von $\pm 0,3 \%$ für Sauerstoff-18 und von $\pm 1,0 \%$ für Deuterium.

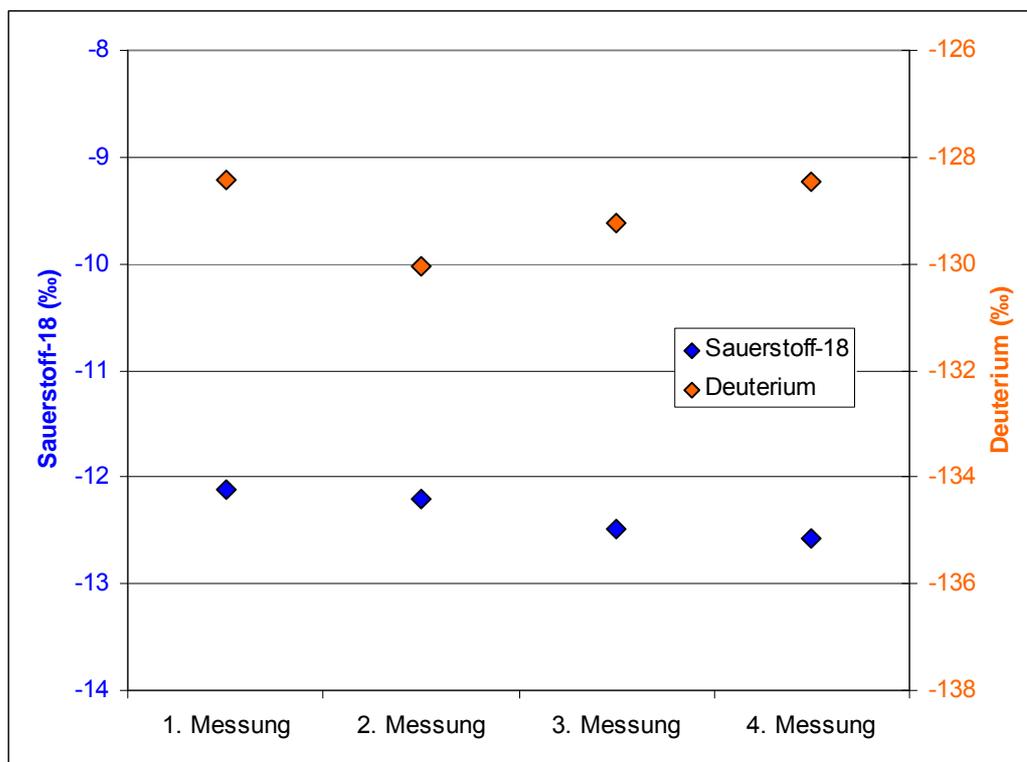


Abbildung 19: Ergebnisse der Wiederholungsmessungen an einem mit Umgebungsluft gefüllten Aluminiumbeutel.

Als Problematisch erwies sich aber die praktische Handhabung mit den Aluminiumbeuteln bei der Probenahme und weiteren Messungen im Labor. So schlossen einige der Silikonverschlüsse auf den Aluminiumbeuteln nach der wiederholten Benutzung nicht mehr vollständig. Darüber hinaus wurden einige Aluminiumbeutel schon während der Probenahme, andere im Labor vollständig von der Kanüle durchstoßen und somit unbrauchbar.

Insbesondere um der vollständigen Durchstoßung des Aluminiumbeutels bei der Probenahme im Feld und bei der Injektion in das Spektrometer im Labor entgegenzuwirken, wurden verschiedene Einlagen aus Kunststoff ausprobiert. Ein Nachteil dieser Einlagen ist aber die vorheilige Öffnung des Aluminiumbeutels und damit das Einbringen von Fremdluft.

Insgesamt muss geschlossen werden, dass die Beprobung von Umgebungs- und Bodenluft mit Aluminiumbeuteln mit einigen Fehlerquellen behaftet und wenig praktikabel ist.

6.5.3 Absorbermaterialien

Aus den negativen Erfahrungen bei der aktiven Probenahme mittels der Headspace-Flaschen und den Aluminiumbeuteln wurden verschiedene Möglichkeiten einer passiven Probenahme des

Wasserdampfes im Bodengas erprobt. Als Wasser aus Wasserdampf sammelnde Substrate wurden Silikagel und Kupfersulfat in verschiedenen Probenahmebehältnissen getestet.

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus mehreren Laborversuchen erläutert. In den Versuchen wurden verschiedene Gefäße und Substratvolumina getestet. Dazu wurden jeweils mehrere der Testgefäße in ein mit feuchtem Sand (4 L Sand, 10 vol% Feuchte, homogen durchmischt) gefülltes, verdunstungssicheres Gefäß eingebracht und dort für unterschiedlich lange Zeitperioden (zwischen 24 und 72 Stunden) belassen. Vor jedem erneutem Test wurde der Sand min. 24 Stunden bei 105 °C getrocknet. Die Isotopensignatur des zur Anfeuchtung des Sandes verwendeten Wassers ist bekannt und wurde durch weitere Messungen bestätigt.

Nach der Entnahme aus dem Sand wurde das von den Substraten aufgenommene Wasser durch thermische Extraktion vollständig entzogen und in flüssiger Form in das Laserabsorptionsmassenspektrometer eingebracht.

Folgende Gebinde wurden erprobt:

- Headspace-Flaschen, 20 ml, mit Glasfilter im Deckel, gefüllt mit ca. 5 g Kupfersulfat.
- Kunststoff-Kapseln, 50 ml, fein perforiert, gefüllt mit ca. 20 g getrocknetem Silikagel
- Kunststoff-Kapseln, 20 ml, fein perforiert, gefüllt mit ca. 12 g getrocknetem Silikagel
- Kunststoff-Kapseln, 20 ml, grob perforiert, gefüllt mit ca. 12 g getrocknetem Silikagel
- Kunststoff-Kapseln, 20 ml, grob perforiert, gefüllt mit ca. 6 g getrocknetem Silikagel

Kupfersulfat in Headspace-Flaschen mit Filterdeckeln

Das in den mit Filterdeckeln versehenen Headspace-Flaschen im Labor in den feuchten Sand eingebrachte Kupfersulfat nahm auch nach mehren Tagen Lagerzeit im feuchten Sand nicht genügend Wasser für eine Isotopenanalyse auf. So konnte nur am Kupfersulfat, welches sich in unmittelbarer Nähe des Filterdeckels befand, eine Blaufärbung und somit eine Wasseraufnahme beobachtet werden.

Silikagel in Kunststoffkapseln, fein perforiert

Die Perforation der fein perforierten Kunststoffkapseln hatte einen Durchmesser < 1 mm. Es wurden verschiedene Gefäßgrößen und Füllvolumina zur Gewinnung von Wasser für die Wasserisotopenanalyse getestet. Abbildung 20 zeigt Ergebnisse der isotopischen Untersuchungen dieser Versuche.

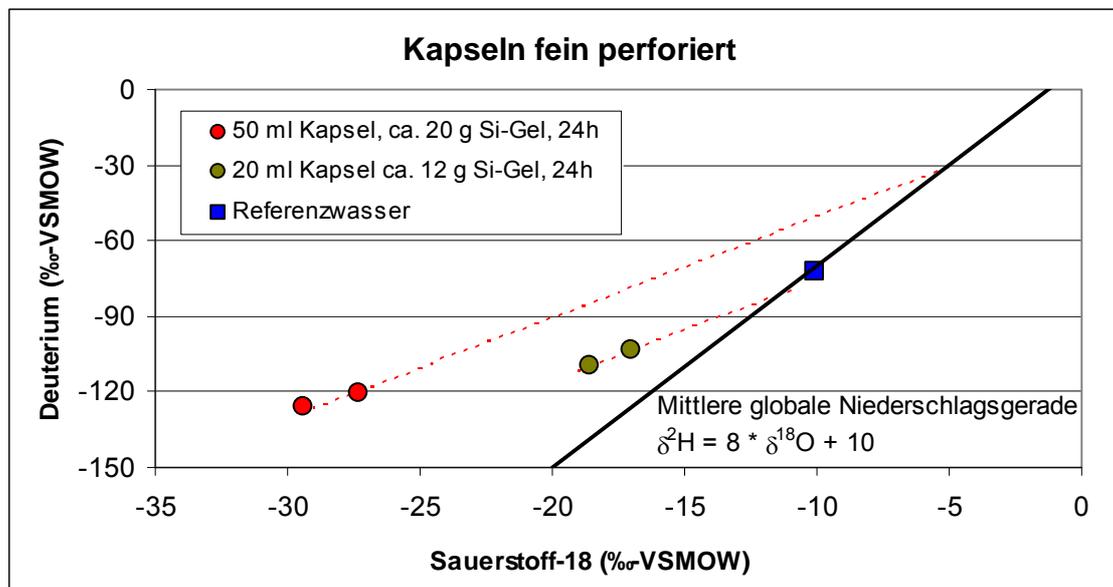


Abbildung 20: Ergebnisse der Isotopenanalysen der mit den fein perforierten Kunststoffkapseln im Labor gewonnenen Bodenwasserproben (Messfehler in Größe der Symbole).

Das für die Versuche verwendete Wasser liegt wie erwartet auf der mittleren globalen Niederschlagsgeraden. Die aus dem Silikagel gewonnenen Wasserproben liegen deutlich links der mittleren globalen Niederschlagsgeraden. Dies zeigt für dieses Wasser eine Isotopenfraktionierung analog zur Kondensation an und ist wahrscheinlich auf die unvollständige Durchfeuchtung des Silikagels mit der die Kapsel umgebenden Bodenfeuchte zurückzuführen. So liegen die Wertepaare der größeren Kapsel mit der größeren Menge Silikagel entsprechend weiter von der mittleren globalen Niederschlagsgeraden entfernt als die Wertepaare aus der kleineren Kapsel mit der geringeren Menge Silikagel.

Die Projektion, entsprechend der für Kondensation typischen Isotopenfraktionierung, auf die mittlere globale Niederschlagsgerade zeigt für die größere Kapsel auf einen Bereich weit abseits der Referenzprobe, während die Projektion der Wasserproben aus den kleineren Kapseln in die Nähe der Referenzprobe fällt. Es wurde vermutet, dass zusätzlich zur verwendeten Menge des Silikagels auch die feine Perforation einen fraktionierenden Einfluss auf die Wasseraufnahme haben könnte.

Silikagel in Kunststoffkapseln, grob perforiert

Die Ergebnisse aus dem Versuch mit grob perforierten Kunststoffkapseln mit etwa der gleichen Menge Silikagel wie in den kleinen, fein perforierten Kapseln zeigten jedoch vergleichbare Isotopenwerte und somit keinen signifikanten Einfluss durch die Perforation. Einen viel größeren Einfluss hat die verwendete Menge des Silikagels und die Zeitspanne, über welche das Sili-

kagel im Boden belassen wird und das umgebende Bodenwasser aufnehmen kann (Abbildung 21).

