

Messungen von Wasserisotopologen
von der planetaren Grenzschicht bis zur oberen Troposphäre
zur Untersuchung des hydrologischen Kreislaufs

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Emanuel Christner

aus Sitia, Kreta

Tag der mündlichen Prüfung: 23.01.2015

Referent: Prof. Dr. Johannes Orphal

Korreferent: Prof. Dr. Thomas Leisner

Zusammenfassung

Wasser in der Atmosphäre der Erde beeinflusst maßgeblich das Wettergeschehen, ist wichtiger Bestandteil der atmosphärischen Chemie und ist verantwortlich für $\sim 75\%$ des natürlichen Treibhauseffekts von 33 K [Schmidt et al. 2010]. Durch die Schlüsselrolle von Wasser in der Atmosphäre ist ein detailliertes Verständnis atmosphärischer Transportpfade und Dehydrierungsmechanismen von höchster Bedeutung für verlässliche Projektionen des globalen Klimas. Wasserisotopologe bieten in diesem Zusammenhang eine einzigartige Möglichkeit, das Verständnis über Prozesse im hydrologischen Kreislauf zu vertiefen [Dansgaard 1964; Risi et al. 2012]. Wegen unterschiedlicher Dampfdrücke und Diffusionskonstanten werden Wasserisotopologe bei Phasenübergängen fraktioniert. Das Konzentrationsverhältnis von Wasserisotopologen enthält daher komplementär zu Feuchtigkeitsmessungen Information über die Kondensations- und Verdunstungsgeschichte einer Luftmasse. In diese Arbeit werden Fortschritte auf dem Feld der Isotopologen-Forschung in den drei Bereichen Instrumentenentwicklung, Messung und Modellierung vorgestellt.

Messungen in der kontinentalen atmosphärischen Grenzschicht

In der kontinentalen atmosphärischen Grenzschicht von Karlsruhe (Deutschland) wurden während 18 Monaten Messungen der Isotopologe H_2^{16}O , H_2^{18}O und HDO in Wasserdampf durchgeführt. In der Messreihe wurden isotopische Charakteristika auf drei Zeitskalen identifiziert und untersucht. Lokale Feuchtigkeitsquellen führten im Sommer zu einem Tagesgang der isotopischen Zusammensetzung des Wasserdampfs. Isotopenaustausch zwischen fallendem Regen und Wasserdampf führte zu einer Abreicherung schwerer Wasserisotopologe in Wasserdampf während des Durchzugs von Wetterfronten. Dehydrierung von Luftmassen durch Ausregnung im Zusammenspiel mit kontinentaler Evapotranspiration bewirkte eine Saisonalität der isotopischen Zusammensetzung des Wasserdampfs. Zur Analyse der Zeitreihe wurde ein lagrangesches Isotopologen-Modell entwickelt, das in der Lage ist, die Messungen gut zu reproduzieren. Es wurde verwendet, um den Anteil der Pflanzentranspiration an der kontinentalen Evapotranspiration zu beziffern. Außerdem ermöglichte der Vergleich von Messung und Modell die Identifikation zweier Verdunstungsregimes bei Bodentemperaturen unter dem Gefrierpunkt. Bei niedrigen Bodentemperaturen ($< -9,2$ bis $-2,4^\circ\text{C}$) implizieren die Messungen Sublimation von Schnee als Hauptquelle für Feuchtigkeitseintrag. Bei höheren Bodentemperaturen näher unter dem Gefrierpunkt deuten die Messungen auf anschmelzenden Schnee und Verdunstung aus einem Flüssigkeitsfilm hin.

Messungen in der oberen Troposphäre

Für flugzeuggestützte in-situ Messungen von H_2^{16}O und HDO entwickelten Dyroff et al. [2010] das ISOWAT I-Laserspektrometer. Seit 2010 wird ISOWAT I im Rahmen des Projekts CARIBIC regelmäßig auf einem Passagierflugzeug installiert. Dort führt es in-situ Messungen von Wasserisotopologen in der oberen Troposphäre durch. In dieser Arbeit wird das Instrument charakterisiert. Messunsicherheiten werden beziffert und ein Algorithmus zur Reduktion optischer Interferenzfringes in der Postprozessierung wird vorgestellt, der die Messgenauigkeit des ISOWAT I-Spektrometers um einen Faktor 2 verbessert. Mithilfe des entwickelten Algorithmus zur Verbesserung der Messgenauigkeit und einer

automatisierten Bestimmung von Messunsicherheiten ist es möglich, aus den flugzeuggestützten ISOWAT I-Messungen $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Beobachtungen zu extrahieren, die bis hinab zur Feuchtigkeit von 40 ppm eine Messunsicherheit besser als 80 % haben. Der Umfang dieser Daten beträgt 75 Messstunden bei einer Zeitauflösung von 1 Hz. Damit ist ein einzigartiger Datensatz mit den weltweit ersten regelmäßigen $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -in-situ-Messungen der oberen Troposphäre entstanden. Im Mittel stimmen die Messungen gut mit den wenigen veröffentlichten Daten überein. Durch die große räumliche Abdeckung und den langen Messzeitraum ermöglichen es diese Messungen erstmals, den Einfluss unterschiedlicher Transportpfade und Dehydrierungsmechanismen auf das $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Verhältnis der oberen Troposphäre zu belegen. Die Messungen zeigen, dass Luftmassen extratropischer Herkunft bei gleicher Feuchtigkeit ein 98 % niedrigeres $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Verhältnis aufweisen als Luftmassen aus tropischer hochreichender Konvektion. Zudem implizieren die Messungen, dass in den Tropen hochreichende Konvektion und langsamer Aufstieg von Luftmassen in mesoskaligen Konvektionssystemen wichtige Transportkanäle von Feuchtigkeit in eine Höhe von 10 bis 12 km sind.

Abstract

Water in the Earth's atmosphere is responsible for $\sim 75\%$ of the natural greenhouse effect of 33 K [Schmidt et al. 2010], transports huge amounts of latent heat and is involved in many chemical reactions. For this reason, a detailed understanding of atmospheric transport pathways and dehydration mechanisms is a prerequisite for reliable predictions of climate change. In this context, the isotopic composition of atmospheric water provides a unique opportunity to improve the understanding of the hydrological cycle [Dansgaard 1964; Risi et al. 2012]. Because of different vapor pressures and diffusion-constants water isotopes are fractionated during phase changes. Consequently the isotopic composition of atmospheric water contains information about the condensation and evaporation history of an air mass. This work reports on improvements of the ISOWAT I-spectrometer for highly sensitive airborne measurements of water-isotope ratios, presents first regular in-situ measurements of upper tropospheric $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -ratios and describes a new model for investigation of water isotopes in the atmospheric boundary layer.

Observations from the continental atmospheric boundary layer

Water vapor isotope-ratios $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ and $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ have been measured in the continental atmospheric boundary layer at Karlsruhe from January 2012 to May 2013. This time series shows isotopic signatures on three time scales. Local moisture sources led to a diurnal cycle in summer. Isotope exchange between falling rain and water vapor resulted in pronounced drops of the isotope-ratios during the passage of frontal systems. Dehydration of air masses in combination with continental evapotranspiration was responsible for a seasonal cycle of the isotope-ratios. A lagrangian isotope model was developed in order to analyze the time series. The modelled isotope-ratios show good agreement with the observations and were used for a partitioning of the continental evapotranspiration. Furthermore the combination of observations and modelling allowed to identify two regimes of snow sublimation. At low temperatures (< -9.2 to -2.4°C) the results imply sublimation of snow with minor isotope fractionation. At higher temperatures ($< 0^\circ\text{C}$) observations imply fractionating evaporation of melting snow.

Observations from the upper troposphere

Dyroff et al. [2010] developed the ISOWAT I-spectrometer for airborne measurements of $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -ratios. Since 2010 the spectrometer is part of the project CARIBIC and measures $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ during regular long-distance flights. This work contains a detailed characterization of the ISOWAT I-spectrometer and presents an algorithm, which reduces measurement uncertainty due to interference fringes by a factor of 2.

Based on an automated determination of measurement uncertainty during post-processing, it was possible to extract 75 h of 1 Hz- $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -measurements with an uncertainty $< 80\%$ from the CARIBIC-observations. This in-situ dataset is unique with respect to amount of data and spatial coverage. On average the data agree with the scarce published observations. Due to the intercontinental coverage, the measurements allow to distinguish the impact of different transport pathways on the isotopic composition of the upper troposphere. The observations reveal an especially low $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -ratio in air masses with extra-tropical origin. In tropical air masses a $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -ratio was observed, which was on average 98% higher than the $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -ratio of extra-tropical air. In addition, the observations imply two important transport pathways in the tropics: lofting of air in deep convection and slow ascent in mesoscale convective systems.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Wasserisotopologe als Tracer	5
2.1. Isotopenphysik	5
2.1.1. Hintergrund und Definitionen	5
2.1.2. Gleichgewichtsfraktionierung VPIE (Vapor Pressure Isotope Effect)	7
2.1.3. Kinetische Fraktionierung KIE (Kinetic Isotope Effect)	9
2.2. Interpretation von Isotopologen-Messungen	10
2.2.1. Das Rayleigh-Modell für graduelle Dehydrierung	10
2.2.2. Quantifizierung unterschiedlicher Quellen	14
2.2.3. Deuterium Excess als Indikator für kinetische Fraktionierung	15
2.2.4. Das Craig-Gordon-Modell für Verdunstung	16
2.3. Wasserisotopologe im hydrologischen Kreislauf	18
3. $\delta D(H_2O)$ und $\delta^{18}O(H_2O)$ der planetaren Grenzschicht: Konzepte zur Budgetierung der Evapotranspiration und zur Untersuchung der Schnee verdunstung	22
3.1. Picarro Isotopologen-Analyzer L2120-i	23
3.1.1. Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRDS)	23
3.1.2. Kalibration	24
3.1.3. Messunsicherheit	26
3.2. Beschreibung des Messorts am KIT	27
3.3. 17-monatige Messreihe von $\delta D(H_2O)$ und $\delta^{18}O(H_2O)$ am KIT: Saisonalität, Wettergeschehen, Tagesgang	29
3.3.1. Saisonalität	29
3.3.2. Wetterfronten	33
3.3.3. Tagesgang	40
3.4. Trajektorienbasiertes Isotopologen-Modell	44
3.4.1. Modell-Beschreibung	45
3.4.2. Eingangsdaten	52
3.4.3. Qualitatives Verständnis isotopie-treibender Prozesse durch Vergleich von Modell und Messung	58
3.5. Budgetierung der Evapotranspiration	64
3.5.1. Bestimmung des mittleren FT-Verhältnisses von Europa	65
3.5.2. Systematische Unsicherheiten bei der Bestimmung von FT	68
3.5.3. Gesamtunsicherheit	72
3.6. Isotopologenfraktionierung bei Schnee verdunstung	73
3.7. Zusammenfassung der Beobachtungen in Karlsruhe	81
4. Charakterisierung des ISOWAT I-Spektrometers zur flugzeuggestützten Messung von $\delta D(H_2O)$	83
4.1. Kalibration	84
4.1.1. Fraktionierungsfreie Verfahren	84
4.1.2. Fraktionierende Verfahren	86
4.1.3. Entwicklung eines neuartigen Kalibrationssystems	86
4.1.4. Kalibrationen im Flug	88
4.2. TDLAS ISOWAT I	89
4.2.1. Laser-Absorptions-Spektroskopie	89
4.2.2. Aufbau des ISOWAT I-Spektrometers	92
4.2.3. Wellenlängen Modulations Spektroskopie (WMS) mit 2f-Detektion	93

4.2.4. Charakterisierung von ISOWAT I und Verbesserung der Messgenauigkeit	95
4.3. Ausblick und Weiterentwicklung zu ISOWAT II	105
5. Weltweit erste regelmäßige in-situ Messungen von $\delta D(H_2O)$ in der oberen Troposphäre (UT)	108
5.1. CARIBIC: Regelmäßige in-situ Messung von $\delta D(H_2O)$	109
5.1.1. CARIBIC	109
5.1.2. Messunsicherheit	110
5.1.3. Wolkenpartikel	112
5.1.4. Flugrouten	115
5.2. Vergleich der $\delta D(H_2O)$ -Messungen mit existierenden Beobachtungen	115
5.3. Hat der Transportpfad Einfluss auf $\delta D(H_2O)$ der UT?	118
5.3.1. Transportkanäle in die UT	118
5.3.2. Einteilung der Messdaten nach Luftmassenherkunft	122
5.3.3. Transportpfad prägt $\delta D(H_2O)$ der UT	125
5.4. $\delta D(H_2O)$ der tropischen UT	130
5.4.1. Ein ' $\delta D(H_2O)$ -Paradox'?	130
5.4.2. Drei isotopische Häufigkeitsmoden in der tropischen UT	131
5.4.3. Feuchtigkeitstransport in den Tropen	133
5.5. Zusammenfassung der $\delta D(H_2O)$ -Beobachtungen mit CARIBIC	136
6. Zusammenfassung	137
A. Postprozessierung der ISOWAT I-Messungen	157
A.1. Die Postprozessierung von ISOWAT I-Spektren im Überblick	157
A.2. Bestimmung der 2f-Signalamplitude	158
A.3. Absolutkalibration der Feuchtigkeit	159
A.4. Virtuelle Normierung der Kalibrationspektren	159
A.5. Erfassung von Fringes während der Kalibrationen	161
A.6. Fringe-Korrektur bei veränderliche Hintergrundfeuchtigkeit	165
A.7. HDO-Bias-Korrektur	166
B. Säulenmodelle zur Untersuchung von $\delta D(H_2O)$ der UT	168
B.1. Berechnung von Rayleigh-Kurven für unterschiedliche Klimazonen	168
B.2. Referenzkurven	169

1. Einleitung

Wasser kommt in der Atmosphäre der Erde in seinen drei Aggregatzuständen vor. Es ist gespeichert in Ozeanen, Eisschilden, Seen, Flüssen und Grundwasser. Der hydrologische Kreislauf verbindet über Verdunstung, atmosphärischen Transport und Niederschlag die verschiedenen Wasserreservoirs.

Durch den latenten Wärmehalt von Wasserdampf trägt troposphärischer Transport zu einem großen Teil zur globalen Umverteilung des enormen Energieüberschusses der strahlungsexponierten Tropen bei [Oort 1971; Czaja und Marshall 2006]. Kondensationsbedingte Freisetzung latenter Wärme bestimmt zudem maßgeblich die troposphärische Temperaturverteilung und die Stärke der troposphärischen Dynamik.

Als starker Infrarotabsorber verursacht atmosphärisches Wasser in Form von Wasserdampf und Wolken $\sim 75\%$ des natürlichen Treibhauseffekts von 33 K [Schmidt et al. 2010] und bestimmt so maßgeblich die globalen Temperaturen. Ein genaues Verständnis des hydrologischen Kreislaufs und der atmosphärischen Feuchtigkeitsverteilung ist daher Voraussetzung für verlässliche Klimaprojektionen. Solomon et al. [2010] schreiben $\sim 30\%$ des anthropogenen Strahlungsantriebs zwischen 1980 und 2000 allein einer geringfügigen Feuchtigkeitssteigerung in der unteren Stratosphäre zu.

Satelliten [Jin et al. 2007; Santer et al. 2007], Radiosonden [Durre et al. 2009], Flugzeuge [Moninger et al. 2010] und Bodenstationen ermöglichen heute kontinuierliche Beobachtungen der atmosphärischen Luftfeuchtigkeit mit globaler Abdeckung. In Verbindung mit computergestützten Atmosphärenmodellen ermöglichen die Atmosphärenmessungen Wettervorhersagen und Klimaprojektionen.

In erster Ordnung wird die Feuchtigkeitsverteilung der Troposphäre durch die mit zunehmender Höhe fallende Temperatur bestimmt. Im Einzelnen bestimmen viele weitere Prozesse wie konvektive Luftmassenmischung und Kondensatverdunstung die Feuchtigkeitsverteilung und Dynamik der Troposphäre. Wegen der Komplexität der Prozesse werden diese in Atmosphärenmodellen durch Parametrisierungen repräsentiert. Parametrisierungen können sich in verschiedenen Atmosphärenmodellen unterscheiden und sind oft aus Feuchtigkeitsmessungen allein nicht validierbar [Field et al. 2014]. Sherwood et al. [2014] führen die Hälfte der Unsicherheit der Klimasensitivität auf eine Verdopplung der CO_2 -Konzentrationen auf unterschiedliche Repräsentationen konvektiver Luftmassenmischung in verschiedenen Klimamodellen zurück.