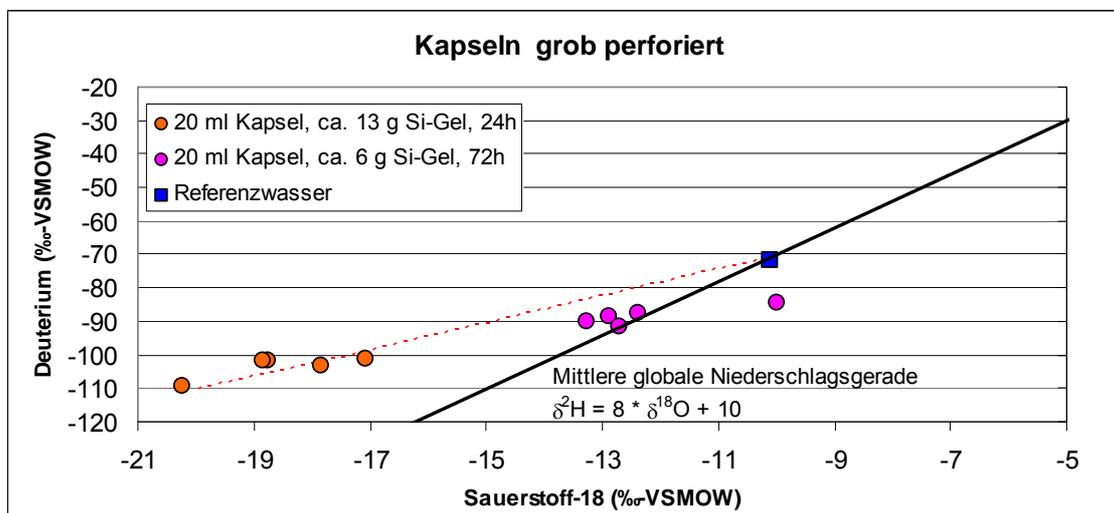


Abbildung 21: Ergebnisse der Isotopenanalysen der mit den grob perforierten Kunststoffkapseln im Labor gewonnenen Bodenwasserproben (Messfehler in Größe der Symbole).

So liegen die Wertepaare aus den nur 6 g Silikagel enthaltenen und über einen Zeitraum von 72 h im Boden belassenen Kapseln in unmittelbarer Nähe der mittleren globalen Niederschlagsgeraden. Allerdings liegen diese Proben in einem Bereich weit abseits der Isotopensignatur des verwendeten Referenzwassers, während die der Kondensation entsprechende Projektion der nur 24 h im Boden belassenen und eine größere Menge Silikagel enthaltenen Kapseln im Bereich des Referenzwassers liegt.

Auch die Streuung der Ergebnisse zeigt die Unsicherheiten der Probenahmemethode. Während die Streuung bei den von der mittleren globalen Niederschlagsgeraden entfernt liegenden Isotopenwerten wohl auf unterschiedlich weit fortgeschrittene Wasseraufnahme und damit unterschiedlich weit fortgeschrittene Isotopenfraktionierung zurückzuführen ist (die jeweiligen Wertepaare liegen alle im Bereich der Projektionsgeraden), kann die Streuung und die Lage abseits der Referenzprobe der lange im Boden belassenen und daher mehr oder minder vollständig gesättigten Silikagelproben nicht erklärt werden.

6.6 Monitoring Versuchsfeld und Pflanzen

6.6.1 Grundwasser

Im Bereich des Testfeldes in Neuried-Altenheim wurden durch Fader Umweltanalytik Grundwassermessstellen (GWM 1, GWM 2, GWM 4, GWM 5 und GWM 6) eingerichtet. Diese Grundwassermessstellen wurden im Zeitraum von Aug. 2013 bis Aug. 2014 ebenfalls durch

Fader Umweltanalytik zwei- bis fünfmal beprobt. Die Wasserproben wurden durch die Hydroisotop GmbH auf die Hydrochemie und Isotopenhydrologie hin analysiert. Die Ergebnisse Analysen sind in Tabelle 2, Tabelle 3, Tabelle 4 und Tabelle 5 zusammengestellt.

Die Auswertung der hydrochemischen Analysen der aus den Grundwassermessstellen vom Testgelände Neuried-Altenheim genommen Proben zeigt für alle Proben eine sehr ähnliche Zusammensetzung der Hauptionen. Insgesamt handelt es sich bei den Grundwasserproben um Wässer des

Ca-HCO₃-Typs.

Die ähnliche Zusammensetzung der Hauptionen deutet auf einen gemeinsamen Herkunftsraum des Wassers hin. Es ist jedoch auffällig, dass die Gesamtmineralisation (TDS: total dissolved solids) der Proben aus den Grundwassermessstellen zeitlich zum Teil deutlich schwankt, die niedrigste im Untersuchungsgebiet gemessene Gesamtmineralisation liegt bei 343 mg/L (GWM 1 am 12.11.2013) und die höchste bei 685 mg/L (GWM 4, 14.08.2015). Eine genauere Betrachtung der Schwankungen im Gesamtmineralgehalt zeigt, dass diese Schwankungen durch zeitliche Schwankungen im Calcium- und Hydrogenkarbonatgehalt hervorgerufen werden. Dies weist darauf hin, dass im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Variationen im Karbonatsystem vorliegen. Diese Variationen im Karbonatsystem werden auch in der Betrachtung der $\delta^{13}\text{C}$ -DIC-Werte der Grundwasserproben deutlich (Abbildung 22).

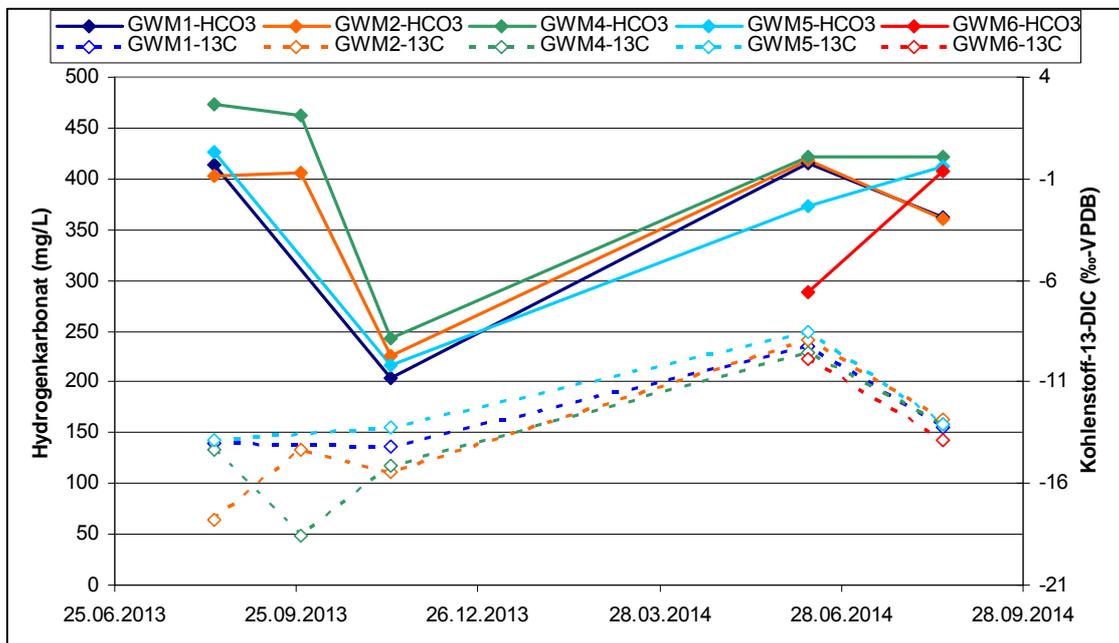


Abbildung 22: Zeitliche Schwankungen im Hydrogenkarbonatgehalt und den Kohlenstoff-13-DIC-Werten der untersuchten Grundwassermessstellen.

Tabelle 2: Ergebnisse des hydrochemischen und istopenhydrologischen Monitorings des Grundwassers aus der GWM 1.

| Labor-Nr. | | 253617 | 268837 | 268841 | 268846 |
|---|---------|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Bezeichnung | | GWM 1 | GWM 1 - 441-1/13 | GWM 1 - 266-1/14 | GWM 1 - 379-1/14 |
| PN-Datum | Einheit | 14.08.2013 | 12.11.2013 | 11.06.2014 | 18.08.2014 |
| spez. el. Leitfähigkeit (25°C) Labor | µS/cm | 737 | 438 | 744 | 668 |
| pH Wert Labor | - | 7,36 | 7,73 | 7,14 | 7,5 |
| Sk-Wert (pH 4,3) Labor | mmol/l | 6,78 | 3,33 | 6,8 | 5,93 |
| Natrium (Na ⁺) | mg/l | 12,1 | 11,2 | 12,2 | 11,5 |
| Kalium (K ⁺) | mg/l | 2,1 | 1,9 | 2 | 2,1 |
| Calcium (Ca ²⁺) | mg/l | 130 | 63,5 | 132 | 116 |
| Magnesium (Mg ²⁺) | mg/l | 11,3 | 10,8 | 11,2 | 11 |
| Hydrogenkarbonat (HCO ₃ ⁻) | mg/l | 414 | 203 | 415 | 362 |
| Chlorid (Cl ⁻) | mg/l | 25,9 | 24,4 | 22,9 | 22 |
| Sulfat (SO ₄ ²⁻) | mg/l | 22,1 | 26,1 | 27,6 | 30,7 |
| Nitrat (NO ₃ ⁻) | mg/l | 1,1 | 1,5 | 0,8 | 1,1 |
| TDS | mg/l | 619 | 342 | 624 | 556 |
| DOC | mg/l | 1,4 | 1,4 | 1,3 | 1,5 |
| Gesamthärte berechnet | mmol/l | 3,71 | 2,03 | 3,75 | 3,35 |
| Gesamthärte berechnet | °dH | 20,8 | 11,4 | 21 | 18,8 |
| Sauerstoff-18 (δ ¹⁸ O) | ‰ | -7,6 | -7,63 | -7,61 | -7,58 |
| Deuterium (δ ² H) | ‰ | -52,6 | -53,2 | -52,8 | -52,6 |
| Deuterium-Exzess | ‰ | 8,2 | 7,84 | 8,08 | 8,04 |
| Tritium (³ H) | TU | 9,50 ± 0,75 | 7,60 ± 0,63 | 9,6 ± 1,3 | 8,50 ± 0,72 |
| Kohlenstoff-13 (δ ¹³ C-DIC) | ‰ | -14 | -14,18 | -9,22 | -13,28 |

Tabelle 3: Ergebnisse des hydrochemischen und istopenhydrologischen Monitorings des Grundwassers aus der GWM 2.

| Labor-Nr. | | 253618 | 253615 | 268838 | 268842 | 268847 |
|---|---------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Bezeichnung | | GWM 2 | GWM 2 | GWM 2 - 441-2/13 | GWM 2 - 266-2/14 | GWM 2 - 379-2/14 |
| PN-Datum | Einheit | 14.08.2013 | 27.09.2013 | 12.11.2013 | 11.06.2014 | 18.08.2014 |
| spez. el. Leitfähigkeit (25°C) Labor | µS/cm | 710 | 712 | 464 | 739 | 660 |
| pH Wert Labor | - | 7,34 | 7,33 | 7,54 | 7,14 | 7,53 |
| Sk-Wert (pH 4,3) Labor | mmol/l | 6,6 | 6,65 | 3,71 | 6,86 | 5,92 |
| Natrium (Na ⁺) | mg/l | 12,3 | 11,9 | 11,9 | 12,3 | 12,2 |
| Kalium (K ⁺) | mg/l | 2,1 | 2 | 2 | 2,2 | 2,2 |
| Calcium (Ca ²⁺) | mg/l | 124 | 124 | 68,4 | 130 | 115 |
| Magnesium (Mg ²⁺) | mg/l | 11,1 | 11,5 | 10,8 | 11,5 | 11,5 |
| Hydrogenkarbonat (HCO ₃ ⁻) | mg/l | 403 | 406 | 226 | 419 | 361 |
| Chlorid (Cl ⁻) | mg/l | 23,1 | 22,9 | 24,1 | 21,2 | 22,8 |
| Sulfat (SO ₄ ²⁻) | mg/l | 20,5 | 21,6 | 22,1 | 26,2 | 27,7 |
| Nitrat (NO ₃ ⁻) | mg/l | 1,8 | 1 | < 0,2 | 0,8 | < 0,2 |
| TDS | mg/l | 598 | 601 | 365 | 623 | 552 |
| DOC | mg/l | 1,4 | 1,4 | 1,3 | 1,4 | 1,4 |
| Gesamthärte berechnet | mmol/l | 3,55 | 3,57 | 2,15 | 3,72 | 3,34 |
| Gesamthärte berechnet | °dH | 19,9 | 20 | 12,1 | 20,8 | 18,7 |
| Sauerstoff-18 (δ ¹⁸ O) | ‰ | -7,63 | -7,68 | -7,48 | -7,67 | -7,5 |
| Deuterium (δ ² H) | ‰ | -52,8 | -53,1 | -52,5 | -52,9 | -52,1 |
| Deuterium-Exzess | ‰ | 8,24 | 8,34 | 7,34 | 8,46 | 7,9 |
| Tritium (³ H) | TU | 8,70 ± 0,85 | 8,40 ± 0,68 | 9,50 ± 0,67 | 9,40 ± 0,86 | 9,40 ± 0,80 |
| Kohlenstoff-13 (δ ¹³ C-DIC) | ‰ | -17,8 | -14,3 | -15,45 | -8,95 | -12,83 |

Tabelle 4: Ergebnisse des hydrochemischen und istopenhydrologischen Monitorings des Grundwassers aus der GWM 4.

| Labor-Nr. | | 253619 | 253616 | 268839 | 268843 | 268848 |
|---|---------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Bezeichnung | | GWM 4 | GWM 4 | GWM 4 - 441-4/13 | GWM 4 - 266-3/14 | GWM 4 - 379-3/14 |
| PN-Datum | Einheit | 14.08.2013 | 27.09.2013 | 12.11.2013 | 11.06.2014 | 18.08.2014 |
| spez. el. Leitfähigkeit (25°C) Labor | µS/cm | 794 | 774 | 450 | 735 | 717 |
| pH Wert Labor | - | 7,38 | 7,36 | 7,7 | 7,2 | 7,69 |
| Sk-Wert (pH 4,3) Labor | mmol/l | 7,76 | 7,57 | 3,99 | 6,92 | 6,9 |
| Natrium (Na ⁺) | mg/l | 9,9 | 10,5 | 9,4 | 10,6 | 10,5 |
| Kalium (K ⁺) | mg/l | 1,2 | 1,3 | 1,2 | 1,2 | 1,4 |
| Calcium (Ca ²⁺) | mg/l | 146 | 141 | 70,5 | 133 | 133 |
| Magnesium (Mg ²⁺) | mg/l | 11,3 | 11 | 10,7 | 10,6 | 10,6 |
| Hydrogenkarbonat (HCO ₃ ⁻) | mg/l | 473 | 462 | 243 | 422 | 421 |
| Chlorid (Cl ⁻) | mg/l | 21,1 | 20,6 | 17,1 | 20,1 | 17,4 |
| Sulfat (SO ₄ ²⁻) | mg/l | 21,4 | 20,9 | 18 | 27,6 | 24,6 |
| Nitrat (NO ₃ ⁻) | mg/l | 0,3 | 0,4 | < 0,2 | 0,4 | 0,3 |
| TDS | mg/l | 684 | 668 | 370 | 626 | 619 |
| DOC | mg/l | 2,4 | 2,4 | 2,7 | 2,1 | 52,8 |
| Gesamthärte berechnet | mmol/l | 4,11 | 3,97 | 2,2 | 3,75 | 3,75 |
| Gesamthärte berechnet | °dH | 23 | 22,3 | 12,3 | 21,1 | 21,1 |
| Sauerstoff-18 (δ ¹⁸ O) | ‰ | -7,68 | -7,82 | -7,75 | -7,61 | -7,68 |
| Deuterium (δ ² H) | ‰ | -53,3 | -53,8 | -53,9 | -52,6 | -52,8 |
| Deuterium-Exzess | ‰ | 8,14 | 8,76 | 8,1 | 8,28 | 8,64 |
| Tritium (³ H) | TU | 8,90 ± 0,72 | 8,10 ± 0,94 | 8,90 ± 0,98 | 8,20 ± 0,80 | 9,40 ± 0,84 |
| Kohlenstoff-13 (δ ¹³ C-DIC) | ‰ | -14,3 | -18,6 | -15,1 | -9,52 | -13,1 |

Tabelle 5: Ergebnisse des hydrochemischen und istopenhydrologischen Monitorings des Grundwassers aus der GWM 5 und GWM 6.

| Labor-Nr. | | 253620 | 268840 | 268844 | 268849 | 268845 | 268850 |
|---|---------|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Bezeichnung | | GWM 5 | GWM 5 - 441-5/13 | GWM 5 - 266-4/14 | GWM 5 - 379-4/14 | GWM 6 - 266-5/14 | GWM 6 - 379-5/14 |
| PN-Datum | Einheit | 14.08.2013 | 12.11.2013 | 11.06.2014 | 18.08.2014 | 11.06.2014 | 18.08.2014 |
| spez. el. Leitfähigkeit (25°C) Labor | µS/cm | 760 | 467 | 691 | 735 | 535 | 709 |
| pH Wert Labor | - | 7,39 | 7,74 | 7,31 | 7,66 | 7,96 | 7,93 |
| Sk-Wert (pH 4,3) Labor | mmol/l | 7,0 | 3,54 | 6,11 | 6,75 | 4,73 | 6,67 |
| Natrium (Na ⁺) | mg/l | 12,2 | 12,3 | 12 | 12,4 | 13,3 | 12,9 |
| Kalium (K ⁺) | mg/l | 2,1 | 2 | 2 | 2,2 | 2 | 2,1 |
| Calcium (Ca ²⁺) | mg/l | 133 | 67,4 | 119 | 134 | 82,6 | 128 |
| Magnesium (Mg ²⁺) | mg/l | 11,8 | 11,1 | 11,3 | 11,5 | 10,8 | 11,3 |
| Hydrogenkarbonat (HCO ₃ ⁻) | mg/l | 427 | 216 | 373 | 412 | 289 | 407 |
| Chlorid (Cl ⁻) | mg/l | 28,3 | 27,7 | 23,6 | 24,7 | 23,7 | 22,9 |
| Sulfat (SO ₄ ²⁻) | mg/l | 24,9 | 25,5 | 34 | 31,6 | 16,3 | 23 |
| Nitrat (NO ₃ ⁻) | mg/l | < 0,2 | < 0,2 | 0,2 | < 0,2 | 0,4 | < 0,2 |
| TDS | mg/l | 639 | 362 | 575 | 628 | 438 | 607 |
| DOC | mg/l | 2 | 1,7 | 1,9 | 2,3 | 1,3 | 1,7 |
| Gesamthärte berechnet | mmol/l | 3,8 | 2,14 | 3,43 | 3,82 | 2,5 | 3,66 |
| Gesamthärte berechnet | °dH | 21,3 | 12 | 19,3 | 21,4 | 14 | 20,5 |
| Sauerstoff-18 (δ ¹⁸ O) | ‰ | -7,75 | -7,59 | -7,6 | -7,57 | -7,59 | -7,35 |
| Deuterium (δ ² H) | ‰ | -53,7 | -52,6 | -52,5 | -51,9 | -53,1 | -51,6 |
| Deuterium-Exzess | ‰ | 8,3 | 8,12 | 8,3 | 8,66 | 7,62 | 7,2 |
| Tritium (³ H) | TU | 7,40 ± 0,68 | 7,40 ± 0,99 | 8,70 ± 0,89 | 8,30 ± 0,86 | 9,9 ± 1,0 | 9,3 ± 1,1 |
| Kohlenstoff-13 (δ ¹³ C-DIC) | ‰ | -13,9 | -13,27 | -8,55 | -13,1 | -9,89 | -13,85 |

Die Schwankungen im $\delta^{13}\text{C}$ -DIC-Gehalt zeigen sich sowohl über den Untersuchungszeitraum als im geringeren Maße auch zwischen den untersuchten Grundwassermessstellen. Insbesondere aber weisen die deutlichen zeitlichen Variationen im Hydrogenkarbonatgehalt und den $\delta^{13}\text{C}$ -DIC-Werten darauf hin, dass die Schwankungen im Karbonatsystem vor allem durch die Vegetationsperioden beeinflusst werden. Aber auch Grundwasserschwankungen und versickernder Niederschlag könnten einen Einfluss auf das lokale Karbonatsystem haben.

Die Analysenergebnisse der stabilen Wasserisotope (Tabelle 2, Tabelle 3, Tabelle 4, Tabelle 5 und Abbildung 1) zeigt für alle untersuchten Grundwassermessstellen, sowohl untereinander als auch über die Zeit, vergleichbare Messergebnisse innerhalb der Messgenauigkeit. Die homogenen Sauerstoff-18- und Deuteriumwerte in den untersuchten Messstellen weisen darauf hin, dass das Grundwasser einen sehr ähnlichen Herkunftsraum bezüglich Neubildungshöhe und Einzugsgebietsklima hat. Die zeitliche Konstanz weist darüber darauf hin, dass die Aufenthaltszeit im Untergrund größer als drei Jahre ist und so jahreszeitliche Schwankungen der stabilen Isotope im Niederschlag nicht mehr im Grundwasser sichtbar sind.