Das Konzentrationsverhältnis von Wasserisotopologen kann in diesem Zusammenhang wichtige Informationen enthalten. Wasserisotopologe unterscheiden sich in ihren Dampfdrücken und werden daher bei Phasenübergängen fraktioniert. Das Verhältnis der Konzentrationen verschiedener Wasserisotopologen erlaubt es deshalb, kondensationsbedingte Dehydrierung einer Luftmasse von Prozessen wie Luftmassenmischung zu unterscheiden. Auf Grund dieser komplementären Information zur Luftfeuchtigkeit wird seit einigen Jahren die Simulation von Wasserisotopologen in verschiedenen Atmosphärenmodellen implementiert. Beispielsweise untersuchten Wright et al. [2009] mit Hilfe von Wasserisotopologen den Einfluss von Kondensatverdunstung im GISS-Modell. Risi et al. [2012] nutzten Wasserisotopologe um überschätzte Diffusion als Ursache für einen Feuchtigkeitsbias des LMDZ4-Modells zu identifizieren. Field et al. [2014] bewerteten mit Hilfe von Wasserisotopologen unterschiedliche Parametrisierungen konvektiver 'entrainment-strength' im GISS E2-Modell.

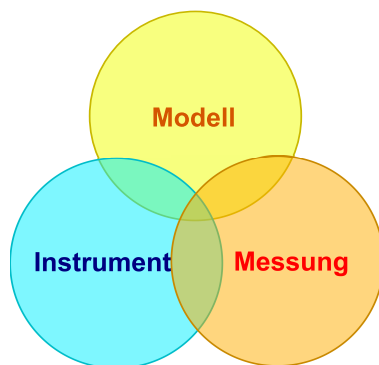


Abbildung 1: Themenfelder der Doktorarbeit. Mit dieser Arbeit werden Fortschritte in drei komplementären Bereichen der Isotopologen-Forschung erzielt. Instrument: Ein Algorithmus zur Reduktion optischer Interferenzen verbessert die Messgenauigkeit des ISOWAT I-Spektrometers für flugzeuggestützte Wasserisotopologen-Messungen um einen Faktor 2. Messung: Diese Arbeit stellt Wasserisotopologen-Messungen aus der planetaren Grenzschicht und die weltweit ersten regelmäßigen in-situ-Messungen von Wasserisotopologen aus der oberen Troposphäre vor. Modell: Zur Interpretation der Messung wurden hier idealisierte Isotopologen-Modelle entwickelt, die in Verbindung mit den Messungen Einblick in Prozesse des hydrologischen Kreislaufs geben.

Zum Vergleich mit den Modellen stellen verschiedene satellitengestützte Instrumente globale Isotopologen-Datensätze der unteren/mittleren Troposphäre und unteren Stratosphäre zu Verfügung¹. Wegen hoher systematischer Messunsicherheit der Fernerkundungsmessungen und dem Mangel an in-situ Isotopologen-Messungen der mittleren und oberen Troposphäre beschränkt sich die Verwendung der Messungen bisher meist auf den Vergleich geographischer Muster der Isotopie in Modell und Messung [Field et al. 2014].

Diese Arbeit stellt Ergebnisse aus dem Feld der Isotopologen-Forschung vor, die von Messungen in der planetaren Grenzschicht bis zu Beobachtungen in der oberen Troposphäre reichen (Abbildung 2). Fortschritte liegen in den drei komplementären Bereichen Instrumentenentwicklung, Messung und Modellierung. In dieser Verbindung gibt die Arbeit einen tieferen Einblick in den atmosphärischen Teil des hydrologischen Kreislaufs.

Abschnitt 3 stellt eine 18-monatige Messreihe der Isotopologe H_2^{16}O , H_2^{18}O und HDO in Karlsruhe (Deutschland) vor. Sie wurde im Rahmen des Projekts MUSICA (Multiplatform remote Sensing of Isotopologues for investigating the Cycle of Atmospheric water) gemessen und zeigt den Einfluss saisonaler, wetterbedingter und lokaler Prozesse auf die Isotopie von Wasserdampf der planetaren Grenzschicht in Karlsruhe. Für ein umfassendes Verständnis der Messungen wurde ein neues lagrangesches Isotopologen-Modell entwickelt. Es ist in der Lage die Isotopologen-Messreihe aus Karlsruhe gut zu reproduzieren und wird genutzt, um Feuchtigkeitsquellen in der planetaren Grenzschicht zu beziffern und den Prozess der Schnee verdunstung genauer zu beschreiben.

Ein instrumenteller Teil (Abschnitt 4) beschreibt die Herausforderung von Isotopologenmessungen bei geringen Konzentrationen in der oberen Troposphäre. In diesem Kapitel wird eine Charakterisierung des Laserspektrometers ISOWAT I [Dyhoff et al. 2010] für flugzeuggestützte Messungen in der oberen Troposphäre durchgeführt. Ein Algorithmus

¹SCIAMACHY (unteren Troposphäre, [Frankenberg et al. 2009]), TES (mittleren Troposphäre, [Worden et al. 2007]), IASI (mittlere Troposphäre, [Schneider und Hase 2011]), ACE-FTS (TTL/LMS/LS (Tropical Tropopause Layer / Lowermost Stratosphere / Lower Stratosphere), [Randel et al. 2012]), MIPAS (TTL/LMS/LS, [Steinwagner et al. 2010])

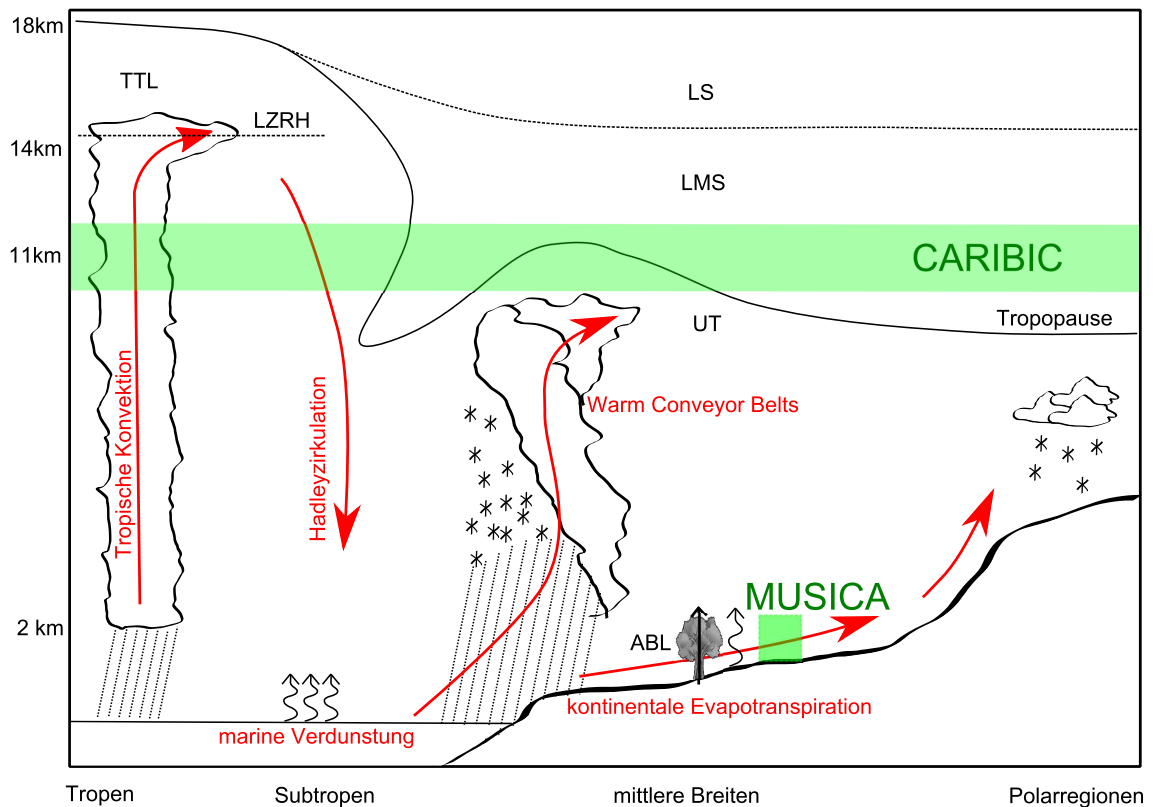


Abbildung 2: Einordnung der hier vorgestellten Wasserisotopologen-Messungen in den hydrologischen Kreislauf. rot: wichtige Transportpfade im atmosphärischen hydrologischen Kreislauf. grün: Messregionen der Isotopologen-Messungen, die im Rahmen der Projekte MUSICA (Multiplatform remote Sensing of Isotopologues for investigating the Cycle of Atmospheric water) und CARIBIC (Civil Aircraft for Regular Investigation of the Atmosphere Based on an Instrument Container) untersucht wurden. Isotopologen-Messungen, die im Rahmen des Projekts MUSICA in Karlsruhe (Deutschland) durchgeführt wurden, werden hier verwendet um Prozesse in der kontinentalen atmosphärischen Grenzschicht (ABL von Atmospheric Boundary Layer) zu studieren. Die weltweit ersten regelmäßigen in-situ Messungen von Wasserisotopologen in der oberen Troposphäre (UT von Upper Troposphere) belegen erstmals den Einfluss unterschiedlicher Transportmechanismen wie tropischer Konvektion und Warm Conveyor Belts auf die Isotopie der UT. LS: untere Stratosphäre (von Lower Stratosphere), LMS: Lower Most Stratosphere, TTL: Tropical Tropopause (Transition) Layer, LZRH: Höhe neutraler Strahlungswärmung (Level of Zero Radiative Heating).

mus wird beschrieben, der es erlaubt, in der Postprozessierung die Messunsicherheit von ISOWAT I durch optische Interferenzen um einen Faktor 2 zu reduzieren. Außerdem wird ein Verfahren vorgestellt, das es ermöglicht, Messunsicherheiten für jede Einzelmessung von ISOWAT I in der Postprozessierung zu bestimmen. Auf Grundlage dieser Unsicherheiten kann eine objektive Qualitätsfilterung von Messungen durchgeführt werden. Weiter wird in diesem Kapitel ein neues Kalibrationskonzept für Instrumente zur Isotopologenmessung vorgestellt, das schnelle und verlässliche Kalibrationen im Labor und im Feldeinsatz ermöglicht. Abschnitt 4.3 gibt einen kurzen Überblick zur Weiterentwicklung des Spektrometers zum ISOWAT II-Prototypen. Dieser erweitert das obere ISOWAT I-Messlimit von 800 ppm Luftfeuchtigkeit auf 30.000 ppm. Während der MUSICA-Satellitenvalidierungs-Kampagne wurde ISOWAT II für flugzeuggestützte in-situ Messungen von $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ zwischen 0 und 7 km Höhe eingesetzt. Die Messungen ermöglichten systematische Biases im $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Verhältnis von IASI-Fernerkundungsmessungen von 50 % zu identifizieren.

Seit 2010 ist das ISOWAT I-Spektrometer Bestandteil von CARIBIC (Civil Aircraft for Regular Investigation of the Atmosphere Based on an Instrument Container). Im Rahmen des Projekts wird regelmäßig ein Container mit wissenschaftlichen Messinstrumenten auf einem Lufthansa Passagierflugzeug installiert. Zusammen untersuchen die Instrumente mehr als 100 Spurengase der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre. Nach Charakterisierung von ISOWAT I, Reduktion der Messunsicherheit und Qualitätsfilterung der Messungen ist der weltweit erste Datensatz mit regelmäßigen HDO/H₂¹⁶O-in-situ Messungen der oberen Troposphäre entstanden (Abschnitt 5). Mit ihrer große räumlichen und zeitlichen Abdeckung belegen die Messungen erstmalig, dass unterschiedliche Transportpfade und Dehydrierungsmechanismen charakteristische HDO/H₂¹⁶O-Verhältnisse in der Feuchtigkeit der oberen Troposphäre hinterlassen.

2. Wasserisotopologie als Tracer

Wasserisotopologie unterscheiden sich in physikalischen Eigenschaften wie Dampfdruck und Diffusionsgeschwindigkeit. Phasenübergänge im hydrologischen Kreislauf führen daher zur Fraktionierung unterschiedlicher Wasserisotopologie. Die Konzentrationsverhältnisse von Wasserisotopologen enthalten daher komplementäre Information zur Luftfeuchtigkeit und können helfen das Verständnis des hydrologischen Kreislaufs zu verbessern.

Bereits 1936 führten Riesenfeld und Chang [1936] Isotopologen-Messungen an Niederschlag durch und diskutierten dampfdruckbedingte Fraktionierung (VIE: Vapor Pressure Isotope Effect, Abschnitt 2.1.2) von Wasserisotopologen bei der Verdunstung. Dansgaard [1953] beschreibt die Abreicherung einer Luftmasse an schweren Isotopologen mit zunehmendem Ausregnungsgrad und sinkender Taupunkttemperatur (Temperatureffekt) als einen durch VIE verursachten graduellen Rayleigh-Prozess [Rayleigh und Ramsay 1894]. Craig [1961] fand mit globaler Gültigkeit die sogenannte Meteoric Water Line (MWL), einen Zusammenhang zwischen den Isotopologen H_2^{16}O , H_2^{18}O und HDO in Niederschlag. Craig und Gordon [1965] stellen ein einfaches Evaporations-Kondensations-Modell vor, um die globale MWL qualitativ zu erklären. Es berücksichtigt neben VIE zusätzliche kinetische Fraktionierung (KIE: Kinetic Isotope Effect, Abschnitt 2.1.3) bei der Verdunstung aus dem Ozean. Dansgaard [1964] diskutiert die Verwendung des Temperatureffekts zur Rekonstruktion von Paläotemperaturen aus Isotopologen-Messungen an Eisbohrkernen. Seit 1961 stellen Isotopologen-Messungen von Niederschlag im Rahmen des GNIP (Global Network for Isotopes in Precipitation) einen globalen Datensatz an Wasserisotopologen-Messungen dar und kryogene Probensammlung [Taylor 1968] ermöglicht die Untersuchung der Isotopie von Wasserdampf der Atmosphäre. Heute erlauben neue Laserabsorptionsverfahren die flugzeuggestützte und hochaufgelöste in-situ Messung atmosphärischer Wasserisotopologen-Konzentrationen [Webster und Heymsfield 2003; Hanisco et al. 2007; Iannone et al. 2009b; Sayres et al. 2010] und Fernerkundungsmessungen von Satelliten [Payne et al. 2007; Worden et al. 2007; Steinwagner et al. 2007; Schneider und Hase 2011] ermöglichen regelmäßige Beobachtungen von Wasserisotopologen mit globaler Abdeckung.

Abschnitt 2.1 gibt einen Überblick über Vorkommen und Eigenschaften verschiedener Wasserisotopologie. Abschnitt 2.2 führt aus, wie das Konzentrationsverhältnis von Wasserisotopologen zur Interpretation verschiedener Prozesse genutzt werden kann. Abschnitt 2.3 gibt Beispiele für die Verwendung von Wasserisotopologen zur Untersuchung des hydrologischen Kreislaufs.

2.1. Isotopenphysik

2.1.1. Hintergrund und Definitionen

Isotope bezeichnen Atome des gleichen chemische Elements mit unterschiedlicher Neutronenzahl. Isotopologie bezeichnen entsprechend Moleküle, deren atomare Bestandteile sich nur in ihrer Isotopenform unterscheiden. Wasser in der Atmosphäre tritt in unterschiedlichen Isotopologenformen auf. Das stabile Isotopolog H_2^{16}O ist das bei weitem häufigste Wasserisotopolog. Andere Wasserisotopologie können in stabile und radioaktive (z.B. TTO, HTO) Isotopologen-Formen unterschieden werden. Tabelle 1 zeigt die häufigsten stabilen Wasserisotopologie im hydrologischen Kreislauf und ihre relative Häufigkeit in dem Ozeanwasserstandard VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water).

Tabelle 1: Häufigste stabile Wasserisotopologe und Verhältnisse im VSMOW-Standard (Vienna Standard Mean Ocean Water). Die Kurzform HDO bezeichnet das Isotopolog $\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$.