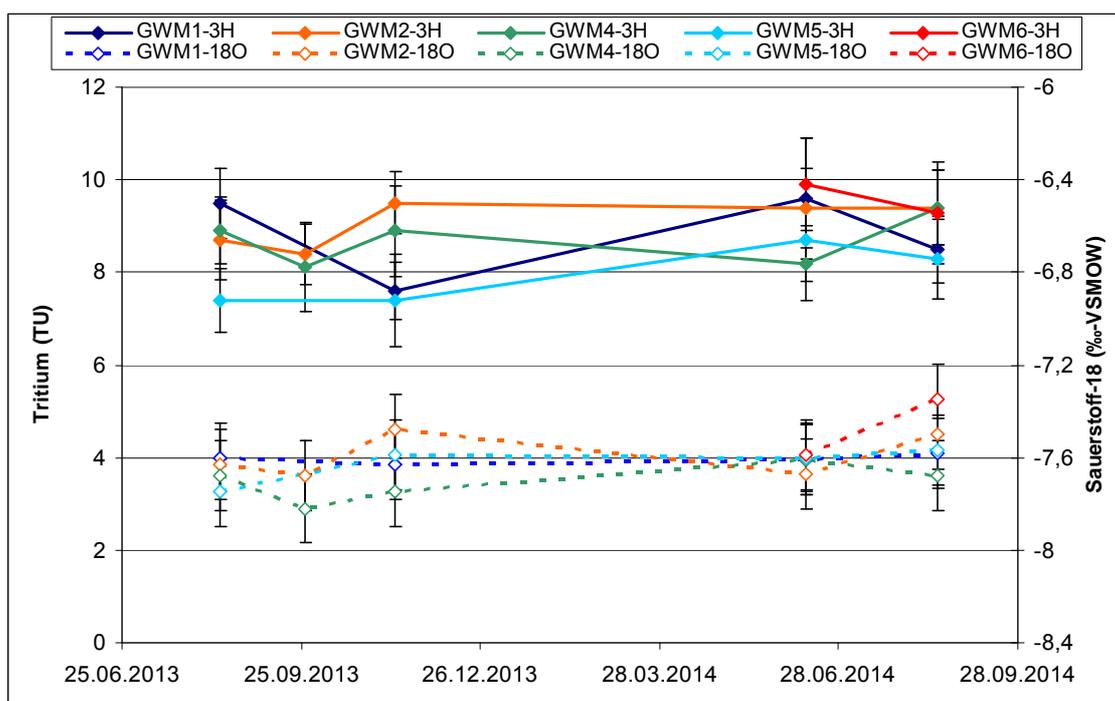


Abbildung 23: Zeitlicher Verlauf der Tritiumgehalte und der Sauerstoff-18-Werte der untersuchten Grundwassermessstellen.

Die Tritiumgehalte der untersuchten Grundwasserproben lag zwischen 7,4 und 9,9 TU (Abbildung 23). Dies entspricht den Tritiumkonzentrationen aktueller Niederschläge. Es ist also anzunehmen, dass das beprobte Grundwasser relativ rezent neugebildet wurde und eine Verweilzeit von nur wenigen Jahren hat. Obwohl die Tritiumgehalte der Grundwasserproben aus

den untersuchten Grundwassermessstellen relativ ähnlich sind, sind hier zum Teil signifikante Abweichungen, sowohl der Messstellen untereinander als auch mit der Zeit erkennbar. Diese Variationen weisen auf variierende Verweilzeiten bzw. Grundwasserfließwege hin, eventuell ausgelöst durch fluktuierende Grundwasserhöhen im Bereich der Grundwassermessstellen und im Zustrom.

6.6.2 Luft und Bodenluft

Durch Fader Umwelttechnik wurden zu drei verschiedenen Zeitpunkten Gasproben (Luftproben) in verschiedenen Höhen über den mit CO₂ begasten Teil als auch im unbehandelten Teil des Versuchsfeldes genommen. Zusätzlich wurde das für die Begasung verwendete CO₂ beprobt und auf die Kohlenstoffisotopie hin untersucht. Die Gasproben werden von der Hydroisotop GmbH auf die ¹³C-Gehalte des CO₂ hin untersucht, um Aussagen über die Ausbreitung des CO₂ und gegebenenfalls dessen Aufnahme durch die Pflanzen machen zu können.

Die Proben im begasten und unbegasten Bericht aus verschiedenen Höhen („unten“, bzw. „source-Blatt“ bezeichnet) decken dabei den unteren Pflanzenbereich ab, in welchem eher abgestorbene Blätter und damit eine geringere Photosyntheseaktivität und somit eine verminderte CO₂-Aufnahme durch die Pflanzen erwartet wird. Die Bezeichnung „oben“, bzw. „sink-Blatt“ weist dagegen auf den oberen Pflanzenbereich hin, in der junge Blätter dominieren und somit die primäre Aufnahme des CO₂ durch die Pflanze erwartet wird. Die Ergebnisse der Analysen aus den drei Probenahmen sind in Abbildung 24 dargestellt.

Das für die Begasung verwendete CO₂ wies einen δ¹³C-CO₂-Wert von -25,9 ‰_{VPDB} auf.

Die Ergebnisse der vom Versuchsfeld genommenen Luftproben zeigen, dass es zum Teil deutliche Unterschiede zwischen den δ¹³C-CO₂-Werten hinsichtlich der Beprobungshöhe gibt. So zeigt sich bei den meisten Probenahmepunkten, dass das CO₂ im oberen Pflanzenbereich („oben“, „sink-Blatt“) eher angereichert im ¹³C ist, während im unteren Pflanzenbereich eher abgereicherte δ¹³C-CO₂-Werte ermittelt wurden. Dieses Muster ist durch zwei Effekte begründet:

1. Das im Bereich des begasten Feldes ausgebrachte CO₂ hat einen δ¹³C-Wert von ca. -25,9 ‰_{VPDB} und wird durch auf dem Boden liegende Schläuche in die Atmosphäre (typischer δ¹³C-CO₂-Wert in der Atmosphäre: -7 ‰_{VPDB}) abgegeben. Die beobachtete Verteilung des δ¹³C-CO₂-Wertes in der Atmosphäre ist also ein Abbild der Einmischung des eingebrachten CO₂ in die bodennahe Atmosphäre.
2. Die Photosyntheseleistung der Pflanze ist in den oberen Blättern stärker als in den unteren Blättern. Dabei nehmen die Pflanzen bevorzugt CO₂-Moleküle mit leichten Kohlenstoff-12 auf. In der Folge verbleiben verstärkt CO₂-Moleküle mit schwerem Kohlenstoff-13 in der Luft, was zu einer Anreicherung des ¹³C-CO₂-Gehaltes führt.

An einzelnen Probenahmestellen ist eine Abweichung von dem oben beschriebenen Verteilungsmuster zu beobachten. Dies ist wahrscheinlich auf örtliche vertikale Verwirbelungen in der bodennahen Atmosphäre zurückzuführen.

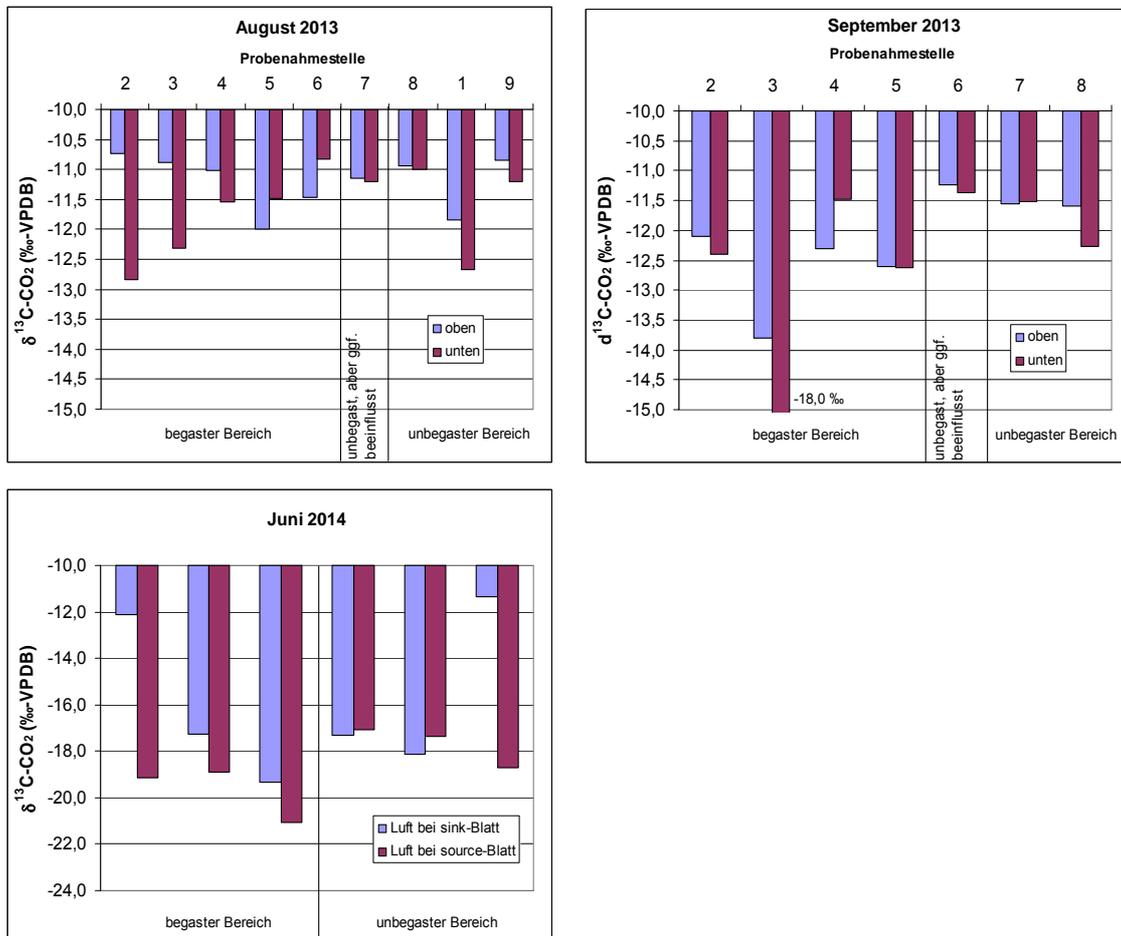


Abbildung 24: Ergebnisse der Kohlenstoffisotopieuntersuchungen am Luft-CO₂ der Proben aus dem begasten Feld in Altenheim.

In Tabelle 6 sind die Mittelwerte der $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ -Werte aus den begasten und unbegasten Bereichen aus den drei Probenahmen aufgetragen.