H_2^{16}O	1.000.000
H_2^{18}O	2005
H_2^{17}O	373
HDO	312

Definition der δ -Notation

Üblicherweise wird bei der Angabe von Konzentrationsverhältnissen zweier Isotopologe in einer Wasserprobe ein seltenes Wasserisotopolog mit dem häufigsten Wasserisotopolog H_2^{16}O verglichen:

$$\tilde{R}_D = \frac{[\text{HDO}]}{[\text{H}_2^{16}\text{O}]} \quad \text{bzw.} \quad \tilde{R}_{18} = \frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}]}{[\text{H}_2^{16}\text{O}]} \quad (1)$$

Eckige Klammern bezeichnen die Konzentrationen der Isotopologe.

Wegen geringer Konzentrationen der seltenen Wasserisotopologe wird üblicherweise nicht das absolute Zahlenverhältnis betrachtet, sondern die Abweichung des Konzentrationsverhältnisses von Wasserisotopologen in einer Probe (R_{Probe}) relativ zu dem Verhältnis der Konzentrationen in einem Referenzstandard angegeben. Historisch wurde als Referenz meist der Ozeanwasserstandard SMOW von Craig [1961] verwendet. Heute wird als Referenzstandard gewöhnlich der mittlere Ozeanwasser-Standard VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water, Tabelle 1) genutzt (\tilde{R}_{VSMOW}), der sich am historischen SMOW orientiert:

$$R_{D,\text{VSMOW}} = \frac{\tilde{R}_{D,\text{Probe}}}{\tilde{R}_{D,\text{VSMOW}}} \quad (2)$$

$$R_{18,\text{VSMOW}} = \frac{\tilde{R}_{18,\text{Probe}}}{\tilde{R}_{18,\text{VSMOW}}}$$

Die δ -Notation gibt Abweichungen der Isotopologenverhältnisse relativ zum Referenzstandard in Promille an:

$$\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}(\text{H}_2\text{O}) = \left(\frac{\tilde{R}_{D,\text{Probe}}}{\tilde{R}_{D,\text{VSMOW}}} - 1 \right) \cdot 1000 = (R_{D,\text{VSMOW}} - 1) \cdot 1000 \quad [\text{in } \text{‰}]$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}(\text{H}_2\text{O}) = \left(\frac{\tilde{R}_{18,\text{Probe}}}{\tilde{R}_{18,\text{VSMOW}}} - 1 \right) \cdot 1000 = (R_{18,\text{VSMOW}} - 1) \cdot 1000 \quad [\text{in } \text{‰}] \quad (3)$$

Dieser Definition folgend hat eine Probe mit $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}(\text{H}_2\text{O})=0$ das gleiche HDO/ H_2^{16}O -Konzentrationsverhältnis wie der VSMOW-Standard. Positive δ -Werte entsprechen Was-

Tabelle 2: Isotopologenverhältnisse im hydrologischen Kreislauf nach Sodemann [2006].

Natürliche Reservoirs	δD	$\delta^{18}O$
Ozeanwasser	-28...+10	-6...+3
Arktisches Meereis	0...+25	-3...+3
Mariner Wasserdampf	-100...-75	-15...-11
Tschadsee	+15...+50	+8...+16
Alpine Gletscher	-130...-90	-19...-3
Grönland	<-150...-100	-39...-25
Antarktis	<-150...-100	-60...25

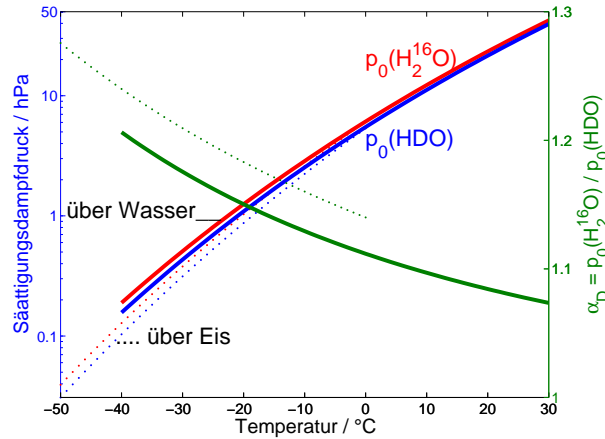


Abbildung 3: Sättigungsdampfdrücke (p_0) von $H_2^{16}O$ und HDO zwischen -50 und $+30$ °C über Flüssigkeit bzw. Eis. $p_0(H_2^{16}O)$ nach (Smithsonian Tables, 1984, nach Goff und Gratch, 1946). grün (durchgezogene Linie): Fraktionierungsfaktor über Flüssigkeit [Horita und Wesolowski 1994] grün (gestrichelte Linie): Fraktionierungsfaktor über Eis [Jancso und Van Hook 1974].

ser, das ein höheres Isotopologenverhältnis aufweist, als der mittlere Ozeanwasserstandard. Wasser mit $\delta D_{VSMOW}(H_2O) = -1000$ ‰ enthält kein HDO.

Da diese Arbeit ausschließlich Wasserisotopologe diskutiert, werden der besseren Übersichtlichkeit wegen anstatt der Bezeichnungen $\delta D_{VSMOW}(H_2O)$ und $\delta^{18}O_{VSMOW}(H_2O)$ die kürzeren Schreibweisen δD und $\delta^{18}O$ verwendet. $R_{D,VSMOW}$ und $R_{D,VSMOW}$ werden mit der Schreibweise R_D und R_{18} abgekürzt.

Tabelle 2 zeigt δD und $\delta^{18}O$ verschiedener natürlicher Reservoirs.

Definition der Einheit ppm

Zur Beschreibung von H_2O -Konzentrationen wird in dieser Arbeit die Einheit ppm verwendet. Dem WMO Report 206 von 2011 folgend bezeichnet ppm hier $\mu mol H_2O$ pro mol trockener Luft.

2.1.2. Gleichgewichtsfractionierung VPIE (Vapor Pressure Isotope Effect)

Wegen ihrer unterschiedlichen Massen unterscheiden sich Wasserisotopologe in ihren Sättigungsdampfdrücken ($p_0(H_2^{16}O) > p_0(H_2^{18}O) > p_0(HDO)$). Diese resultieren aus unterschiedlichen Nullpunktenergien der Isotopologe, die wiederum von der reduzierten Masse der Isotopologe abhängen. Mit sinkendem Dampfdruck steigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Isotopologs in der Phase mit den stärkeren Bindungen. Da die Phasenübergänge

reversibel sind, stellt sich nach genügend langer Zeit ein Gleichgewicht ein. Die dampfdruckbedingte Isotopologen-Fraktionierung zwischen zwei Phasen wird daher auch als Gleichgewichtsfraktionierung bezeichnet.

$$\alpha_{D,Dampf,flüssig}(T) = \frac{R_{D,flüssig}}{R_{D,Dampf}} = \frac{[\text{HDO}]_{flüssig}/[\text{H}_2^{16}\text{O}]_{flüssig}}{p(\text{HDO})/p(\text{H}_2^{16}\text{O})} = \frac{p_0(\text{H}_2^{16}\text{O})}{p_0(\text{HDO})} > 1$$

$$\alpha_{18,Dampf,flüssig}(T) = \frac{R_{18,flüssig}}{R_{18,Dampf}} = \frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}]_{flüssig}/[\text{H}_2^{16}\text{O}]_{flüssig}}{p(\text{H}_2^{18}\text{O})/p(\text{H}_2^{16}\text{O})} = \frac{p_0(\text{H}_2^{16}\text{O})}{p_0(\text{H}_2^{18}\text{O})} > 1$$

$\alpha_{D,Dampf,flüssig}(T), \alpha_{18,Dampf,flüssig}(T)$:	Temperaturabhängige Fraktionierungsfaktoren
$R_{D,flüssig}, R_{18,flüssig}$:	Verhältnis der Wasserisotopologe in der Flüssigphase
$R_{D,Dampf}, R_{18,Dampf}$:	Verhältnis der Wasserisotopologe in Wasserdampf
p :	Partialdruck über natürlichem Wasser
p_0 :	Sättigungsdampfdruck über reinem H_2^{16}O , HDO oder H_2^{18}O

Abbildung 3 zeigt die Sättigungsdampfdrücke $p_0(\text{H}_2^{16}\text{O})$ und $p_0(\text{HDO})$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke ist Ursache für einen Anstieg des Fraktionierungsfaktors bei niedrigen Temperaturen.

Die Gleichgewichtsfraktionierungsfaktoren α ($\alpha_{D,Dampf,flüssig}, \alpha_{18,Dampf,flüssig}, \alpha_{D,Dampf,Eis}, \alpha_{18,Dampf,Eis}$) lassen sich in Labormessungen für verschiedene Phasenübergänge und unterschiedliche Temperaturen bestimmen:

$$\alpha_{D,Dampf,flüssig} = e^{115,88 \cdot (T^3/10^{11}) - 162,01 \cdot (T^2/10^8) + 794,84 \cdot (T/10^6) - 161,04 \cdot (10^{-3}) + 299,92 \cdot (10^4/T^3)}$$

$$\alpha_{18,Dampf,flüssig} = e^{-76,85 \cdot 10^{-4} + 671,23 \cdot (10^{-2}/T) - 166,64 \cdot (10^1/T^2) + 350,41 \cdot (10^3/T^3)}$$

$$\alpha_{D,Dampf,Eis} = e^{-0,0945 + 16829/T^2}$$

$$\alpha_{18,Dampf,Eis} = e^{-0,028224 + 11,839/T}$$

T :	Temperatur in K
$\alpha_{Dampf,flüssig}$:	Fraktionierung zwischen Flüssig- und Gasphase nach Horita und Wesolowski [1994]
$\alpha_{Dampf,Eis}$:	Fraktionierung zwischen Eis- und Gasphase nach Jancso und Van Hook [1974]

Tabelle 3 zeigt die Fraktionierungsfaktoren nach Horita und Wesolowski [1994] und Jancso und Van Hook [1974] für verschiedene Temperaturen.

Finden im hydrologischen Kreislauf Phasenübergänge im thermodynamischen Gleichgewicht statt, lassen sie sich mit Hilfe der Gleichgewichtsfraktionierung beschreiben. Verdunstung aus dem Ozean ist auf Grund der Gleichgewichtsfraktionierung gegenüber der Flüssigphase an schweren Isotopologen abgereichert (Tabelle 2). Findet während des großskaligen Transports von Luftmassen Ausregnung statt, gehen bevorzugt schwere Isotopologe in das Kondensat über, so dass die $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ - und $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Verhältnisse des Wasserdampfs kontinuierlich mit dem Dehydrierungsgrad der Luft sinken. Wegen der hohen reduzierten Masse von HDO sind Änderungen im δD etwa 8 mal stärker als im $\delta^{18}\text{O}$ zu beobachten.

Tabelle 3: Gleichgewichtsfractionierungsfaktoren bei unterschiedlichen Temperaturen. $T \geq 0$ °C: Fractionierungsfaktoren über Flüssigkeit nach Horita und Wesolowski [1994]. $T < 0$ °C: Fractionierungsfaktoren über Eis nach Jancso und Van Hook [1974].

T [°C]	α_D	α_{18}
40	1,064	1,008
30	1,074	1,009
20	1,082	1,010
10	1,097	1,011
0	1,112	1,012
-10	1,160	1,017
-20	1,183	1,019
-30	1,209	1,021

2.1.3. Kinetische Fractionierung KIE (Kinetic Isotope Effect)

Finden Phasenübergänge schnell und damit nicht im Gleichgewicht statt, kommt zur Gleichgewichtsfractionierung α eine kinetische Fractionierung mit Trennfaktor α_{kin} hinzu:

$$\alpha_{\text{effektiv}} = \alpha(T) \cdot \alpha_{\text{kin}} \quad (6)$$

Ein prominentes Beispiel für kinetische Fractionierung ist Verdunstung aus dem Ozean in untersättigte Luft. Sie ist begrenzt durch den Transport durch die laminar-viskose Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und turbulent durchmischter Atmosphäre. Aufgrund unterschiedlicher Diffusionseigenschaften unterscheidet sich der Transferwiderstand für die verschiedenen Isotopologe. Die Diffusionskonstanten D der Isotopologe hängen von der Masse der Isotopologe ab: $D \propto m^{-\frac{1}{2}}$. Im Fall rein molekularer Diffusion beispielsweise in Bodenporen ergibt sich der kinetischer Fractionierungsfaktor² α_{kin} aus dem Verhältnis der Diffusionskonstanten verschiedener Isotopologe. Merlivat [1978] bestimmte experimentell das Verhältnis der Diffusionskonstanten der Isotopologe in Luft (D_m):

$$D_{D,m} = \frac{D_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{D_{\text{HDO}}} = 0,9755 \pm 0,0009 \quad (7)$$

$$D_{18,m} = \frac{D_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{D_{\text{H}_2^{18}\text{O}}} = 0,9723 \pm 0,0007$$

Im Fall molekularer Diffusion ist α_{kin} maximal und es gilt $\alpha_{\text{kin}} = D_m^{-1}$. Im Fall turbulenten Transports zum Beispiel über offenen Wasserkörpern sinkt der Einfluss kinetischer Fractionierung. Tabelle 4 gibt einen Überblick zu kinetischen Fractionierungsfaktoren unter verschiedenen Bedingungen bei der Verdunstung.

Für $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ können KIE und VPIE ähnliche Größenordnung haben, für $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ ist VPIE wegen der höheren reduzierten Masse von HDO in der Regel deutlich größer als KIE.

²In der Isotopenphysik wird der Begriff kinetische Fractionierung oft für irreversible chemische oder biochemische Reaktion verwendet und von transportbedingter Fractionierung zum Beispiel durch die Massenabhängigkeit der Diffusionskonstante unterschieden. Im dem Feld der Wasserisotopologe hat sich die Bezeichnung 'kinetische Fractionierung' für transportbedingte Isotopentrennung etabliert und wird in diesem Sinn auch in dieser Arbeit verwendet.

Tabelle 4: Kinetische Fraktionierungsfaktoren für Verdunstung.
 D_m : Verhältnis der Diffusionskonstanten zweier Wasserisotopologe.

	$\alpha_{\text{kin},\delta\text{D}}$	$\alpha_{\text{kin},\delta^{18}\text{O}}$
$\alpha_{\text{kin}} \sim D_m^{-1}$, trockener Boden, Modell [Mathieu und Bariac 1996]	1,0251	1,0281
$\alpha_{\text{kin}} \sim D_m^{-2/3}$, feuchter Boden, Modell [Mathieu und Bariac 1996]	1,0168	1,0187
offener Ozean, 2 m/s Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe, Labor [Merlivat und Jouzel 1979]	1,0058	1,0066
offener Ozean, 10 m/s Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe, Labor [Merlivat und Jouzel 1979]	1,0038	1,0043
offener Ozean, empirisch [Pfahl und Wernli 2009]	1,0039	1,0076

2.2. Interpretation von Isotopologen-Messungen

δD und $\delta^{18}\text{O}$ ändern sich im hydrologischen Kreislauf mit dem Grad der Dehydrierung einer Luftmasse, durch Mischung von Luftmassen und durch KIE bei Phasenübergängen im Ungleichgewicht. Wichtige Konzepte zur Interpretation von Isotopologen-Messungen lauten daher:

1. Isotopologenverhältnisse sind ein Indikator für kondensationsbedingte Luftmassendehydrierung und erlauben es, unterschiedliche Dehydrierungsmechanismen zu unterscheiden [Schneider et al. 2014].
2. Unterschiedliche Isotopologenverhältnisse verschiedener Feuchtigkeitsquellen und Reservoirs eröffnen die Möglichkeit, den Beitrag einzelner Quellen zur Luftfeuchtigkeit zu quantifizieren [Hanisco et al. 2007].
3. Aus Kombination dreier Wasserisotopologe ist es möglich Fraktionierung durch VPIE und KIE zu unterscheiden und Rückschlüsse auf mikrophysikalische Prozesse zu ziehen [Jouzel und Merlivat 1984].
4. Klimaarchive speichern die Isotopologenverhältnisse vergangener Zeiten. Wegen eines Zusammenhangs zwischen Isotopologenverhältnis und Taupunkttemperatur werden Wasserisotopologe als Proxy für Paläotemperaturen verwendet [Dansgaard 1964].

Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über diese Anwendungsmöglichkeiten. Dazu wird vorerst von der idealisierten Annahme ausgegangen, dass jeweils nur ein Prozess die Isotopie einer Luftmasse bestimmt.

2.2.1. Das Rayleigh-Modell für graduelle Dehydrierung

In der Atmosphäre ist Abkühlung von Luftmassen eine wichtige Ursache für Dehydrierung. Wird Wasserdampf soweit abgekühlt, dass der Sättigungsdampfdruck des Wassers $p_0(T)$ den Wasserdampfdruck unterschreitet, findet Kondensation statt.

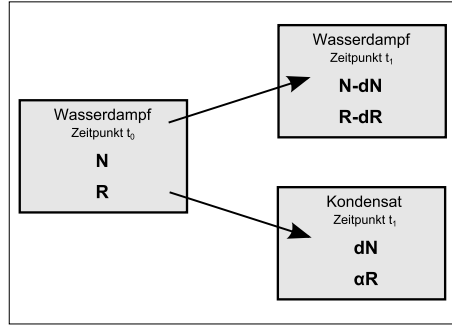


Abbildung 4: Beschreibung infinitesimaler Kondensation von Luftfeuchtigkeit mit dem Rayleigh-Modell.

N:	Anzahl von H ₂ O-Molekülen zum Zeitpunkt t_0
R:	Isotopologenverhältnis zum Zeitpunkt t_0
dN und dR:	Änderung von N und R zwischen t_0 und t_1
$\alpha(T)$:	Temperaturabhängiger Fraktionierungsfaktor.

Nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung sinkt der Sättigungsdampfdruck $p_0(T)$ stark nicht-linear mit der Temperatur T :

$$\frac{dp_0(T)}{dT} = \frac{H}{T(v_g - v_f)} \approx \frac{H}{v_g} = \frac{H \cdot p_0}{R_v T^2} \quad (8)$$

$p_0(T)$:	Sättigungsdampfdruck von Wasser über der Flüssigphase
T :	Temperatur
H :	molare Verdampfungsenthalpie
v_g :	molares Volumen der Flüssigphase
v_g :	molares Volumen der Gasphase
R_v :	Gaskonstante von Wasserdampf

Kondensiert Wasser in einem Luftpaket gehen schwere Wasserisotope entsprechend der temperaturabhängigen Fraktionierungsfaktoren $\alpha(T)$ bevorzugt in das Kondensat über. Wird das Kondensat durch Ausregnung entfernt, bleibt isotopisch leichter Wasserdampf in der Wolke zurück. Um die steigende Abreicherung schwerer Wasserisotope in der Wolke mit fortschreitendem Dehydrierungsgrad zu beschreiben, wird häufig ein Rayleigh-Modell [Rayleigh und Ramsay 1894; Dansgaard 1964; Johnson et al. 2001a] verwendet:

Kondensiert aus einer Luftmasse mit N H₂O-Molekülen und Isotopologenverhältnis R eine infinitesimale Menge (dN) H₂O-Moleküle aus, so beträgt das Isotopologenverhältnis im Kondensat $\alpha(T) \cdot R$ (Abbildung 4). Die Massenbilanz lautet:

$$RN = (R - dR)(N - dN) + \alpha(T) \cdot R \cdot dN \quad (9)$$

Unter Vernachlässigung des Produkts der differentiellen Größen folgt daraus:

$$\frac{dR}{R} = (\alpha(T) - 1) \cdot \frac{dN}{N} \quad (10)$$

Für konstante Temperatur lässt sich die Gleichung integrieren und es folgt ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem Isotopologenverhältnis und dem Dehydrierungsgrad:

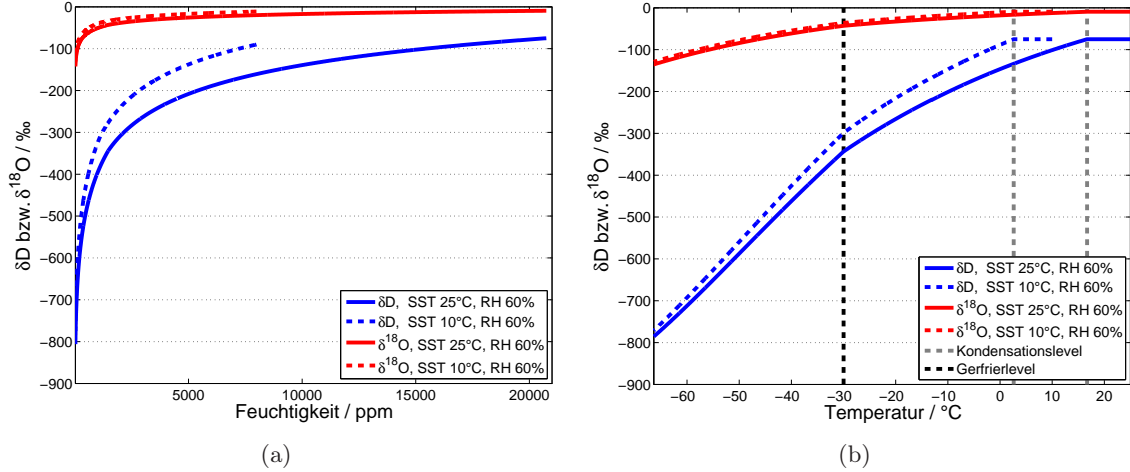


Abbildung 5: Rayleigh-Kurven für Luftmassen mit Herkunft aus Regionen mit unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit (RH) und Ozeanoberflächentemperatur (SST). (a) Der Anteil schwerer Wasserisotopologe in Wasserdampf sinkt durch Kondensation mit steigendem Dehydrierungsgrad. (b) Mit sinkender Taupunkttemperatur einer Luftmasse sinkt der Anteil schwerer Wasserisotopologe in Wasserdampf durch Kondensation.

$$R = R_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{\alpha-1} \quad (11)$$

N_0 : Anzahl an H_2O -Molekülen in der Luftmasse zu Beginn des Prozesses

R_0 : Isotopologen Verhältnis zu Beginn des Prozesses

$\frac{N}{N_0}$: Dehydrierungsgrad. Der Dehydrierungsgrad eines Luftpaketes kann alternativ durch das Verhältnis der Wasserdampf-Mischungsverhältnisse oder in guter Näherung durch das Verhältnis der spezifischen Luftfeuchtigkeiten ausgedrückt werden.

Da in der Atmosphäre Dehydrierungsgrad und Temperatur wegen Gleichung 8 zusammenhängen, ist α nicht konstant. Zur Berechnung von Rayleigh-Kurven $R\left(\frac{N}{N_0}\right)$ kann daher beispielsweise graduelle Dehydrierung entlang eines idealisierten adiabatischen Temperaturprofils angenommen werden [Johnson et al. 2001b]. In dieser Arbeit werden gemittelte Temperatur-Profile verwendet, die in dem Projekt CARIBIC mit einem Flugzeug während der Auf- und Abstiege gemessen wurden (Appendix B). Als Startwert für die Rechnung wird eine initiale Luftfeuchtigkeit angenommen und die Isotopie im temperaturabhängigen Gleichgewicht mit Ozeanwasser berechnet. Weiter wird angenommen, dass Luft trocken-adiabatisch abkühlt, bis der temperaturabhängige Sättigungsdampfdruck dem Dampfdruck der Luftfeuchtigkeit entspricht, d.h. bis die relative Luftfeuchtigkeit 100 % erreicht. Anschließend wird der Einfluss gradueller Dehydrierung durch Kondensation auf die Isotopologenverhältnisse nach Gleichung 11 berechnet. Es wird dazu angenommen, dass sich Kondensat im isotopischen Gleichgewicht entsprechend der Fraktionierungsfaktoren $\alpha(T)$ bildet und anschließend sofort ausgerechnet wird, so dass es nicht mehr mit der Wolke wechselwirken kann. Bei fehlenden Nukleationskeimen kann unterkühlte Flüssigkeit in Misch-Phasen-Wolken bis zu $-40^\circ C$ existieren. Daher wird hier für Lufttemperaturen bis $-30^\circ C$ Dampfdruck und Isotopenfraktionierung über Flüssigkeit [Horita und Wesolowski 1994] angenommen. Bei Temperaturen unter $-30^\circ C$ wird Fraktionierung über Eis verwendet [Jancso und Van Hook 1974].

Abbildung 5a zeigt Rayleigh-Kurven für ein mittleres tropisches vertikales Druck-Temperatur-Profil (Appendix B). δD zeigt starke Abreicherung in HDO mit zunehmendem Dehydrierungsgrad. Großen Einfluss auf die Isotopie-Feuchtigkeits-Relation einer Luftmasse

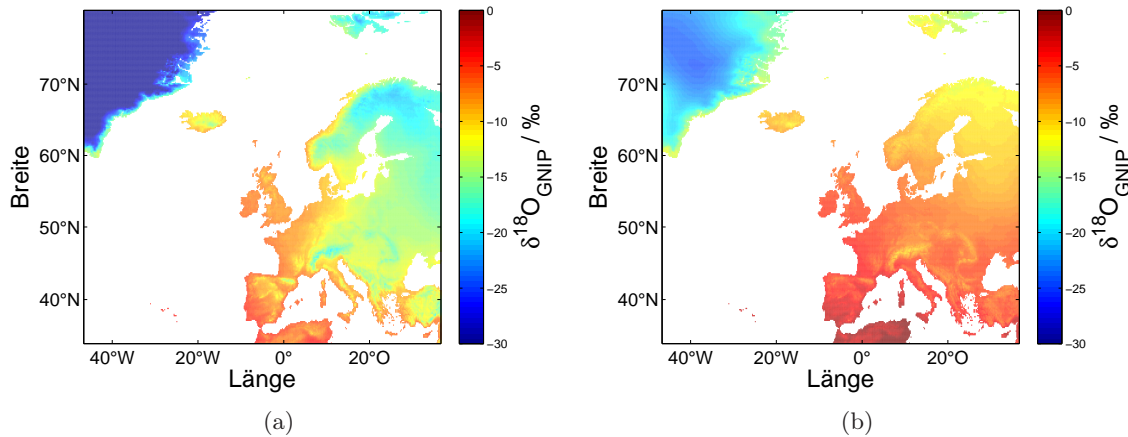


Abbildung 6: Verhältnisse von Wasserisotopologen in Niederschlag. Der Farbcode zeigt $\delta^{18}\text{O}$ des RCWIP-Modells (Regionalized Cluster-based Water Isotope Prediction), das auf Messungen des GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation) beruht. (a) Isotopologenverhältnisse von Niederschlägen im Winter (DJF) (b) Isotopologenverhältnisse von Niederschlägen im Sommer (JJA).

hat deren initiale Feuchtigkeit. Änderungen der Gleichgewichts-isotopie mit der Ozean-Oberflächen-Temperatur betragen im δD nur $\sim 1\text{‰}/^\circ\text{C}$ und haben geringen Einfluss auf die Rayleigh-Kurven. $\delta^{18}\text{O}$ zeigt einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie δD . Wegen des niedrigeren Fraktionierungsfaktors zwischen $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ sind $\delta^{18}\text{O}$ -Änderungen aber um einen Faktor von ~ 8 geringer als in δD . Abbildung 5b zeigt die gleichen Ergebnisse aufgetragen gegen die Temperatur der Luftmasse. Wegen der annähernd exponentiellen Abhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks von der Temperatur ist die Relation zwischen R und T linearer als die Relation von R und Feuchtigkeit. Zwei graue Linien zeigen die unterschiedlichen Kondensationstemperaturen für unterschiedliche Luftfeuchtigkeit am Boden. Bis dieses Level erreicht ist, sinkt lediglich die Temperatur, aber spezifische Luftfeuchtigkeit und Isotopie ändern sich nicht. Am Gefrierlevel wird wegen $\alpha_{\text{Dampf,flüssig}} > \alpha_{\text{Dampf,Eis}}$ die Steigung der R-T-Relation etwas größer.

- Die Relation zwischen Isotopie und Dehydrierungsgrad führt zu globalen isotopischen Mustern. Abbildung 6 illustriert die Abnahme des Isotopologenverhältnisses mit geographischer Breite, Höhe über dem Meeresspiegel und Entfernung zur Küste mit $\delta^{18}\text{O}$ -Daten des auf GNIP-Messungen (Global Network of Isotopes in Precipitation) beruhenden RCWIP-Modells (Regionalized Cluster-based Water Isotope Prediction, [Terzer et al. 2013])³.
- Komplementär zur spezifischen Luftfeuchtigkeit (q) spiegeln Wasserisotopologe den kondensationsbedingten Dehydrierungsgrad q/q_0 einer Luftmasse. Reduzierte ausschließlich Kondensation die Feuchtigkeit einer Luftmasse, ist die Isotopie ein Indikator für q_0 in der Quellregion einer Luftmasse.
- Der Zusammenhang zwischen Isotopie und der Taupunkttemperatur bei Niederschlagsbildung macht Wasserisotopologe zu einem Proxy für die Rekonstruktion von Paläotemperaturen aus Eiskernen [Dansgaard 1964; Jouzel et al. 1997].

³International Atomic Energy Agency: RCWIP (Regionalized Cluster-Based Water Isotope Prediction) Model - gridded precipitation $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ isoscape data. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, <2013>, verfügbar unter <http://www.iaea.org/water> (Download am 2013-05-15).

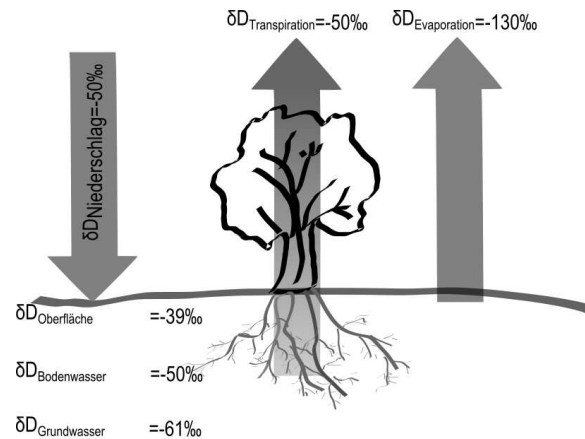


Abbildung 7: Isotopie der Evapotranspiration. Pflanzentranspiration kann Bodenfeuchtigkeit ohne Isotopologen-Fraktionierung in die Dampfform überführen, während Verdunstung von Bodenfeuchtigkeit zu dampfdruckbedingter und kinetischer Isotopologenfraktionierung führt [Zhang et al. 2010].

2.2.2. Quantifizierung unterschiedlicher Quellen

Enthält eine Luftmasse Feuchtigkeit aus zwei unterschiedlichen Quellen, lässt sich im Fall definierter Isotopie der Quellen der Feuchtigkeitsanteil q_{Quelle1} bzw. q_{Quelle2} beider Quellen bestimmen (Partitioning):

$$q_{\text{Mischung}} = q_{\text{Quelle1}} + q_{\text{Quelle2}} \quad (12)$$

$$\delta_{\text{Mischung}} = \frac{q_{\text{Quelle1}} \cdot \delta_{\text{Quelle1}} + q_{\text{Quelle2}} \cdot \delta_{\text{Quelle2}}}{q_{\text{Mischung}}}$$

$q_{\text{Quelle1}}, q_{\text{Quelle2}}$: Feuchtigkeit aus zwei Quellen
 δ : Isotopologenverhältnis δD oder $\delta^{18}\text{O}$

Beispiele für die Verwendung von Isotopologen zur Quantifizierung unterschiedlicher Quellen sind:

- Evapotranspiration bezeichnet die Summe von Feuchtigkeitseintrag durch Evaporation über den Boden $q_{\text{Evaporation}}$ und Transpiration von Pflanzen $q_{\text{Transpiration}}$. Beide Quellen unterscheiden sich deutlich in ihrer Isotopie, da die Isotopie von Pflanzentranspiration im Tagesmittel meist der Isotopie von Bodenfeuchtigkeit entspricht, die Isotopie der Evaporation aber durch VPIE und KIE gegenüber der Isotopie von Bodenwasser verschoben ist (Abbildung 7) [Zhang et al. 2010]. Die unterschiedliche Isotopie der beiden Feuchtigkeitsquellen kann genutzt werden, um die Anteile von Pflanzentranspiration und Evaporation an der Evapotranspiration zu quantifizieren.
- Mischung von Luftmassen unterschiedlicher Feuchtigkeit und Isotopie kann zu starken Abweichungen gegenüber dem Rayleigh-Modell führen. Im theoretischen Grenzwertfall der Verdünnung feuchter Luft mit Trockenluft sinkt die Feuchtigkeit, doch die Isotopie des Gemischs entspricht der Isotopie der feuchten Luft. Zur Quantifizierung kann Gleichung 12 leicht modifiziert werden:

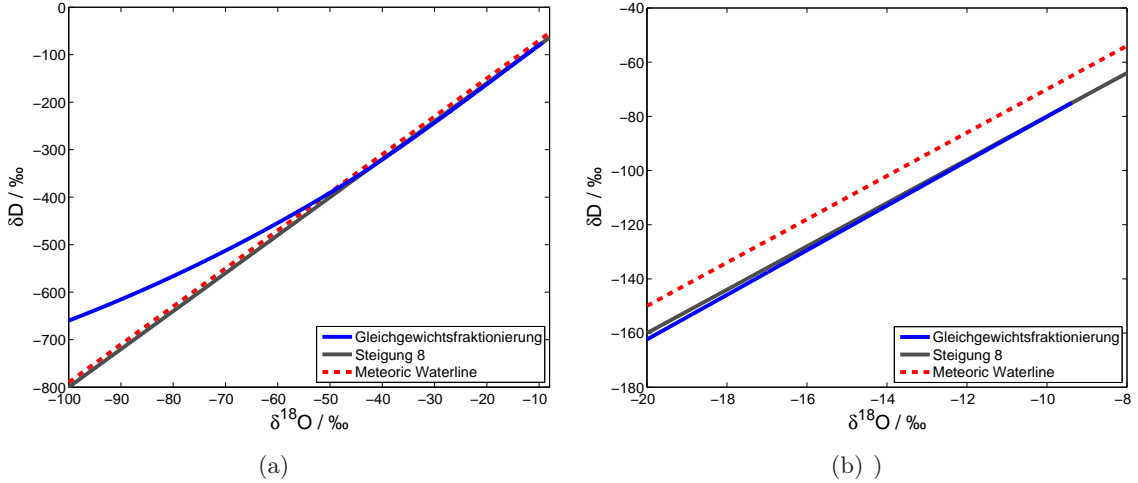


Abbildung 8: δD und $\delta^{18}O$ des Rayleigh-Modells. (a) δD - $\delta^{18}O$ -Relation der blauen Kurve in Abbildung 5. (b) Vergrößerter Ausschnitt aus (a).

$$q_{\text{Mischung}} = f \cdot q_{\text{Quelle1}} + (1 - f) \cdot q_{\text{Quelle2}} \quad (13)$$

$$\delta_{\text{Mischung}} = \frac{f \cdot q_{\text{Luftmasse1}} \cdot \delta_{\text{Luftmasse1}} + (1 - f) \cdot q_{\text{Luftmasse2}} \cdot \delta_{\text{Luftmasse2}}}{q_{\text{Mischung}}}$$

$q_{\text{Luftmasse}}$: Volumenmischungsverhältnisse zweier Luftmassen
 $\delta_{\text{Luftmasse}}$: δD oder $\delta^{18}O$ zweier Luftmassen
 f bzw. $(1 - f)$: relative Anteile der zwei Luftmassen am Gemisch

Hanisco et al. [2007] quantifizieren mit δD -Messungen den Anteil von Luft mit tropischem, konvektivem Ursprung in der extratropischen Lowermost Stratosphere. Noone et al. [2011] quantifizieren mit Isotopologen-Messungen den Feuchtigkeitsfluss aus der marinen Grenzschicht in die freie Troposphäre.

2.2.3. Deuterium Excess als Indikator für kinetische Fraktionierung

Gleichgewichtsfraktionierung führt zu qualitativ ähnlicher Information im δD und $\delta^{18}O$. Bis hinab zu $\delta D \sim -320$ ‰ bzw. $\delta^{18}O \sim -40$ ‰ unterscheiden sich Änderungen lediglich um den dampfdruckbedingten Faktor ~ 8 (Abbildung 8a). Für Luft aus einer Verdunstungsquelle wie dem Ozean mit $\delta D_{\text{Ozean}} \approx 0$ und $\delta^{18}O_{\text{Ozean}} \approx 0$ ähnelt die δD - $\delta^{18}O$ -Relation des Rayleigh-Modells daher über einen weiten Bereich einer Ursprungsgeraden mit Steigung 8. Bereits 1961 wurde eine isotopische globale Meteoric Water Line (MWL) mit dieser Steigung in global verteilten Niederschlägen bestätigt. Im Gegensatz zum Rayleigh-Modell hat die MWL aber einen Ordinatenabschnitt von $+10$ ‰ [Craig 1961a]. Eine Abweichung zur Ursprungsgeraden mit Steigung 8 wird als Deuterium Excess bezeichnet:

$$\text{Deuterium Excess} = \delta D - 8 \cdot \delta^{18}O \quad (14)$$

Dieser Isotopenparameter 2. Ordnung erlaubt es, kinetische Fraktionierungseffekte von dampfdruckbedingter Gleichgewichtsfraktionierung zu separieren, da $\alpha_{\text{kin}, \delta D}$ und $\alpha_{\text{kin}, \delta^{18}O}$ eine ähnliche Größe haben, während sich α_D und α_{18} um einen Faktor 8 unterscheiden. Ein Deuterium Excess der MWL von $+10$ ‰ deutet auf systematische kinetische Fraktionierung

rung während der Verdunstung aus dem Ozean in untersättigte Luft hin. Der Zusammenhang zwischen der Stärke kinetischer Fraktionierung bei der Verdunstung aus dem Ozean und Untersättigungsgrad der Luft wird beispielsweise von Merlivat und Jouzel [1979], Gat [1996], Gat et al. [2003] und Uemura et al. [2008] belegt.

- Die Abhängigkeit der kinetischen Fraktionierung bei der Verdunstung von dem Untersättigungsgrad der Luft macht Deuterium Excess in Eiskernen zu einem Paläoproxy für relative Luftfeuchtigkeit über dem Ozean [Merlivat und Jouzel 1979; Jouzel et al. 1982; Masson-Delmotte et al. 2005].
- Molekularer Diffusion in Bodenporen kann zu besonders starker kinetischer Fraktionierung in kontinentaler Verdunstung führen (Tabelle 4). Deuterium Excess kann daher ein Indikator für kontinentale Verdunstung sein [Aemisegger et al. 2014].
- Kondensatbildung kann bei Übersättigungsbedingungen im starken Ungleichgewicht erfolgen (z.B. Schneebildung bei polaren Temperaturen [Jouzel und Merlivat 1984]). Deuterium Excess kann deshalb ein Indikator für Mikrophysik sein.

2.2.4. Das Craig-Gordon-Modell für Verdunstung

Basierend auf einem linearen Widerstandsmodell [Sverdrup 1951] entwickelten Craig und Gordon [1965] das Craig-Gordon-Modell. Es beschreibt kinetische Fraktionierung bei der Verdunstung in Abhängigkeit von dem Untersättigungsgrad und der Isotopie der Atmosphäre. Zur Herleitung der Craig-Gordon-Gleichung wird hier das $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Verhältnis betrachtet. Die Ausführungen gelten aber analog auch für das $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Verhältnis.

Die Verdunstungsrate von H_2^{16}O kann beschrieben werden als:

$$E(\text{H}_2^{16}\text{O}) = \frac{1}{g} \cdot \frac{p(\text{H}_2^{16}\text{O})_{\text{Grenzschicht}} - p(\text{H}_2^{16}\text{O})_{\text{Atmosphäre}}}{P} \quad (15)$$

$E(\text{H}_2^{16}\text{O})$:	Verdunstungsrate von H_2^{16}O
g :	Transferwiderstand der laminaren Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Wasserdampf für H_2^{16}O
$p(\text{H}_2^{16}\text{O})_{\text{Grenzschicht}}$:	Partialdruck von H_2^{16}O in der laminaren Grenzschicht
$p(\text{H}_2^{16}\text{O})_{\text{Atmosphäre}}$:	Partialdruck von H_2^{16}O in der Atmosphäre
P :	Luftdruck

Für die Verdunstungsrate von HDO gilt entsprechend:

$$\begin{aligned}
 E(\text{HDO}) &= \frac{1}{g'} \cdot \frac{p(\text{HDO})_{\text{Grenzschicht}} - p(\text{HDO})_{\text{Atmosphäre}}}{P} \\
 &= \frac{1}{g'} \cdot \frac{\tilde{R}_{D,\text{Grenzschicht}} \cdot p(\text{H}_2^{16}\text{O})_{\text{Grenzschicht}} - \tilde{R}_{D,\text{Atmosphäre}} \cdot p(\text{H}_2^{16}\text{O})_{\text{Atmosphäre}}}{P}
 \end{aligned} \tag{16}$$

$E(\text{HDO})$:	Verdunstungsrate von HDO
g' :	Transferwiderstand der laminaren Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Wasserdampf für HDO
$p(\text{HDO})_{\text{Grenzschicht}}$:	Partialdruck von HDO in der laminaren Grenzschicht
$p(\text{HDO})_{\text{Atmosphäre}}$:	Partialdruck von HDO in der Atmosphäre
P :	Luftdruck
$\tilde{R}_{D,\text{Grenzschicht}}$:	HDO/H ₂ ¹⁶ O-Konzentrationsverhältnis in der laminaren Grenzschicht
$\tilde{R}_{D,\text{Atmosphäre}}$:	HDO/H ₂ ¹⁶ O-Konzentrationsverhältnis in der Atmosphäre

Unter Annahme einer gesättigten und mit der Flüssigphase equilibrierten laminaren Grenzschicht gilt:

$$R_{D,\text{Grenzschicht}} = \alpha_D(T)^{-1} \cdot R_{D,\text{flüssig}} \tag{17}$$

$R_{D,\text{flüssig}}$: Isotopie des verdunstenden Reservoirs

Unter der weiteren Annahme, dass die Temperatur der Atmosphäre der Temperatur an der Oberfläche gleicht, gilt zudem:

$$RH = \frac{p(\text{H}_2^{16}\text{O})_{\text{Atmosphäre}}}{p(\text{H}_2^{16}\text{O})_{\text{Grenzschicht}}} \tag{18}$$

RH : relative Luftfeuchtigkeit zwischen 0 und 1

Es folgt dann für die Isotopie der Verdunstung:

$$R_{D,\text{Verdunstung}} = \frac{1}{\tilde{R}_{D,\text{VSMOW}}} \frac{E(\text{HDO})}{E(\text{H}_2^{16}\text{O})} = \frac{1}{\alpha_{\text{kin},\delta D}} \frac{R_{D,\text{flüssig}}/\alpha_D(T) - RH \cdot R_{D,\text{Atmosphäre}}}{1 - RH} \tag{19}$$

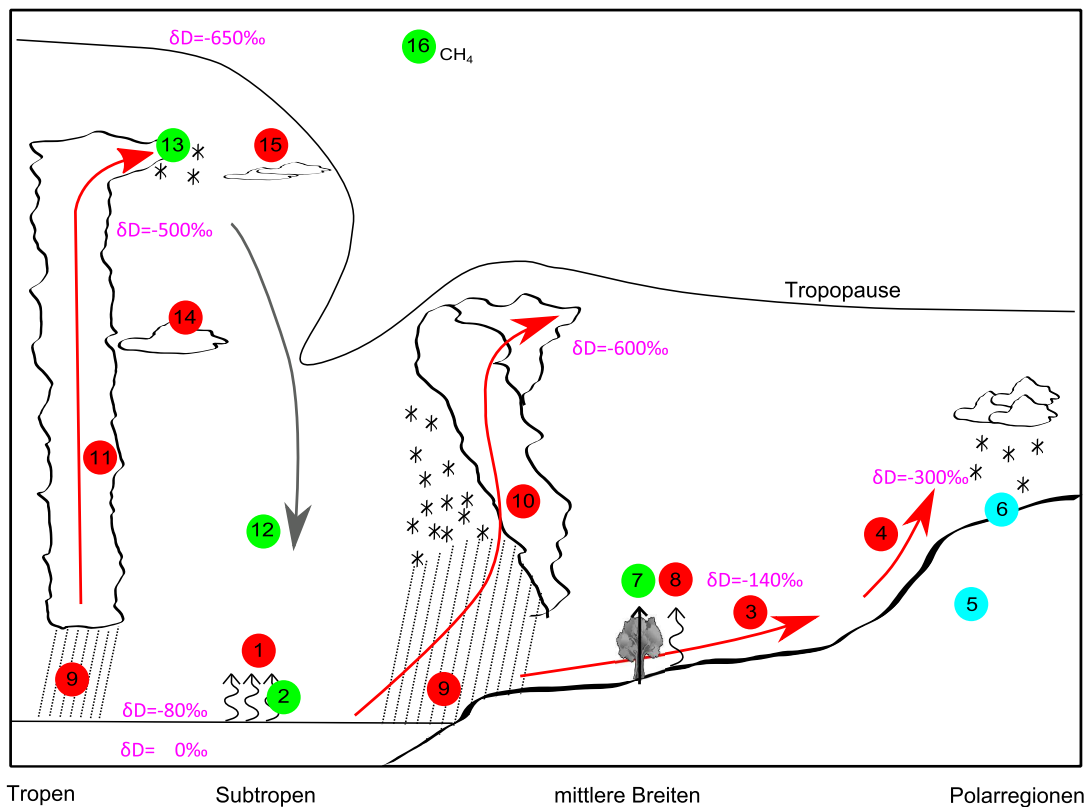
$\alpha_{\text{kin},\delta D} = \frac{g'}{g}$	
$R_{D,\text{Verdunstung}}$:	Auf VSMOW normiertes Isotopologenverhältnis der Verdunstung
$R_{D,\text{flüssig}}$:	Auf VSMOW normiertes Isotopologenverhältnis des verdunstenden Reservoirs
$R_{D,\text{Atmosphäre}}$:	Auf VSMOW normiertes Isotopologenverhältnis von Wasserdampf der Atmosphäre

Die Craig-Gordon-Gleichung wurde in verschiedenen Studien validiert [Benetti et al. 2014; Steen-Larsen et al. 2014] und zeigt die Abhängigkeit der Isotopie der Verdunstung von der relativen Luftfeuchtigkeit und dem Gradienten der Isotopie zwischen Flüssigphase und Atmosphäre. Für den theoretischen Fall von $RH=0$ vereinfacht sich die Fraktionierung nach der Craig-Gordon-Gleichung zu $\alpha_{\text{effektiv}} = \alpha(T) \cdot \alpha_{\text{kin}}$. Im Fall hoher relativer Luftfeuchtigkeit verschiebt Verdunstung die Isotopie des atmosphärischen Wasserdampfs in Richtung eines isotopischen Gleichgewichts mit der Flüssigphase. Da der Nenner der Craig-Gordon-Gleichung für hohe relative Luftfeuchtigkeit klein wird, kann der Betrag der Isotopie von Verdunstung sehr hoch werden und effektiv zur isotopischen Equilibrierung zwischen Flüssig- und Gasphase führen.

2.3. Wasserisotopologe im hydrologischen Kreislauf

Durch die Abhängigkeit der Isotopologenverhältnisse von Dehydrierung, Mischung und Transporttyp bei Phasenübergängen werden Wasserisotopologe für ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten genutzt. Sie reichen von der Untersuchung mikrophysikalischer Prozesse, wie der Eisbildung in Übersättigungsbedingungen [Jouzel und Merlivat 1984], über die Validierung und Optimierung globaler Atmosphärenmodelle [Field et al. 2014] bis zur Nutzung als Paläoproxy für Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit [Dansgaard 1964; Masson-Delmotte et al. 2005]. Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über wichtige Fraktionierungsprozesse im hydrologischen Kreislauf und abgeleitete Anwendungen (Abbildung 9). Eine ausführliche Beschreibung von Prozessen, welche in dieser Arbeit untersucht werden, findet sich in den einzelnen Kapiteln.

1. Hauptverdunstungsquelle ist der Ozean. Da der VSMOW-Standard aus einer Mischung verschiedener Ozeanwasserproben besteht, liegen δD und $\delta^{18}O$ von Ozeanoberflächenwasser nahe um 0. Bei der Verdunstung findet eine erste dampfdruckbedingte Abreicherung schwerer Wasserisotopologe statt, die in Wasserdampf zu einem δD von etwa -80‰ führt (Tabelle 2). Hinzu kommt transportbedingte kinetische Abreicherung bei der Verdunstung, die sich mithilfe des Craig-Gordon-Modells (Abschnitt 2.2.4) beschreiben lässt. Im globalen Mittel führt die kinetische Fraktionierung bei der Verdunstung zu einem Deuterium Excess von etwa $+10\text{‰}$ in Niederschlägen [Craig 1961a].
2. Verdunstung von Sprühwasser bei hoher Windstärke über dem Ozean kann eine weitere Quelle für Luftfeuchtigkeit sein. Im Falle der vollständigen Verdunstung ist dieser Feuchtigkeitsbeitrag fraktionierungsfrei und kann für eine Abschätzung des Sprühwasseranteils genutzt werden [Gat et al. 2003].
3. Landeinwärts sinkende Temperaturen führen zu einem steigenden Dehydrierungsgrad von Luft und einem isotopischen 'Kontinentaleffekt', einem zum Kontinentalinneren hin fallenden Isotopologenverhältnis in Wasserdampf und Niederschlägen (Abbildung 6).
4. Analog zum Kontinentaleffekt führen niedrige Temperaturen mit zunehmender Höhe zu einem isotopischen 'Höheneffekt' (vgl. z.B. Abreicherung in den Alpen in Abbildung 6).
5. Die Höhenabhängigkeit der Isotopie macht Isotopologe zu einem Proxy für die Paläoaltimetrie [Blisniuk 2005; Rowley und Garzzone 2007]. Vries und Simmers [2002] nutzen die höhenabhängige Isotopie von Niederschlägen zur Untersuchung der saisonalen Zusammensetzung von Grundwasser in Gebirgsregionen.