Unter Berücksichtigung der Standardabweichung lässt sich in den $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ -Werten kein signifikanter Unterschied zwischen begastem und unbegastem Bereich erkennen. Tendenziell jedoch scheinen insbesondere im September 2013 und Juni 2014 die $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ -Werte der Luft im begasten Bereich in Altenheim etwas leichter. Dennoch lassen die Daten schließen, dass sich das eingebrachte CO₂ relativ schnell in der Atmosphäre sowohl vertikal als auch horizontal verteilt.

Tabelle 6: Mittelwerte und Standardabweichung der $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ -Messungen in ‰-VPDB.

| | Bereich | August 2013 | September 2013 | Juni 2014 |
|--|----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ in ‰ _{VPDB} | begast | $-11,5 \pm 0,7$ | $-13,3 \pm 2,4$ | $-18,5 \pm 3,2$ |
| $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ in ‰ _{VPDB} | unbegast | $-11,4 \pm 0,6$ | $-11,6 \pm 0,4$ | $-16,7 \pm 2,7$ |

Im Juni 2014 wurden am Versuchsfeld durch die Hydroisotop GmbH Proben der Bodenluft genommen. Die Probenahme aus verschiedenen Tiefen erfolgte im begasteten Bereich des Versuchsfeldes mittels der manuellen Sonde und im unbegasteten Bereich des Versuchsfeldes über die durch das Institut für Hydrologie der Universität Freiburg eingebrachten Membranschläuche. Die Proben der Bodenluft wurden im Labor der Hydroisotop GmbH auf den Kohlenstoff-13-Gehalt des CO_2 hin untersucht. Die Ergebnisse der Kohlenstoffisotopenanalyse am Boden- CO_2 sind in Abbildung 25 dargestellt.

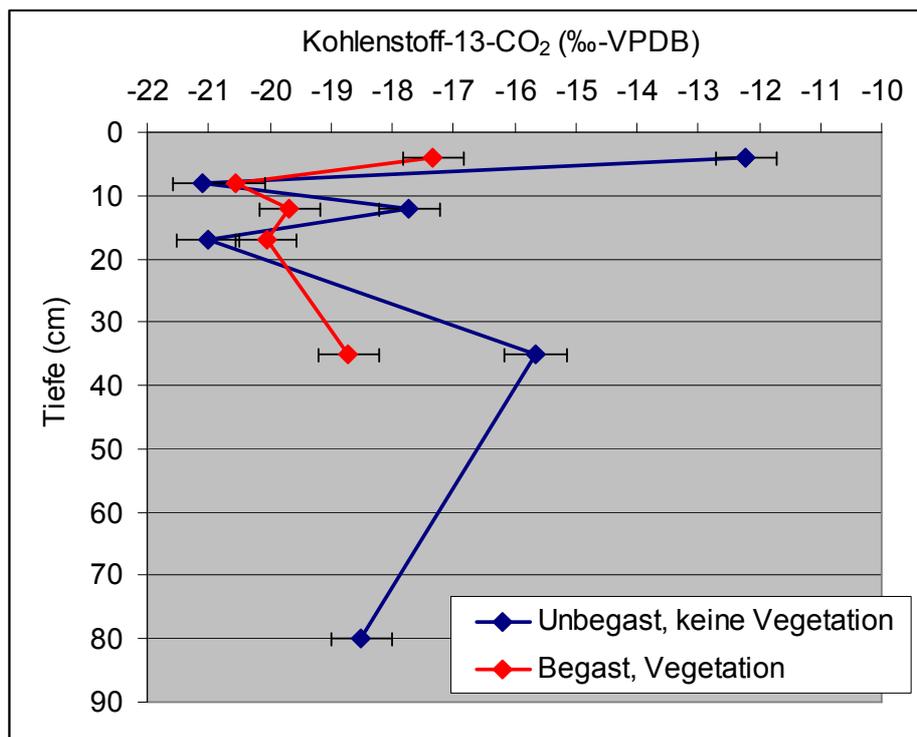


Abbildung 25: Kohlenstoff-13-Gehalte im CO_2 der Bodenluft, genommen in verschiedenen Tiefen am Versuchsfeld in Altenheim.

Der Effekt der Begasung der bodennahen Atmosphäre mit einem CO_2 mit einer $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur von ca. -26 ‰_{VPDB} ist insbesondere in den oberen Bodenschichten zu erkennen. So wurde im unbegasteten Teil des Versuchsfeldes in 4 cm Tiefe ein $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ -Wert von $-12,2$ ‰_{VPDB} ermit-

telt, während der $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ -Wert in der gleichen Tiefe im begasten Teil des Versuchsfeldes bei deutlich negativeren $-17,3\text{‰}_{\text{VPDB}}$ liegt.

In den größeren Tiefen sind die Unterschiede der $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ -Werte zwischen dem unbegasten und dem begasten Teil des Versuchsfeldes nicht mehr ganz so deutlich und liegen zum Teil sogar innerhalb der Messgenauigkeit. Eher scheint hier die bakterielle Verwertung von abgestorbenem Pflanzenmaterial die Kohlenstoffisotopie des Boden- CO_2 zu bestimmen. Die gefundenen Unterschiede in 12 cm und 35 cm Tiefe könnten daher auf die unterschiedliche Verfügbarkeit von Pflanzenmaterial an den beiden untersuchten Standorten zurückzuführen sein.

6.6.3 Kohlenstoffisotopie an Pflanzenteilen

An insgesamt drei Probenahmedaten wurden von dem Versuchsfeld in Altenheim durch Fader Umwelttechnik Pflanzenproben der jeweiligen Feldfrüchte genommen (Tabelle 7). Dabei wurden sowohl Pflanzen aus dem begasten Teil des Versuchsfeldes als auch Pflanzen aus dem unbegasten Teil des Versuchsfeldes beprobt.

Tabelle 7: Probenahmedaten und jeweilig beprobte Feldfrucht sowie die Anzahl der genommenen Pflanzenproben.

| Probenahmedatum | Feldfrucht | Anzahl Proben |
|-----------------|------------|---------------|
| 27.09.2013 | Soja | 15 |
| 17.06.2014 | Gerste | 13 |
| 06.11.2014 | Senf | 66 |

Bei den Probenahmen wurden jeweils verschiedene Teile der Pflanze beprobt: So wurden je Proben aus dem unteren Bereich der Pflanzen (alte Blätter, „Source Blätter“) und aus dem oberen Bereich der Pflanzen (junge Blätter, „Sink Blätter“) genommen. Bei der ersten Probenahme im September 2013 wurden den Sojapflanzen zusätzlich noch Blätter aus dem mittleren Pflanzenbereich entnommen.

Die Pflanzenproben wurden durch die Hydroisotop GmbH auf die Kohlenstoffisotopie hin untersucht. Die Ergebnisse der ersten Beprobung im September 2015 sind in Abbildung 26 dargestellt.

Zumindest tendenziell ist zu erkennen, dass die bodennahen Blätter zum Teil signifikant negativere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen als die weiter oben an den Pflanzen genommenen Blätter. Ausnahme ist die Pflanze 3 aus dem begasten Bereich des Versuchsfeldes, hier wurden bei den bodennahen Blättern die höchsten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte dieser Probenahmekampagne gemessen.

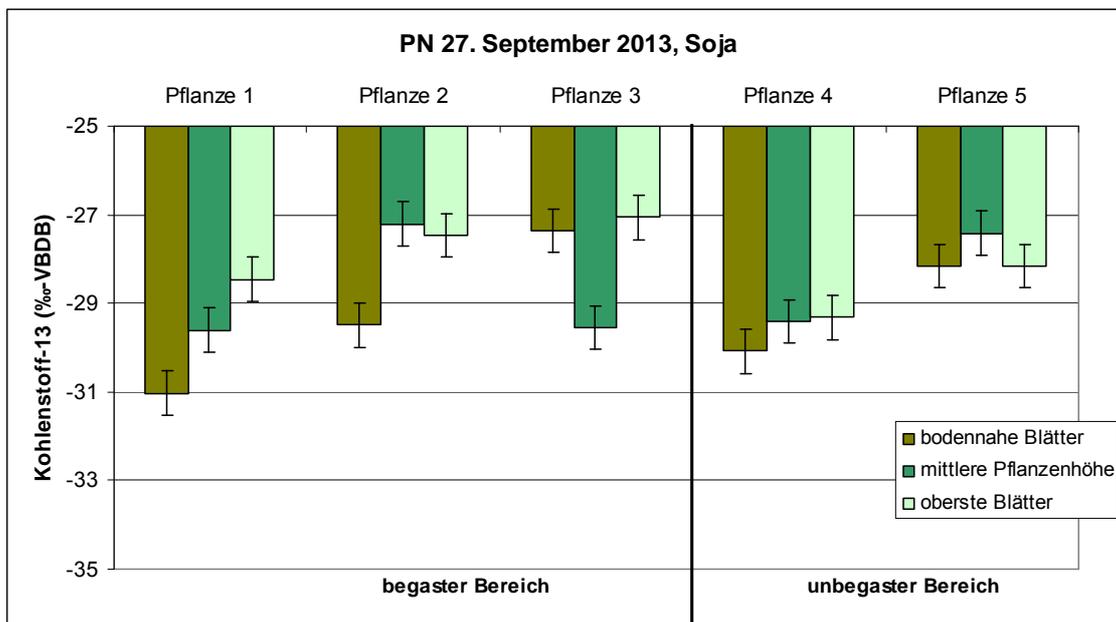


Abbildung 26: Kohlenstoff-13-Werte der Pflanzenproben aus der Probenahme September 2013.

Die Zusammenstellung der Mittelwerte der Kohlenstoffisotopie in Tabelle 8 zeigt, dass im Fall der Probenahme im September 2013 im Mittel keine signifikante Unterschiede, sowohl zwischen den einzelnen Pflanzenteilen als auch zwischen dem begastem und dem unbegastem Bereich des Versuchsfeldes erkennbar sind.

Tabelle 8: Mittelwerte der Kohlenstoff-13-Analysen an Pflanzenteilen (Soja) aus der Probenahme im September 2013.

| Pflanzenbereich | Einheit | Begast | unbegast |
|-----------------|---------|-------------|-------------|
| Oben | ‰-VPDB | -28,7 ± 0,8 | -27,7 ± 0,7 |
| Mitte | ‰-VPDB | -28,4 ± 1,4 | -28,8 ± 1,4 |
| Unten | ‰-VPDB | -28,8 ± 1,4 | -29,3 ± 1,8 |

Die Ergebnisse der zweiten Probenahme im Juni 2014 sind in Abbildung 27 dargestellt. Bei den Blättern aus dieser Beprobung war im Gegensatz zu den Ergebnissen aus dem September 2013 kein Unterschied der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen unteren („Source“) und den oberen („Sink“) Blättern erkennbar. Vielmehr weisen die Ergebnisse darauf hin, dass die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in dieser Probenahmekampagne einen deutlichen Unterschied zwischen dem begastem und unbegastem Teil des Versuchsfeldes aufweisen. So wurden im begastem Teil des Versuchsfeldes sowohl bei den unteren („Source“) als auch bei den oberen („Sink“) Blättern negativere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ermittelt als im unbegastem Teil des Feldes.

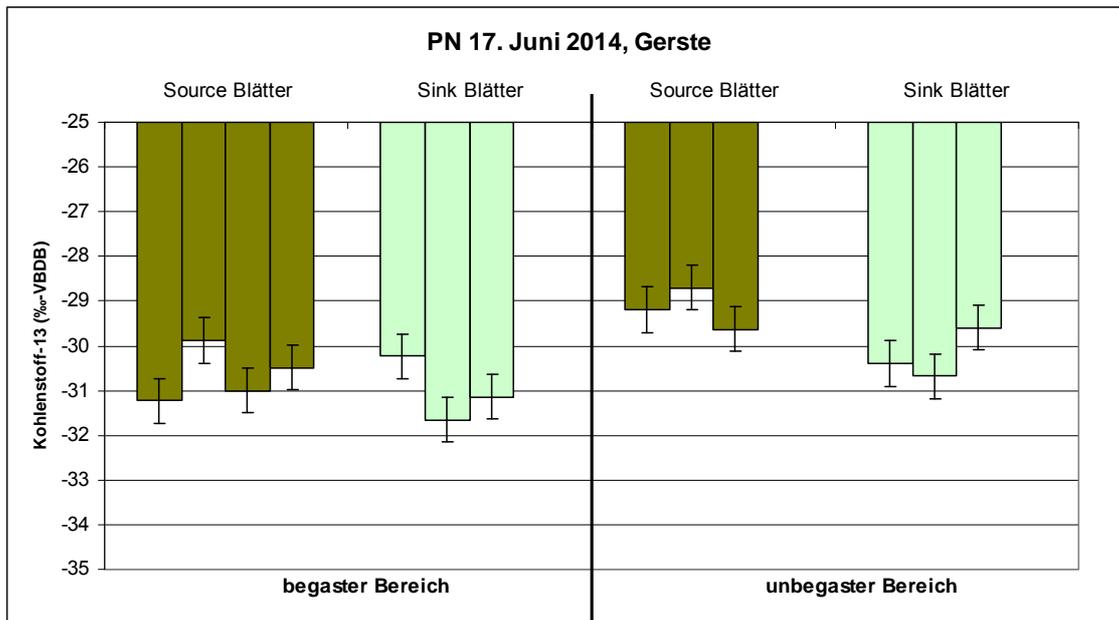


Abbildung 27: Kohlenstoff-13-Werte der Pflanzenproben aus der Probenahme Juni 2014.

Die Gegenüberstellung der Mittel der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Pflanzenteile in Tabelle 9 zeigt, dass die Unterschiede zwischen dem begasteten und unbegasteten Teil des Versuchsfeldes bei den Blättern aus dem unteren Pflanzenbereich („Source“) signifikant sind. Auch im oberen Pflanzenteil sind die Unterschiede im $\delta^{13}\text{C}$ -Wert erkennbar, jedoch nur tendentiell nachweisbar.

Tabelle 9: Mittelwerte der Kohlenstoff-13-Analysen an Pflanzenteilen (Gerste) aus der Probenahme im Juni 2014.

| Pflanzenbereich | Einheit | Begast | Unbegast |
|------------------|---------|-------------|-------------|
| Oben („Sink“) | ‰-VPDB | -31,0 ± 0,7 | -30,2 ± 0,6 |
| Unten („Source“) | ‰-VPDB | -30,7 ± 0,6 | -29,2 ± 0,5 |

Bei der Probenahme im November 2014 wurden die meisten Pflanzenteile (Senf) von dem Versuchsfeld in Altenheim genommen und auf die Kohlenstoffisotopie hin untersucht. Als weitere Einteilung wurden zusätzlich Pflanzenteile aus einem unbegasteten Bereich genommen, welcher weiter entfernt vom begasteten Teil des Versuchsfeldes liegt („hinterer Teil des Feldes“). Die Ergebnisse der Isotopenuntersuchung der Pflanzenteile sind in Abbildung 28, Abbildung 29 und Abbildung 30 dargestellt.

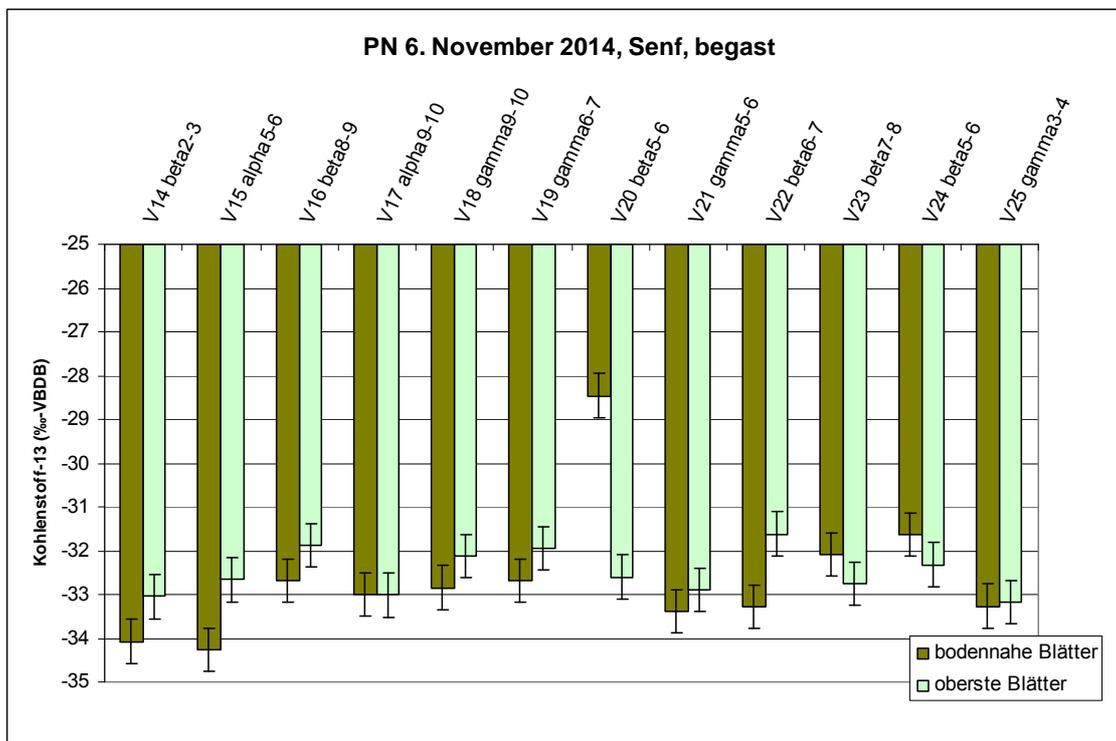


Abbildung 28: Kohlenstoff-13-Werte der Pflanzenproben aus dem begasten Teil des Versuchsfeldes der Probenahme November 2014.

Wie schon in der ersten Probenahme konnten auch in der letzten Probenahme im November 2014 tendenziell bei den bodennahen Blättern negativere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte festgestellt werden. Trotz einzelner Ausnahmen (zum Beispiel Pflanze V20 beta 5-6 aus dem begasten Teil des Feldes) ist dieser Trend sowohl im begasten Teil als auch in den unbegasteten Teilen des Versuchsfeldes erkennbar (Tabelle 10).

Tabelle 10: Mittelwerte der Kohlenstoff-13-Analysen an Pflanzenteilen (Senf) aus der Probenahme im November 2014.

| Pflanzenbereich | Einheit | Begast | Unbegast, Vorne | Unbegast, Hinten |
|------------------|---------|-----------------|-----------------|------------------|
| Oben („Sink“) | ‰-VPDB | $-32,5 \pm 0,5$ | $-31,7 \pm 0,8$ | $-31,6 \pm 0,8$ |
| Unten („Source“) | ‰-VPDB | $-33,0 \pm 0,8$ | $-32,1 \pm 0,8$ | $-32,3 \pm 0,5$ |

Der direkte Vergleich der beiden unbegasteten Flächen zeigt keine erkennbaren Unterschiede in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der untersuchten Pflanzenteile. Der Vergleich der begasteten Fläche mit den beiden unbegasteten Flächen allerdings zeigt für die Pflanzenproben aus dem begasteten Teil des Versuchsfeldes tendenziell negativere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte.

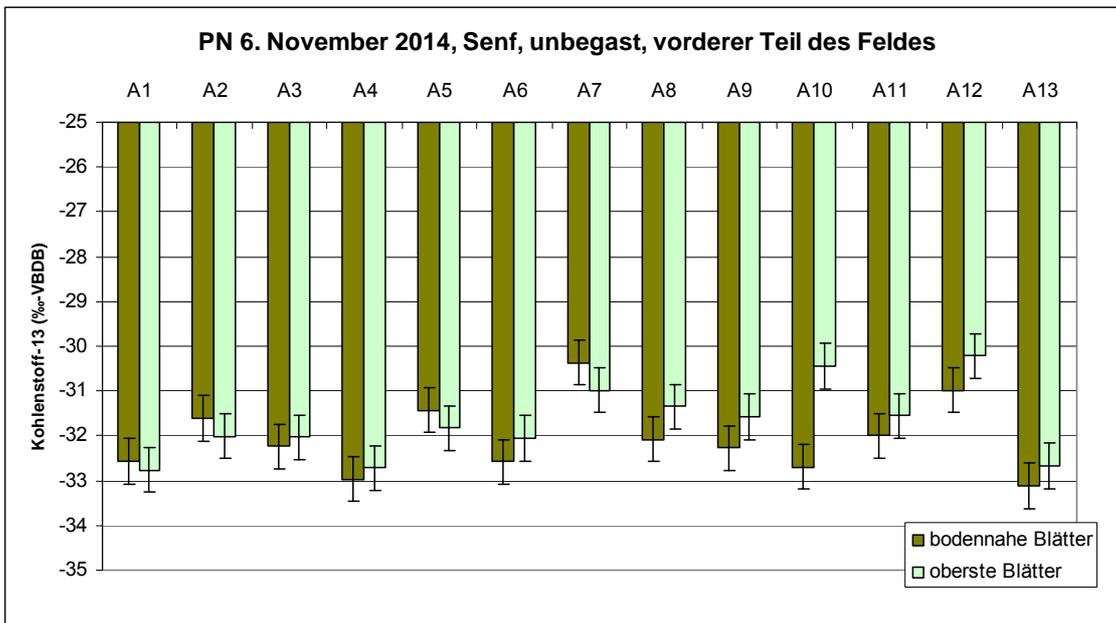


Abbildung 29: Kohlenstoff-13-Werte der Pflanzenproben aus dem unbegasteten, vorderen Teil des Versuchsfeldes der Probenahme November 2014