- 1 Verdunstung aus dem Ozean (Fraktionierung abhängig von T und RH)
- 2 Sprühwasserverdunstung (unfraktioniert, Budegetierung aus 1 und 2)
- 3 Kontinentaleffekt (Temperaturbedingte Dehydrierung)
- 4 Höheneffekt (Temperaturbedingte Dehydrierung)
- 5 Paläoaltimetrie und Herkunft Grundwasser (aus 4)
- 6 Paläotemperatur aus Eiskernen (aus 3 und 4), PaläoRH (aus 1)
- 7 Pflanzentranspiration (unfraktioniert)
- 8 Bodenverdunstung (fraktioniert) (Budgetierung aus 7 und 8)
- 9 Regenverdunstung und Isotopenaustausch
- 10 Warm Conveyor Belt (graduelle Dehydrierung)
- 11 Tropische Konvektion (turbulente, schnelle Dehydrierung)
- 12 Luftmassenmischung (Budgetierung bei bekannten Endgliedern)
- 13 Konvektive Eishebung
- 14 Graduelle Dehydrierung durch stratiformen Niederschlag
- 15 Graduelle Dehydrierung in TTL durch Cirrus-Bildung
- 16 Methan-Oxidation

Abbildung 9: Verwendung von Wasserisotopologen zur Untersuchung des hydrologischen Kreislaufs. rot: Prozesse die zu einem fallenden Anteil schwerer Wasserisotopologe im Wasserdampf führen. grün: Prozesse die zu einem steigenden Isotopologenverhältnisses in Wasserdampf führen. hellblau: Verwendung von Wasserisotopologen zu Rekonstruktion paläoklimatischer Bedingungen.

6. Die Abhängigkeit der Niederschlagsisotopie von Dehydrierungsgrad bzw. Taupunkttemperatur ermöglicht die Rekonstruktion von Paläotemperaturen mit Hilfe des Verhältnisses von Wasserisotopologen in Eiskernen [Dansgaard 1964]. Da die Isotopie-Temperatur-Relation von der Ozeanoberflächentemperatur abhängt und auch kontinentaler Feuchtigkeitseintrag die Relation verändert, liegt der Nutzen vor allem in der hochaufgelösten Rekonstruktion von Variationen, die aber einer Absolutkalibration bedürfen.
Der Zusammenhang zwischen Deuterium Excess und relativer Luftfeuchtigkeit bei der Verdunstung lässt zudem Rückschlüsse über den Untersättigungsgrad bodennaher Luft im Paläoklima zu [Masson-Delmotte et al. 2005].
7. Feuchtigkeitseintrag nach Ausregnung verändert die Isotopie-Temperatur-Relation ein Luftmasse. Eine Hauptquelle für kontinentalen Feuchtigkeitseintrag in den mittleren Breiten ist Pflanzentranspiration (Abschnitt 3.5). Im Tagesmittel überführt sie Bodenfeuchtigkeit ohne Fraktionierung in die Gasphase. Dies führt zu einer Erhöhung des Anteils schwerer Wasserisotopologe in Wasserdampf und kompensiert vor allem im Sommer zum Teil den Kontinentaleffekt (Abschnitt 3).
8. Eine weitere kontinentale Feuchtigkeitsquelle ist Verdunstung von Bodenfeuchtigkeit. Durch dampfdruckbedingte Fraktionierung ist sie an schweren Wasserisotopologen weiter abgereichert als Pflanzentranspiration. Die unterschiedliche Isotopie beider Quellen ermöglicht eine Quantifizierung der Anteile der einzelnen Beiträge an der gesamten Evapotranspiration [Zhang et al. 2010].
Kinetische Fraktionierung bei der Verdunstung von Bodenfeuchtigkeit erhöht zudem Deuterium Excess und kann ebenfalls für eine Quantifizierung der Bodenverdunstung genutzt werden [Aemisegger et al. 2014].
9. Grundlage für die Nutzung des Isotopologenverhältnisses von Eiskernen als Paläoproxy ist der Zusammenhang zwischen der Isotopie von Niederschlag und der Taupunkttemperatur bei Niederschlagsbildung. Voraussetzung dabei ist, dass sich die Isotopie gefrorenen Niederschlags während des Falls nur wenig ändert. Im Gegensatz zu gefrorenem Niederschlag kann flüssiger Niederschlag mit Wasserdampf wechselwirken. Fällt Regen durch untersättigte Luft, kann Regenverdunstung die Niederschlagsisotopie verändern [Worden et al. 2007] und auch in gesättigter Luft ist Isotopenaustausch zwischen fallendem Regen und Wasserdampf ein möglicher Prozess [Friedman et al. 1962]. Bei hohem Kondensationslevel und niedrigen Taupunkttemperaturen kann dieser Isotopenaustausch zu einer starken Abreicherung schwerer Wasserisotopologe in bodennahem Wasserdampf führen (Abschnitt 3.3.2).
10. Aufsteigende Luft in extratropischen, baroklinen Zyklonen kann Feuchtigkeit bis in die obere Troposphäre transportieren. Abschnitt 5.3 zeigt, dass Luftmassen in extratropischen Wettersystemen graduell dehydriert werden und Isotopie nah des Rayleigh-Modells aufweisen.
11. Tropische Konvektion geht einher mit starker Turbulenz und hohen vertikalen Transportgeschwindigkeiten. Abschnitt 5.4 zeigt, dass tropische hochreichende Konvektion starke Abweichungen der Isotopie gegenüber dem Rayleigh-Modell bewirken kann.
12. Mischung trockener, in der Hadley-Zirkulation absinkender Luftmassen mit feuchter mariner Luft kann in den Subtropen starke Abweichungen der Isotopie vom Rayleigh-Modell erzeugen [Hurley et al. 2012; Schneider et al. 2014].
13. Tropische hochreichende Konvektion transportiert Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht bis in die obere Troposphäre. Die Bildung von Eis in niedriger Höhe

kann zur Archivierung hoher Isotopologenverhältnisse führen. Konvektive Hebung kann diese hohe Isotopie bis in die obere Troposphäre oder sogar in die Stratosphäre transportieren [Webster und Heymsfield 2003].

14. Luftmassen können in tropischen mesoskaligen Konvektionssystemen bis in 10 bis 12 km Höhe steigen. Abschnitt 5.4 gibt Hinweise, dass graduelle Dehydrierung durch stratiforme Niederschlagsbildung großen Einfluss auf die Isotopie der tropischen Troposphäre zwischen 10 und 12 km hat.
15. Langsam aufsteigende Luftmassen in der tropischen Tropical Tropopause (Transition) Layer (TTL) können durch Cirrusbildung graduell dehydriert und stark and schweren Isotopologen abgereichert werden [Webster und Heymsfield 2003].
16. Methan und Wasser unterscheiden sich in ihrem D/H-Verhältnis: $\delta D(H_2O) \neq \delta D(CH_4)$. Methanoxidation in der Stratosphäre führt daher zu einer Verschiebung des stratosphärischen $\delta D(H_2O)$. In 30 km Höhe verschiebt Methanoxidation $\delta D(H_2O)$ um etwa +200 ‰ [Moyer et al. 1996]. Da sich Ergebnisse dieser Arbeit auf die Troposphäre beschränken, kann dieser Effekt vernachlässigt werden.

Die Vielzahl möglicher Einflussfaktoren macht Wasserisotopologe zu sehr vielseitigen Indikatoren. Gleichzeitig wird die Interpretation von Wasserisotopologen zu einer Herausforderung und quantitative Ergebnisse sind oft unsicher.

Modellierung unter Berücksichtigung mehrerer Prozesse kann daher ein Weg zur Ausschöpfung des Potentials von Wasserisotopologen sein. Modellansätze können sich dabei in ihrer Komplexität unterscheiden. Im Fall großer und eindeutiger Isotopologensignale genügt Modellierung entlang idealisierter Trajektorien, um Prozesse zu untersuchen. Jouzel und Merlivat [1984] nutzen diesen Ansatz, um Eisübersättigung als Ursache für niedriges Deuterium Excess in arktischem Niederschlag zu diskutieren. Modellierung entlang individueller Rücktrajektorien kann detailliertere Aussagen erlauben [Schlosser et al. 2004; Sodemann et al. 2008a; Pfahl und Wernli 2009] und quantitative Ergebnisse möglich machen. Eine Einschränkung der trajektorienbasierten Isotopologen-Modelle ist die Vernachlässigung mehrdimensionaler Prozesse wie Isotopenaustausch zwischen fallendem Regen und Wasserdampf, Luftmassenmischung und Konvektion. Besonders in dreidimensionalen Atmosphärenmodellen kann das Potential von Wasserisotopologe daher voll genutzt werden. Beispielsweise verwenden Risi et al. [2012] Wasserisotopologe, um überschätzte Diffusion als Ursache für einen Feuchtigkeitsbias im LMDZ4-Modell zu untersuchen. Field et al. [2014] verwenden Wasserisotopologe, um verschiedene Parametrisierungen der konvektiven 'Entrainment-Strength' im GISS E2-Modell zu bewerten.

3. $\delta D(H_2O)$ und $\delta^{18}O(H_2O)$ der planetaren Grenzschicht: Konzepte zur Budgetierung der Evapotranspiration und zur Untersuchung der Schneeverdunstung

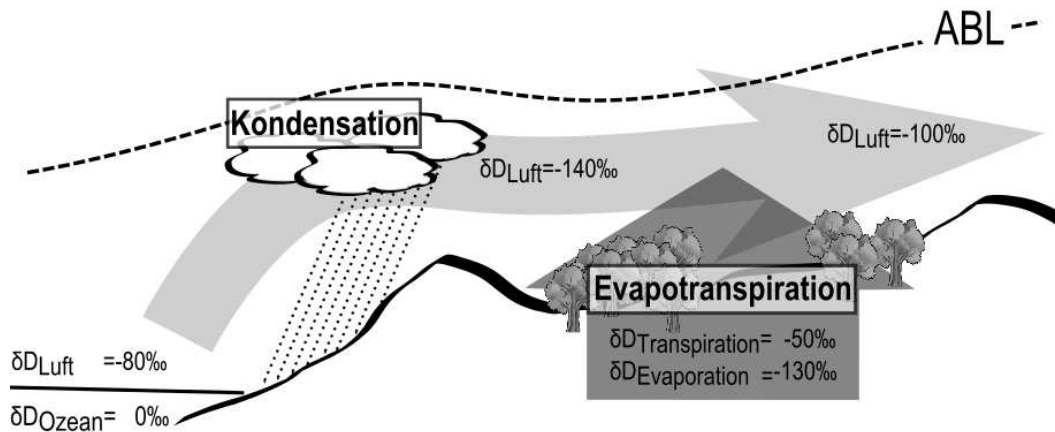


Abbildung 10: δD von Wasserdampf der planetaren Grenzschicht. Der Anteil schwerer Wasserisotopologe in Wasserdampf der kontinentalen Grenzschicht (ABL) sinkt durch Ausregnung auf dem Weg ins Kontinentalinnere. Evapotranspiration kompensiert den Effekt teilweise und kann zu einer Saisonalität der Relation zwischen Dehydrierungsgrad und Isotopie führen.

Die planetare Grenzschicht (Peplosphäre oder ABL von Atmospheric Boundary Layer) bezeichnet die untersten typischerweise 1 bis 2 km der Atmosphäre. Turbulenzen durch Erwärmung und Reibung und intensives Wettergeschehen sind charakteristisch für die ABL. Die Isotopie von Wasserdampf in der kontinentalen ABL wird durch viele Prozesse beeinflusst (Abbildung 10). Dehydrierung von Luftmassen auf dem Weg ins Kontinentalinnere führt zu einem sinkenden Anteil schwerer Wasserisotopologe in Wasserdampf (Abbildung 6). Kompensiert wird diese Abnahme zum Teil durch einen hohen Anteil schwerer Wasserisotopologe in Evapotranspiration. Weiter hat das jüngste Wettergeschehen großen Einfluss auf die Isotopie des Wasserdampfs (Abschnitt 3.3.2). Dazu können auch lokale Prozesse wie die tageszeitabhängige Pflanzentranspiration ihre Spuren im Wasserdampf der kontinentalen ABL einprägen (Abschnitt 3.3.3).

Bereits 1936 wurde die Konzentration von Wasserisotopologen mit Hilfe von Dichtemessungen bestimmt [Riesefeld und Chang 1936]. Mit dem Aufkommen massenspektrometrischer Verfahren (IRMS, Isotope Ratio Mass Spectrometric Analysis) nach dem zweiten Weltkrieg sank der Analyseaufwand deutlich. Dies ermöglichte die routinemäßige Untersuchung von Wasserisotopologen in Niederschlagsproben und kryogen gesammelten Wasserdampfproben [Dansgaard 1953]. Seit 1961 messen die IAEA (Internationale Atom- und Energiebehörde) und die WMO (World Meteorological Organization) die isotopische Zusammensetzung von Niederschlägen im Rahmen des GNIP-Netzwerks (Global Network on Isotopes in Precipitation [Araguas et al. 1996]). Auf Grundlage global gesammelter Niederschläge ließen sich typische Isotopologen-Muster wie Kontinental- und Höheneffekt [Dansgaard 1964] identifizieren. Rozanski et al. [1982] reproduzierten die Saisonalität des europäischen Kontinentaleffekts in Niederschlag mit einem idealisierten Box-Modell unter Annahme temperaturbedingter Dehydrierung und kontinentaler Evapotranspiration. Ein Rückschluss von der Niederschlagsisotopie auf die mittlere Isotopie von Wasserdampf unterliegt mehreren Einschränkungen, denn zum einen werden Niederschlagsproben bevorzugt in Schlechtwetterperioden gesammelt. Zum andern kann Isotopenaustausch zwischen

Niederschlag und Wasserdampf systematisch die isotopische Zusammensetzung von Niederschlag während des Falls verändern [Friedman et al. 1962]. Die Vermessung der Wasserdampfisotopie war lange Zeit deutlich aufwändiger als die Untersuchung von Niederschlag. Jacob und Sonntag [1991] veröffentlichten eine der wenigen Messreihen von Isotopologen in Wasserdampf und sammelten dazu während 8 Jahren Wasserdampfproben mit einer kryogenen Kühlfalle in Heidelberg (Probenintervall 1-2 Tage).

Neue Verfahren der Laserabsorptionsspektrometrie [Kerstel et al. 1999; Baer et al. 2002; Lee et al. 2005; Crosson 2008] eröffnen die Möglichkeit, durch kontinuierliche und hochaufgelöste Vermessung von Wasserisotopologen in atmosphärischem Wasserdampf das bestehende Bild zu verfeinern und den Einfluss schnellen Wettergeschehens sowie lokale Effekte im Tagesgang zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Untersuchung der kontinentalen bodennahen Wasserdampfisotopie:

1. ein kommerzielles Laserspektrometer zur Messung von H_2^{16}O , H_2^{18}O und HDO in atmosphärischem Wasserdampf in Karlsruhe installiert (Abschnitt 3.1).
2. kontinuierliche Messungen der Isotopologe von Januar 2012 bis Mai 2013 durchgeführt⁴ (Abschnitt 3.3).
3. lokale Effekte (Abschnitt 3.3.3) und Wettersignaturen (Abschnitt 3.3.2) identifiziert und diskutiert.
4. ein Isotopologen-Modell entworfen, das entlang kinematischer Rücktrajektorien läuft und Änderungen der Trajektorien-Feuchtigkeit Kondensation oder Evapotranspiration zuordnet (Abschnitt 3.4).
5. mit Hilfe des Modells eine qualitative Untersuchung isotope-bestimmender Prozesse durchgeführt (Abschnitt 3.4.3).
6. mit Hilfe des Modells eine Budgetierung der kontinentalen Evapotranspiration in Bodenverdunstung und Pflanzentranspiration durchgeführt (Abschnitt 3.5).
7. mit Hilfe des Modells Isotopologenfraktionierung bei der Schneesublimation untersucht (Abschnitt 3.6).

3.1. Picarro Isotopologen-Analyzer L2120-i

3.1.1. Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRDS)

Zur Erforschung des hydrologischen Kreislaufs wird seit mehreren Jahrzehnten die massenspektrometrische Isotopologen-Analyse von Wasserproben durchgeführt. Die kontinuierliche Messung von atmosphärischem Wasserdampf mittels IRMS und Probensammlung (z.B. kryogen [Jacob und Sonntag 1991; Yakir und Wang 1996; Yopez et al. 2003; Strong et al. 2007] oder mit Molekularsieb [Han et al. 2006]) ist dabei in Bezug auf zeitliche Auflösung stark limitiert.

Entscheidenden Fortschritt zur kontinuierlichen Messung von Wasserisotopologen mit einer Zeitauflösung im Bereich von Sekunden brachte daher in den letzten Jahren die Weiterentwicklung optischer Laserabsorptionssysteme (Review der Entwicklungen in [Kerstel und Gianfrani 2008]). Kommerziell erhältliche Instrumente [Baer et al. 2002; Lee et al. 2005; Crosson 2008] basieren auf den Verfahren OF-ICOS (Off-axis Integrated Cavity Output

⁴An lediglich 27 Tagen kam es zu Ausfällen durch Defekte an Vakuumpumpe und Datenlogger.

Spectroscopy), TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) und CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy).

Für die 1,5-jährige Messreihe in Karlsruhe wurde ein kommerziell erhältlicher Picarro L2120-i Isotopologen-Analyzer verwendet. Er basiert auf der CRDS-Technik, bei der die Absorption durch eine Gasprobe in einem optischen Resonator (Cavity) untersucht wird. Das System nutzt dazu einen Laser, dessen Licht durch eine 3-Spiegel-Cavity hoher Finesse (effektive Weglänge mehr als 10 km) geleitet und anschließend mit einem Photodetektor gemessen wird. Nach Ausschalten des Lasers fällt die Lichtintensität $I(t)$ in der Cavity exponentiell ab:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (20)$$

In einer idealen leeren Cavity hängt die Zeitkonstante des Abfalls τ lediglich von der Reflexivität der Spiegel ($R \sim 99,999\%$) und der Länge des Resonators ab. Bei Absorption durch ein Messgas verkürzt sich τ abhängig von der Konzentration des Absorbers:

$$\tau(\nu) = \frac{n}{\tilde{c}} \cdot \frac{L}{1 - R + \alpha(\nu, c)L} \quad (21)$$

- $n \approx 1$: Brechungsindex von Luft
- \tilde{c} : Lichtgeschwindigkeit
- R : Reflektivität der Spiegel
- $\alpha(\nu, c)$: frequenz- und konzentrations-abhängiger Absorptionskoeffizient des Messgases
- L : Länge der Cavity

Im infraroten Wellenlängenbereich vermisst das System zwischen $7183,5$ und 7184 cm^{-1} molekulare Absorptionslinien von H_2^{16}O , H_2^{18}O und HDO mit einer spektralen Auflösung von $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Für eine hohe Selektivität der Messungen wird die Messzelle auf einen niedrigen Druck von $46,66 \pm 0,03 \text{ hPa}$ reguliert. Die große effektive Weglänge zwischen den Spiegeln erlaubt besonders sensitive Messungen. Eine ausführliche Charakterisierung des Picarro Analyzers (L1115-i und L2130-i) findet sich in Aemisegger et al. [2012]. Im Folgenden wird daher lediglich die Kalibrationsstrategie beschrieben und die Messunsicherheit beziffert.

3.1.2. Kalibration

Zur Kalibration des Instruments wurde jeweils nach acht Stunden Messzeit eine zwei-stündige Messung von Isotopologen-Standards durchgeführt. Dazu wurden abwechselnd Flüssigwasserstandards mit Hilfe des ebenfalls von Picarro angebotenen Standard Delivery Module (SDM, A0101) über Mikroliter-Pumpen kontinuierlich in einen Verdampferofen (Picarro Vaporizer A0211) injiziert (Abbildung 11) und dort in einem Strom heißer Trockenluft ($140 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,3 \text{ slpm}^5$ synthetische Luft mit Restfeuchtigkeit unter 2 ppm) vollständig und damit ohne Fraktionierung verdampft. Zur Zweipunkt-Kalibration wurden zwei Isotopologen-Standards verwendet, die etwa den Messbereich der natürlichen Isotopologen-Variation in Karlsruhe abdecken (Tabelle 5). Zur Kontrolle möglicher Feuchtigkeitsabhängigkeiten der δD - und δ^{18} -Messungen wurden beide Standards für je 20 Minuten bei drei Feuchtigkeitsstufen zwischen 3.000 und 22.000 ppm vermessen. Die Feuchtigkeitsabhängigkeit des Instruments erwies sich geringer als die Unsicherheit der einzelnen Kalibrationen. Daher wird lediglich eine mittlere Feuchtigkeitskorrektur aus den Kalibrationen abgeleitet und auf den gesamten Datensatz angewendet. Um die drei Kalibrationen verschiedener

⁵Standardliter pro Minute

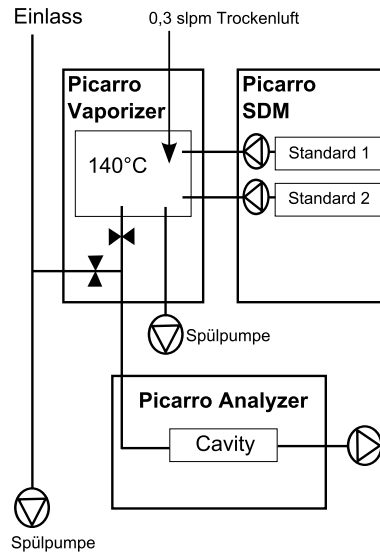


Abbildung 11: Aufbau des Picarro Isotopologen-Analyzers mit Picarro Kalibrationseinheit. Zur Kalibration injiziert das Picarro SDM (Standard Delivery Module) einen Flüssigwasserstandard in einen Verdampferofen (Picarro Vaporizer). Dort verdunstet der Standard vollständig und damit fraktionierungsfrei in einem kontinuierlichen Trockenluftstrom.

Feuchtigkeitsstufen für die Zweipunkt-Kalibration zusammenzufassen, wurde für jede der Kalibrationen eine mittlere Isotopie und Messgüte⁶ bestimmt und das mit der Messgüte gewichtete Mittel für jeden der zwei Standards gebildet.

Über den Zeitraum von 1,5 Jahren erwies sich das Instrument als sehr stabil mit Drift im niedrigen Promille-Bereich. Abbildung 12 zeigt die Drift der unkalibrierten δD - und $\delta^{18}O$ -Rohmessungen relativ zur Isotopie der zwei Isotopologen-Standards. Tabelle 5 zeigt die Isotopie der verwendeten Standards und die durch Kalibration bestimmten Korrekturen. Nach Bereinigung der einzelnen Kalibrationen um Langzeitdrift⁷ zeigt sich eine geringe und stabile Feuchtigkeitsabhängigkeit des Instruments (Abbildung 13). Sie liegt für den gesamten Messbereich unter 0,5 ‰ für δD und $\delta^{18}O$.

Einzelne δD und $\delta^{18}O$ -Rohmessungen wurden entsprechend der zeitlich nächsten Kalibration erst einer Zwei-Punkt-Korrektur unterzogen. Anschließend wurde der gesamte Datensatz um die mittlere Feuchtigkeitsabhängigkeit des Instrumentes korrigiert.

⁶Zur Bestimmung der mittleren Isotopie und Messgüte werden Outlier der Kalibrationsfeuchtigkeit durch Tröpfchenbildung bei der Standardinjektion identifiziert, entsprechende Messungen entfernt und die Messgüte aus der Standardabweichung der restlichen Messungen abgeschätzt:

1. Die Messungen einer Kalibrations-Feuchtigkeitsstufe werden in vier gleichgroße Zeitabschnitte $i=1,2,3,4$ geteilt.
2. Die Standardabweichungen σ_i und die Mittelwerte M_i der Feuchtigkeitsmessungen werden für jedes Zeitintervall berechnet.
3. σ_i und M_i des Intervalls mit kleinstem σ_i werden als σ_{stabil} und M_{stabil} für eine Outlier-Selektion genutzt.
4. Outlier der Kalibrations-Feuchtigkeitsstufe werden als Messungen größer/kleiner $M_{\text{stabil}} \pm 1,5 \cdot \sigma_{\text{stabil}}$ identifiziert und entfernt.
5. Die mittlere Isotopie der Feuchtigkeitsstufe wird als Mittelwert der restlichen Messpunkte berechnet.
6. Die Kalibrationsgüte G der übrigen Messpunkte wird als $G=(\sigma/\sqrt{N})^{-1}$, mit der Anzahl an Messpunkten N abgeschätzt.

⁷Die Bereinigung der Kalibrationen um Langzeitdrift dient lediglich der Untersuchung einer Feuchtigkeitsabhängigkeit des Instruments. Zur Bereinigung wird von den Kalibrationen der gleitende 5-Wochen-Mittelwert subtrahiert.

Tabelle 5: Charakterisierung der Messungen mit dem Picarro Isotopologen-Analyzer.

δ_{Standard} :	Isotopie der Flüssigstandards vermessen mit IRMS am LSCE (Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement).
\pm_{Standard} :	Unsicherheit von δ_{Standard} auf Grund der IRMS-Messunsicherheit
\bar{K} :	mittlere notwendige Korrektur der Picarro-Rohmessungen bei den zwei Standardisotopien
Drift/Jahr:	Instrumentendrift pro Jahr
σ :	Standardabweichung der Kalibrationen um eine Regressionsgerade
σ_{Δ} :	Standardabweichung der Differenz aufeinander folgender Kalibrationen multipliziert mit $\sqrt{2}$ zur Abschätzung der driftbereinigten Standardabweichung nach Gleichung 57.

	δ_{Standard}	\pm_{Standard}	\bar{K}	Drift/Jahr	σ	σ_{Δ}
Standard 1 $_{\delta D}$	- 62,1	0,7	+ 7,70	-1,13	0,27	0,19
Standard 2 $_{\delta D}$	-142,2	0,7	+13,60	-1,41	0,35	0,28
Standard 1 $_{\delta^{18}O}$	- 9,09	0,05	+ 5,60	+1,76	0,23	0,09
Standard 2 $_{\delta^{18}O}$	-18,90	0,05	+ 6,37	+1,64	0,19	0,11

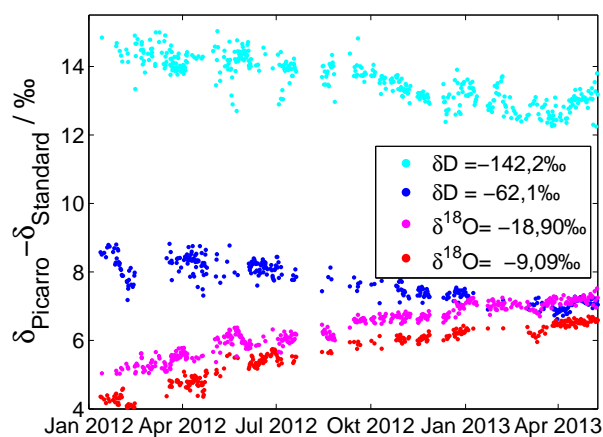


Abbildung 12: Drift des Picarro Isotopologen-Analyzers über den Zeitraum Januar 2012 bis Mai 2013. Die Punkte entsprechen den einzelnen Kalibrationen und zeigen die aus den Kalibrationen bestimmten Korrekturen für die Picarro-Rohmessungen. Farben markieren die zwei verschiedenen Flüssigwasserstandards.

Für Picarro-Feuchtigkeitsmessungen wurde aus Vergleich mit regelmäßigen Taupunkt-Hygrometer-Messungen einer meteorologischen Messstation eine mittlere Korrektur von -13% bestimmt (Abbildung 14). Das Hygrometer war $\sim 900\text{ m}$ von dem Picarro-Analyzer in Richtung WSW entfernt und befindet sich 30 m über Grund am 200 m -Messmast des KIT. Wegen der unterschiedlichen Position der Sensoren kommt es zu Streuung zwischen beiden Messreihen, die mittlere Relation bleibt jedoch über den gesamten Messzeitraum bis auf $\pm 1\%$ stabil.

3.1.3. Messunsicherheit

Die gesamte Unsicherheit einer Messung setzt sich zusammen aus zufälligem Messrauschen (Precision) und Absolutgenauigkeit (Accuracy) der Messung.

Die 1,6-Sekunden-Precision des Instrumentes ist am schlechtesten bei niedrigen Feuchtigkeiten, liegt aber selbst am unteren Ende des typischen Messbereichs (6.000 ppm) bei lediglich $1\text{‰} / 0,25\text{‰}$ für δD bzw. $\delta^{18}O$. Bei Bildung von 10-Minuten-Mittelwerten ist die

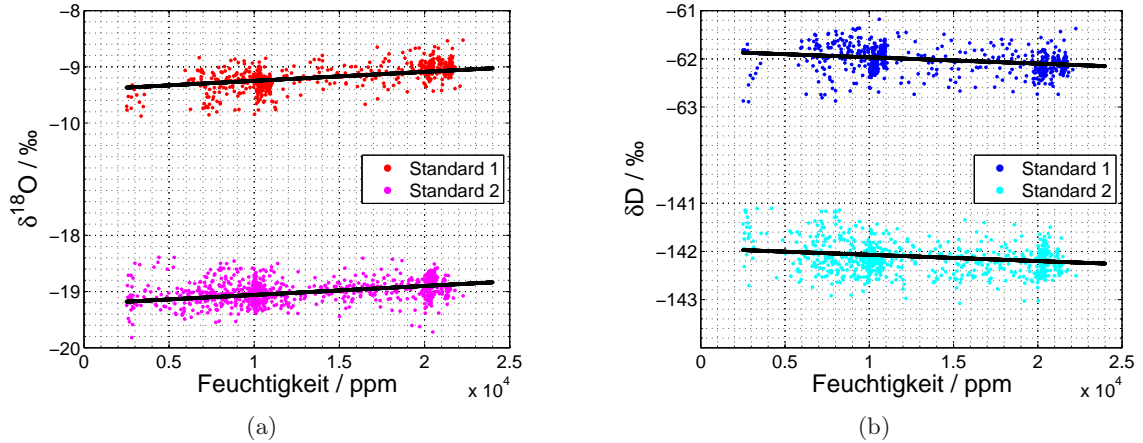


Abbildung 13: Kalibrationen bei verschiedenen Feuchtigkeiten, bereinigt um Langzeitdrift.
 (a) Mittlere Feuchtigkeitsabhängigkeit von $\delta^{18}\text{O}$: $0,16 \pm 0,01 \text{ ‰}/10.000 \text{ ppm}$; \pm gibt die Änderung der Feuchtigkeitsabhängigkeit zwischen erster und zweiter Hälfte des Messzeitraums an.
 (b) Mittlere Feuchtigkeitsabhängigkeit von δD : $-0,13 \pm 0,04 \text{ ‰}/10.000 \text{ ppm}$; \pm gibt die Änderung der Feuchtigkeitsabhängigkeit zwischen erster und zweiter Hälfte des Messzeitraums an.

Precision vernachlässigbar.

Die Accuracy des Instruments hängt ab von schneller, durch Kalibrationen unkorrigierter Instrumentendrift und der Unsicherheit der Kalibration. Aus der mittleren Differenz aufeinanderfolgender Kalibrationen wird eine Abschätzung der Summe beider Beiträge abgeleitet (σ_{Δ} in Tabelle 5). Zusammen mit einer möglichen Systematik des Datensatzes durch Unsicherheit bei der Vermessung der Flüssigwasser-Standards mit IRMS von $\pm 0,7 \text{ ‰}$ / $\pm 0,05 \text{ ‰}$ im δD / $\delta^{18}\text{O}$ ergibt sich eine Gesamtunsicherheit von 0,98 und 0,16 ‰ für einen 10-Minuten-Mittelwert von δD bzw. $\delta^{18}\text{O}$.

Für die abgeleitete Größe Deuterium Excess folgt bei ungünstigster linearer Addition der Unsicherheiten eine Gesamtunsicherheit von 2,26 ‰.