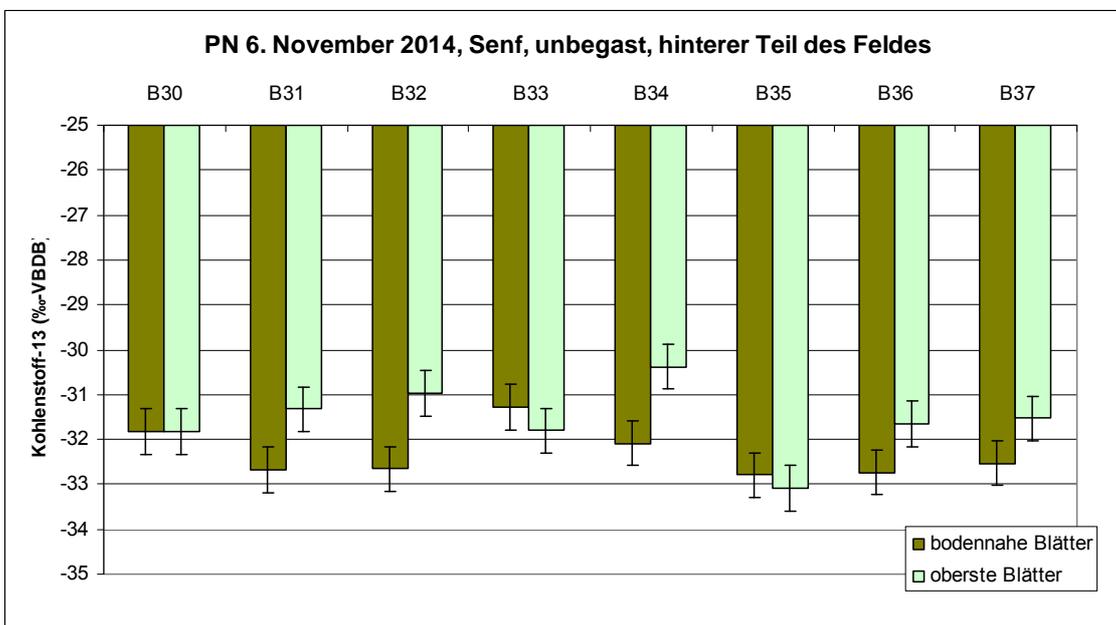


Abbildung 30: Kohlenstoff-13-Werte der Pflanzenproben aus dem unbegasteten, hinteren Teil des Versuchsfeldes der Probenahme November 2014

Insgesamt lässt sich zusammen fassen, dass die Begasung des Versuchsfeldes mit einem CO₂ mit vergleichsweise negativem δ¹³C-Wert sich zumindest tendenziell auch in der Verteilung der Kohlenstoffisotopie in den Pflanzen widerspiegelt. So lässt sich häufig in den unteren, bodennahen Pflanzenteilen, welche vermutlich höheren CO₂-Konzentrationen ausgesetzt sind, der Einfluss der Begasung mit dem zusätzlichen CO₂ erkennen. Allerdings ist der Effekt nicht allgemeingültig sowohl innerhalb der einzelnen Probenahmekampagnen als auch im Vergleich der untersuchten Feldfrüchte. Dies lässt vermuten, dass die Akkumulation des zusätzlichen CO₂ auch stark von der jeweiligen Verfügbarkeit für die Pflanzen abhängt. In diesen Zusammenhang wird nochmals auf die Untersuchungen des Luft-CO₂ hingedeutet, welche gezeigt haben, dass das ausgebrachte CO₂ sich sowohl vertikal als auch horizontal rasch verteilt, wobei die Verteilung vermutlich auch stark von der advektiven Luftbewegung und von der Krautigkeit der jeweiligen Feldfrüchte abhängig ist. Insbesondere in Hinblick auf die im Freien vorhandenen advektiven Luftbewegungen kann vermutet werden, dass die Begasung im Freien hinsichtlich eines zusätzlichen Kohlenstoffangebotes nicht effektiv ist, sondern wohl ausschließlich in geschlossenen Gewächshäusern rentabel ist.

7 Verwertbarkeit der Ergebnisse

Durch die fortschreitende Intensivierung der Landwirtschaft wird der Informationsbedarf nach den Auswirkungen der intensiven Bewirtschaftung auf die Nährstoffkreisläufe und den Wasserkreislauf in der Zukunft steigen. Die Ergebnisse des enableWCM-Projekts haben dazu die Daten- und Erfahrungsbasis gelegt, welche die Beurteilung der Auswirkungen ermöglicht. So zeigte die Überwachung der Auswirkungen der Begasung mit zusätzlichem CO₂, dass unterschiedliche Feldfrüchte unterschiedlich auf das erhöhte CO₂-Dargebot reagieren können. Das Grundwassermonitoring im Bereich des mit CO₂ begasteten Versuchsfeldes hat gezeigt, dass die Eingriffe in den Kohlenstoffhaushalt an der Erdoberfläche, gekoppelt über den Kohlenstofftransfer in der ungesättigten Zone, einen Einfluss auf das Kohlenstoffregime im Grundwasser und somit auf die Grundwasserqualität haben können. Das erlangte Wissen über den Nutzen und die Auswirkung der Begasung mit zusätzlichem CO₂ erlaubt nunmehr die Planung und Abwägung über das Nutzungspotential eines zusätzlichen Kohlenstoffangebotes durch Begasung auf Freiflächen.

Im Rahmen des Projektes konnte erstmals die Wasserverteilung in der ungesättigten Zone in situ durch die Isotopenmessungen mit dem entwickelten Messsystem nachvollzogen werden, wodurch eine Abschätzung der Wasserbewegung in der ungesättigten Zone und damit der Grundwasserneubildung ermöglicht wird. Unter kontrollierten Randbedingungen, insbesondere der Witterung, kann – beschränkt auf bestimmte Böden – die Methode als marktreif betrachtet und angewendet werden. Allerdings wird durch die technischen und logistischen Schwierigkeiten, eine robuste und für alle Bodenarten betriebssichere Onlinemessung der Wasserdampfisotope im Bodengas zu verwirklichen, die weitere marktreife Entwicklung der Messmethode als ungünstig betrachtet. Jedoch ergaben sich zum Ende der Projektlaufzeit Entwicklungen, welche

eine ausgeklügelte und vermutlich weniger aufwändige Beprobung von Bodenwasser und dessen Isotopenzusammensetzung ermöglichen (siehe Kap. 8)

Dennoch bilden die Ergebnisse aus den Versuchen der Bodengasbeprobung mit verschiedenen alternativen Methoden (siehe Kap. 6.5) die Grundlage für weitergehende Untersuchungen in diesem Bereich. Insbesondere die bei den Versuchen im Feld und im Labor gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse in der Probenahme und Handhabung geringer Feuchten und Wasservolumina ermöglichten der Hydroisotop GmbH eine Erweiterung der Geschäftsfelder. Durch die komplexe Anwendung der Laserabsorptionsmassenspektrometermessungen für geringste Wasser/Feuchteproben aus diversen Feststoffmedien und Gasen konnte die räumliche und zeitliche Auflösung von Isotopenzeitreihen deutlich erhöht werden. Im Arbeitsbereich „Isotopische Beurteilung der Herkunft von Wasserschäden an Gebäuden“ konnten so die im enableWCM erworbene Erfahrung in der Probenbehandlung und der Isotopenanalyse kleinster Wasservolumina sowie der Isotopenveränderungen von Wasserphasen im Porenraum ausgiebig angewendet werden, was zu einer deutlichen Intensivierung dieses Geschäftszweigs geführt hat.

8 Ergebnisse von dritter Seite

Zum Ende der Projektlaufzeit wurden von dritter Seite Ergebnisse publiziert, welche über neuartige Methodenentwicklungen aufzeigten, wie Bodenwasser robust und weniger aufwändig beprobt, extrahiert und isotopenanalytisch vermessen werden kann.

Volkman und Weiler (2014) veröffentlichten dazu eine Studie, bei der das Bodengas mittels mit Membranen versehenen Sonden aus dem Boden gewonnen wurde und anschließend direkt vor Ort mittels eines Laserabsorptionsmassenspektrometers isotopisch vermessen wurden. Das System kann dabei sowohl dazu genutzt werden, die Bodenwasserisotopie kontinuierlich zu beobachten oder aber auch im Mittel einer „push-in“-Sonde ein Bodenprofil der Bodenwasserisotopie aufzunehmen. Während das System für ein kontinuierliches Monitoring durchaus geeignet scheint, ist der zu betreibende Aufwand für eine einmalige Messung vergleichsweise groß, da das von Volkman und Weiler (2014) publizierte System für jede Messstelle mehrere individuelle Kalibriersubstrate benötigt, welche aus Bodenmaterial von dem jeweiligen Standort hergestellt werden müssen. Die Probenahmeorte müssen also im Vorhinein untersucht und Boden entnommen werden. Auch diese Methode ist also nicht frei von Destruktion des zu beprobenden Bodens.

Vielversprechender und deutlich weniger aufwändig scheinen die Ansätze von Munksgaard et al. (2014) und dem Hersteller des verwendeten Laserabsorptionsmassenspektrometers Picarro, 2013, vorgestellten Verfahren. Beide Methoden basieren auf der Analyse von Bodenwasser, welches im Labor aus Bodenproben extrahiert und in ein Laserabsorptionsmassenspektrometer eingegeben wird. Während Munksgaard et al. (2014) allerdings das Bodenwasser über Mikrowellen aus den Bodenproben gewinnt, wurde von Picarro 2013 eine auf Induktion basierende Methode entwickelt. Inwieweit solch bestehende Verfahren adaptiert werden können, ist zu überprüfen.

9 Veröffentlichung der Ergebnisse

Der jeweilige aktuelle Sachstand wurde in den Zwischenberichten und dem vorliegenden Abschlussbericht ausführlich erläutert. Weitere Veröffentlichungen sind vorerst nicht geplant.

Des Weiteren werden durch die Hydroisotop GmbH Workshops zu unter anderem dem behandelten Thema angeboten, um mit der Thematik befasste Praktiker, z.B. Ingenieurbüros und Fachbehörden, mit den Ergebnissen des Projekts bekannt zu machen. Durch die gezielte Information von Standorteigner, Fachbehörden und Planungsbüros wird die praktische Anwendung und Umsetzung der Forschungsergebnisse gefördert.

Literatur

- Barnes, C.J. and Allison, G.B. (1988): "Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen". *J. Hydrol.*, 100, 143-176, 1988
- Clark, I.D. and Fritz, P. (1997): "Environmental Isotopes in Hydrogeology". CRC Press, 352 Seiten, 1997.
- Garvelmann, J., Külls, C. und Weiler, M. (2012): "A porewater-based stable isotope approach for the investigation of subsurface hydrological processes". *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 16, 631-640, 2012.
- Majoube, M. (1971): "Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur". *J. Chem. Phys.*, 68, 1423–1436, 1971.
- Munksgaard, N.C., Cheesman, A.W., Wurster, C.M., Cernusak, L.A. and Bird, M.I. (2014): "Microwave extraction-isotope ratio infrared-spectroscopy (ME_IRIS): a novel technique for rapid extraction and inline analysis of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values of water in plants, soils and insects". *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2014, 28, 2151-2161.
- Picarro Inc. (2013): "IM-CRDS system for isotopic water analysis". Link: http://www.picarro.com/products_solutions/isotope_analyzers/im_crds_system_for_isotopic_water_analysis (besucht am 13.11.2015).
- Vogel, J.C. (1993): "Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis", S. 29-46, in "Stable isotopes and plant carbon-water relations", eds.: Ehleringer, R.R., Hall, A.E. and Farquhar, G.D., 555 Seiten, Academic Press Inc, San Diego, USA, 1993.
- Volkman, T.H.M and Weiler, M., 2014: "Continual in situ monitoring of pore water stable isotopes in the subsurface". *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 18, 1819-1833, 2014
- Wassenaar, L. I., Hendry, M. J., Chostner, V. L., and Lis, G. P. (2008): "High resolution pore water delta deuterium and oxygen-18 measurements by water (liquid)-water (vapor) equilibrium laser spectroscopy". *Environ. Sci. Technol.*, 42, 9262–9267, 2008.

Berichtsblatt

| | |
|--|---|
| 1. ISBN oder ISSN - | 2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht |
| 3. Titel Integrierte Wasser-Kohlenstoff-Nutzungs-Systeme: von der Forschung zur Anwendung – enableWCM – Teilprojekt 2 | |
| 4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Eichinger, Florian Huxol, Stephan Lorenz, Gesine Binder, Erich | 5. Abschlussdatum des Vorhabens Mai 2015 |
| | 6. Veröffentlichungsdatum - |
| | 7. Form der Publikation - |
| 8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Hydroisotop GmbH Woelkestr. 9 85301 Schweitenkirchen | 9. Ber. Nr. Durchführende Institution - |
| | 10. Förderkennzeichen 02WQ1204 |
| | 11. Seitenzahl 48 |
| 12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn | 13. Literaturangaben 9 |
| | 14. Tabellen 10 |
| | 15. Abbildungen 30 |
| 16. Zusätzliche Angaben - | |
| 17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) - | |

18. Kurzfassung

1. Stand der Wissenschaft und Technik

Der Kohlenstoffkreislauf ist über die Vegetation eng mit dem Wasserhaushalt verknüpft. Durch verschiedenste landwirtschaftliche Nutzungsarten wie Totalernte oder die Biomassennutzung zur Energiegewinnung wird erheblich in den Kohlenstoffkreislauf an einem Standort eingegriffen. Dabei sind die Veränderungen im Kohlenstoffkreislauf und insbesondere die Wechselwirkungen mit dem Wasserkreislauf nur hinreichend bekannt und werden zudem kaum berücksichtigt. Dazu fehlen auch methodische und technische Messverfahren und Werkzeuge, mit denen die Eingriffe in den Kohlenstoffkreislauf und damit den Wasserhaushalt überprüft und über einen längeren Zeitraum beobachtet werden können.

2. Zielsetzung der Untersuchung

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines In-Situ-Messsystems mit einem Laserabsorptionsmassenspektrometer, mit welchem im Feld auf Basis von Isotopendaten des Bodenwassers die Grundwasserneubildung bestimmt werden sollte. Parallel sollten die Auswirkungen eines zusätzlichen Kohlenstoffangebotes in Form einer CO₂-Begasung eines Feldes auf die Pflanzen, das Bodengas und das Grundwasser untersucht werden.

3. Methode

Der Methodische Ansatz zur Bestimmung der Grundwasserneubildung über die Isotopie des Bodenwassers basiert auf der Wiederfindung der jahreszeitlichen Variationen der Niederschlagsisotopie in einem Tiefenprofil des untersuchten Bodens. Die Auswirkungen der Begasung des Versuchsfeldes mit CO₂ mit bekannter Kohlenstoffisotopie wird über isotopenanalytische Messungen des CO₂ in der Luft und der Bodenluft, der Kohlenstoffisotopie der Pflanzen sowie durch hydrochemische und isotopenhydrologische Analysen des Grundwassers überwacht.

4. Ergebnis

Das In-Situ-Messsystem zur Analyse der Isotopie des Wasserdampfes im Boden sowie die dazu gehörigen Bodensonden wurden entwickelt und konnten die prinzipielle Einsatzfähigkeit in Labor- und Feldversuchen zeigen. Dennoch zeigten sich auch Schwierigkeiten und Limitationen, insbesondere Bodencharakteristika (u.a. zu hoher Wassergehalt, zu feinkörniger Boden, Beibehaltung konstanter Bedingungen in Feld etc), welche die Leistungsfähigkeit des In-Situ-Messsystems beschränkten. Aufgrund des hohen logistischen und technischen Aufwands zur Behebung dieser Limitationen im Feld wurde das Messprinzip dahingehend geändert, dass das Bodengas beprobt wird und die Analysen im Labor durchgeführt werden. Bei der Erprobung geeigneter Probenahme-Methoden wurde noch kein abschließendes Ergebnis gefunden.

Die Ergebnisse des Monitoringprogramms des Versuchsfeldes zeigten, dass die Begasung mit zusätzlichem CO₂ auf die jeweiligen Feldfrüchte unterschiedlich wirkt. Dennoch konnte die Anwesenheit des zusätzlichen CO₂ in der in der bodennahen Luft des Feldes und im Boden nachgewiesen werden. Auch zeigten die Untersuchungen an den Pflanzen, dass das zusätzliche CO₂ vor allem in den unteren, bodennahen Blättern eine Verschiebung des Kohlenstoffisotopie bewirkte. Auch die Variationen im Kohlenstoffhaushalt des Grundwassers konnten über die hydrochemischen und isotopenhydrologischen Messungen gut nachvollzogen werden.

5. Schlussfolgerungen /Anwendungsmöglichkeiten

Die prinzipielle Anwendbarkeit des Wasserdampfisotopenmessungen zur Bestimmung der Grundwasserneubildung hin ist durchführbar, insbesondere nach der Änderung des Messprinzips mit der Probenahme des Bodengases im Feld und der analytischen Messung der Wasserdampfisotopie unter kontrollierten Bedingungen im Labor ist die Anwendung vielversprechend. Darüber hinaus können die im enableWCM Projekt gewonnenen Erfahrungen in der Handhabung und der isotopischen Vermessung kleinster Wasservolumina, auch in anderen Tätigkeitsfeldern der Hydroisotop angewendet werden.

19. Schlagwörter

Bodenwasserisotopen, Laserabsorptionsmassenspektrometer (CRDS), Kohlenstoffkreislauf, Grundwasserneubildung, Wasserhaushalt,

20. Verlag

-

21. Preis

-

Document Control Sheet

| | |
|--|--|
| 1. ISBN or ISSN | 2. type of document (e.g. report, publication) Final report |
| 3. title Integrated Water-Carbon-usage-systems: from research to application – enableWCM – sub-project 2 | |
| 4. author(s) (family name, first name(s)) Eichinger, Florian Huxol, Stephan Lorenz, Gesine Binder, Erich | 5. end of project May 2015 |
| | 6. publication date - |
| | 7. form of publication - |
| 8. performing organization(s) (name, address) Hydroisotop GmbH Woelkestr. 9 85301 Schweitenkirchen | 9. originator's report no. - |
| | 10. reference no. 02WQ1204 |
| | 11. no. of pages 48 |
| 12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn | 13. no. of references 9 |
| | 14. no. of tables 10 |
| | 15. no. of figures 30 |
| 16. supplementary notes - | |
| 17. presented at (title, place, date) - | |

18. abstract

1. State of the Art, Science and Technology

The carbon cycle is closely connected with the water budget by the vegetation. Hence, a habitats carbon cycle is considerable influenced by different agricultural kind-of-usages such as complete harvest or the use of biomass for energy production. Hereby, the induced changes for the carbon cycle and especially the interaction with the water budget are poorly known and considered only rarely. Along with this, also the methods, technical processes and tools are missing to detect and monitor interventions to the carbon cycle and therefore the water budget.

2. Aim of the investigation

The aim of the project was the development of an In-Situ-Measuring-System with a cavity ring-down spectrometer to determine groundwater recharge on the basis of isotope data of the soil water. In parallel, the impact of the additional supply of carbon in form of carbon dioxide fumigation of an experimental field on the plants, the soil gas and the groundwater should be examined.

3. Method

The methodical approach to determine the groundwater recharge by the isotopic data of the soil water bases on the retrieval of seasonal isotopic variations of precipitation in a vertical soil profile. The impact of the fumigation of the experimental field with a carbon dioxide with known carbon isotope value is monitored by isotopic analyses of the carbon dioxide in air and soil gas, the carbon isotope composition of the plants and hydro-chemical and isotope-hydrological analyses of the groundwater.

4. Results

The In-Situ-Measuring-System used to analyse the isotopic composition of water vapour in soils as well as the corresponding soil probes were developed and showed their feasibility in laboratory and field experiments. However, difficulties and limitations, especially some soil characteristics (e.g. wet soils, fine-grained soils, conserving constant conditions during field operation, etc) constrain the performance of the In-Situ-Measuring-System. Due to the large logistical and technical effort needed to handle the limitations in the field, the measurement principle was changed to sampling the soil gas and analyse the samples in the laboratory. In testing proper and practical sample containers for the soil gas, no final result was found, yet.

The results of the monitoring program of the experimental field showed, that the fumigation with additional CO₂ have different effects on the different field crops. However, the abundance of additional CO₂ in the near-ground atmosphere and the soil of the experimental field was verified. The analyses of plant parts, in addition, showed that the additional CO₂ caused an isotopic shift in the near-ground leaves. Also, the variations of the carbon budget in groundwater was comprehended by the hydro-chemical and isotope-hydrological analyses.

5. Conclusions / Application possibilities

The general feasibility to use measurements of the soil water vapour isotopes to approximate the groundwater recharge was shown. Changing the measurement principle to sampling of soil gas in the field and measuring the isotope of the soil water vapour in the laboratory is promising. In addition, Hydroisotop GmbH gained valuable experience in the handling and the isotope analyses of tiny volumes of water, which are transferred and applied to other fields of activity.

19. keywords

Soil water isotopes, cavity ring-down spectrometer (CRDS), carbon cycle, groundwater recharge, water budget

20. publisher

-

21. price

-