3.2. Beschreibung des Messorts am KIT

Das Messgebiet liegt bei $49,10^\circ\text{N}$ / $8,44^\circ\text{O}$ / 128 m über dem Meeresspiegel in Südwestdeutschland. Es befindet sich im klimatisch milden oberen Rheintalgraben, 12 km nördlich der Stadt Karlsruhe. Das Messinstrument wurde im sechsten Stockwerk des IMK-ASF (Institut für Meteorologie und Klimaforschung – Atmosphärische Spurengase und Fernerkundung) des KIT (Karlsruher Institut für Technologie) installiert. Das Gebäude befindet sich auf einem Forschungscampus, der von über mehrere Kilometer ausgedehnten Waldflächen umgeben ist (Abbildung 15). Der Picarro Analyzer wurde über eine Ansaugleitung permanent mit Umgebungsluft versorgt. Der Einlass befand sich an einer Gebäudeseite 1,2 m über dem Dach und 28 m über dem Grund, mit einem nach unten gerichteten Trichter als Regenschutz. Die Verbindung zum Instrument wurde mit einer 6 m langen Edelstahlleitung hergestellt (Durchmesser: 6,3 mm). Um den Einfluss von Wandeffekten (Adsorption und Desorption von Feuchtigkeit an den Wänden der Leitung) gering zu halten, wurde eine Leitung aus elektropoliertem Edelstahl genutzt, die permanent mit 30 slpm Luft gespült wurde. Die Raumtemperatur und der innen liegende Teil der Leitung (4,6 von 6 m) wurden auf 22°C reguliert. Dies entspricht einer Taupunktfeuchtigkeit von etwa 26.000 ppm, die über dem Analyzer-Messlimit von 24.000 ppm liegt. An fünf Messtagen wurde die Luftfeuchtigkeit von 24.000 ppm überschritten und entsprechende Messungen wurden aus der Analyse ausgeschlossen.

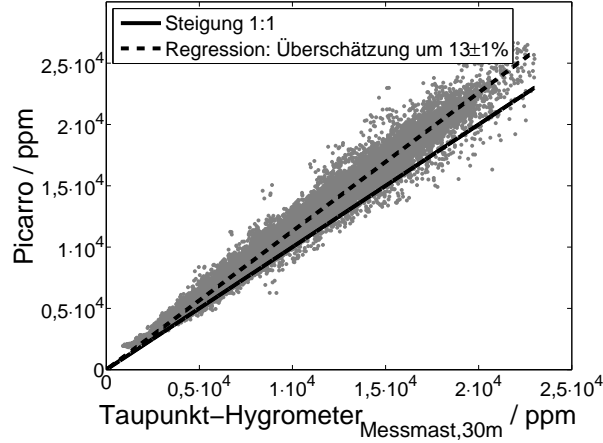


Abbildung 14: Vergleich der Picarro-Feuchtigkeitsmessungen mit den Messungen eines Taupunkt-Hygrometers. Der Vergleich mit Feuchtigkeitsmessungen eines Taupunkt-Hygrometers an einem 900 m entfernten Messmast zeigt, dass die Picarro-Feuchtigkeitsmessungen systematisch zu hoch liegen. Picarro-Feuchtigkeitsmessungen werden daher um 13 % korrigiert. \pm gibt die Änderung der Steigung der Regressionsgeraden zwischen erster und zweiter Hälfte des Messzeitraums an. Der trockenste Bereich (<3.000 ppm) ist nur durch wenige Messtage bestimmt und kann auf eine nichtlineare Überschätzung der Picarro-Feuchtigkeit um weitere 10 % bei trockenen Bedingungen hinweisen oder Folge der verschiedenen Messorte (Gebäudedach vs. freistehender Mast) sein.

Bevor die δD - und $\delta^{18}O$ -Messreihen untersucht werden, wird nun eine Quellregionsanalyse vorgestellt. Sie soll einen Eindruck über die Herkunft des Wasserdampfs in Karlsruhe geben. Die Analyse basiert auf [Sodemann et al. 2008a] und untersucht Änderungen der spezifischen Luftfeuchtigkeit (Δq) entlang kinematischer 5-Tage-Rücktrajektorien⁸. Feuchtigkeitsrückgang ($\Delta q < 0$) wird dabei als Ausregnung, Feuchtigkeitsanstieg ($\Delta q > 0$) als Feuchtigkeitseintrag durch Verdunstung interpretiert.

Der Anteil f_m des Feuchtigkeitseintrags Δq_m im Zeitintervall m an der Gesamtfeuchtigkeit q_m am Ende des Zeitintervalls wird bestimmt als:

$$f_m = \frac{\Delta q_m}{q_m} \quad (22)$$

Spätere erneute Feuchtigkeitszunahme Δq_n reduziert den Anteil der früheren Anstiege an der Endfeuchtigkeit. Für alle früheren Feuchtigkeitsanstiege wird daher der relative Anteil an der Endfeuchtigkeit bei jedem späteren Anstieg entsprechend reduziert:

$$f'_m = \frac{f_m}{1 + f_n} \quad (23)$$

mit $n > m$

Abbildung 16 zeigt die identifizierten Quellregionen für die vier Jahreszeiten (DJF, MAM, JJA, SON). Wie es aufgrund der Lage im Westwindgürtel zu erwarten ist, identifiziert

⁸Eine Beschreibung der Trajektorien und der Feuchtigkeitsdaten befindet sich in Abschnitt 3.4.2. Die Zeitaufösung der Trajektorien beträgt eine Stunde. Um den Effekt von Feuchtigkeitsrauschen und kurzzeitigen Feuchtigkeitsvariationen zu unterdrücken, wurde die Feuchtigkeit entlang der Trajektorien mit einer 24-Stunden-Rechteckfunktion geglättet. Wie in Aemisegger et al. [2014] wird keine Maximalhöhe für Feuchtigkeitseintrag definiert. Um repräsentativ für die ABL zu sein, wurde die Rücktrajektorien-Rechnung für Karlsruhe auf der Messhöhe von 28 m sowie den Drucklevels 975, 950, 925, 900, 850, 800 hPa gestartet. Der Feuchtigkeitsbeitrag der verschiedenen Trajektorien unterschiedlicher Höhen wurde mit der spezifischen Luftfeuchtigkeit am Trajektorienstart (über dem Messort) gewichtet.

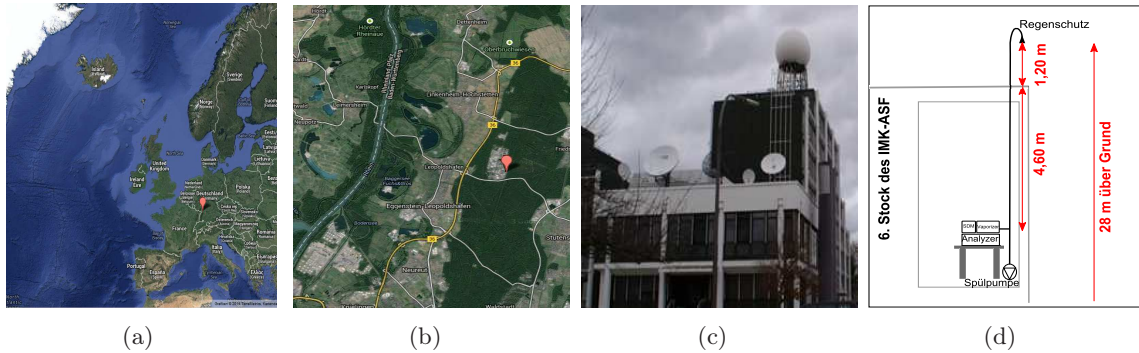


Abbildung 15: (a) Die Isotopologen-Messungen wurden im Südwesten Deutschlands durchgeführt (Bildnachweis: TerraMetrics 2014, Basarsoft, Google, ORION-ME). (b) Ausgedehnte Waldflächen umgeben den Messort (Bildnachweis: TerraMetrics 2014, GeoBasis-DE/BKG2009, Google). (c) Das IMK-ASF auf dem Campus-Nord des KIT. (d) 1,2 m über dem Dach und 28 m über Grund befindet sich das Einlasssystem mit Regenschutz.

die Analyse den atlantischen Ozean im Westen als Hauptquelle von Feuchtigkeit. Mit der saisonal variierenden Stärke der zonalen Zirkulation variierte auch die Lage der identifizierten Quellregion. Bei besonders starker zonaler Zirkulation im borealen Winter (DJF) erstreckte sich die Quellregion über die gesamte Breite des Atlantiks bis hinauf zur Baffin Bay und der Grönlandsee. Während HFz-, HFa-, NEz-, und NEa-Wetterlagen⁹ kam es gelegentlich zu einer winterlichen Umkehr der Westströmung mit Einfluss kalter Luftmassen aus Osteuropa und heftigen Schneefällen. Abbildung 39 zeigt die Feuchtigkeitsquellregionen während dieser Kälteeinbrüche. Bei reduzierter Westströmung im Sommer (JJA) verengte sich das Feuchtigkeitsquellgebiet. Haupteinzugsgebiet waren in dieser Jahreszeit der nahe Ostatlantik und Westeuropa.

3.3. 17-monatige Messreihe von $\delta D(H_2O)$ und $\delta^{18}O(H_2O)$ am KIT: Saisonalität, Wettergeschehen, Tagesgang

Die Messreihen von δD und $\delta^{18}O$ zeigen isotopische Signaturen auf mehreren Zeitskalen. Ein Anstieg von δD und $\delta^{18}O$ in den Sommermonaten führte zu einer Saisonalität der Isotopologenverhältnisse. Während der Passage von Wetterfronten kam es regelmäßig zu einem schnellen und starken Abfall von δD und $\delta^{18}O$. Dazu wurde vor allem in den Sommermonaten ein deutlicher $\delta^{18}O$ -Tagesgang beobachtet.

Im den folgenden Abschnitten werden diese drei Charakteristika genauer untersucht.

3.3.1. Saisonalität

Abbildung 17c zeigt den Jahresgang der Lufttemperatur in Karlsruhe. Sie stieg von mittleren Wintertemperaturen von $2^\circ C$ (DJF) auf mittlere $20^\circ C$ im Sommer (JJA). Höhere kontinentale Temperaturen im Sommer entsprechen einem höheren Sättigungsdampfdruck und reduzierter Dehydrierung mariner Luft auf dem Weg nach Karlsruhe. Es stieg daher auch die spezifische Luftfeuchtigkeit von mittleren 6.000 ppm (DJF) auf 14.800 ppm (JJA) an. Zusammen mit der spezifischen Luftfeuchtigkeit änderten sich $\delta D / \delta^{18}O$ von mittleren -162‰ (DJF) auf -109‰ (JJA) / -22‰ (DJF) auf -15‰ (JJA). Begleitet wurde der

⁹Hoch Fennoskandinavien (zyklonal/antizyklonal) und Nordostlage (zyklonal/antizyklonal) nach Paul Hess und Helmuth Brezowsky.

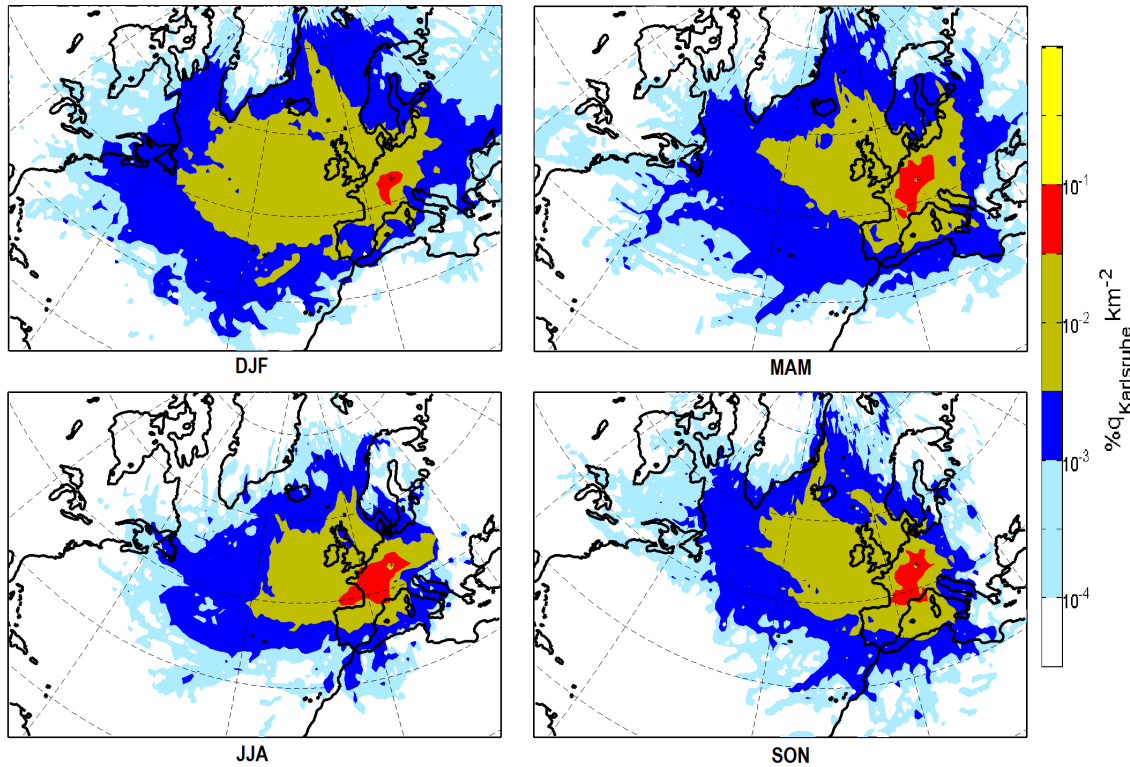


Abbildung 16: Feuchtigkeitsquellregionen im Dezember, Januar, Februar (DJF), März, April, Mai (MAM), Juni, Juli, August (JJA), September, Oktober, November (SON). Der Farbcode zeigt den Anteil verschiedener Quellregionen an der Feuchtigkeit in Karlsruhe in Prozent pro Quadratkilometer. Integration über die gesamte Fläche ergibt die identifizierte Feuchtigkeitsaufnahme f_{Gesamt} für eine Jahreszeit. Wegen der endlichen Trajektorienlänge von fünf Tagen ist f_{Gesamt} kleiner als 100 % und beträgt in den vier Jahreszeiten 58%(DJF), 56%(MAM), 43%(JJA), 57%(SON).

sommerliche Isotopieanstieg von einer fallenden Variabilität¹⁰ der Isotopie. Sie sank für $\delta D / \delta^{18}O$ von 39 ‰ (DJF) auf 14 ‰ (JJA) / 5 ‰ (DJF) auf 2 ‰ (JJA). Diese saisonale Charakteristik deckt sich mit der Messung kryogen gesammelter Atmosphärenproben von Jacob und Sonntag [1991]¹¹, die zwischen 1981 und 1988 im 60 km von Karlsruhe entfernten Heidelberg gesammelt wurden.

Als verantwortliche Faktoren für den saisonalen Anstieg von $\delta D / \delta^{18}O$ um +53 ‰ / +7 ‰ kommen mehrere Prozesse in Frage (Vergleiche Abbildung 10):

1. Hauptverdunstungsquelle atmosphärischen Wasserdampfs in Karlsruhe ist der atlantische Ozean. Die dampfdruckbedingte Gleichgewichtstrennung bei der Verdunstung aus dem Ozean unterliegt einer Temperaturabhängigkeit von etwa 1 ‰/°C / 0,09 ‰/°C im $\delta D / \delta^{18}O$.¹² Saisonalität der Ozeanoberflächentemperatur resultiert in einer isotopischen Saisonalität in der marinen Grenzschicht [Steen-Larsen et al. 2014]. Für saisonale Ozeanoberflächentemperaturen von 13 bis 21 °C (Dezember und Juni in Biarritz) liegt die Dampfdruckfraktionierung bei der Verdunstung zwischen –85 ‰ / –10,3 ‰ (Winter) und –77 ‰ / –9,6 ‰ (Sommer) im $\delta D / \delta^{18}O$. Ein Anstieg um +8 ‰ / +0,7 ‰ im $\delta D / \delta^{18}O$ der MBL (marine Grenzschicht, von Marine

¹⁰Die Variabilität ist hier als Standardabweichung im Zeitabschnitt DJF bzw. JJA angegeben.

¹¹Jacob und Sonntag [1991] beobachten mittlere –166 ‰ (DJF) und –115 ‰ (JJA) im δD .

¹²Mittlere Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsfraktionierungsfaktoren nach [Horita und Wesolowski 1994] zwischen 0 und 40 °C.

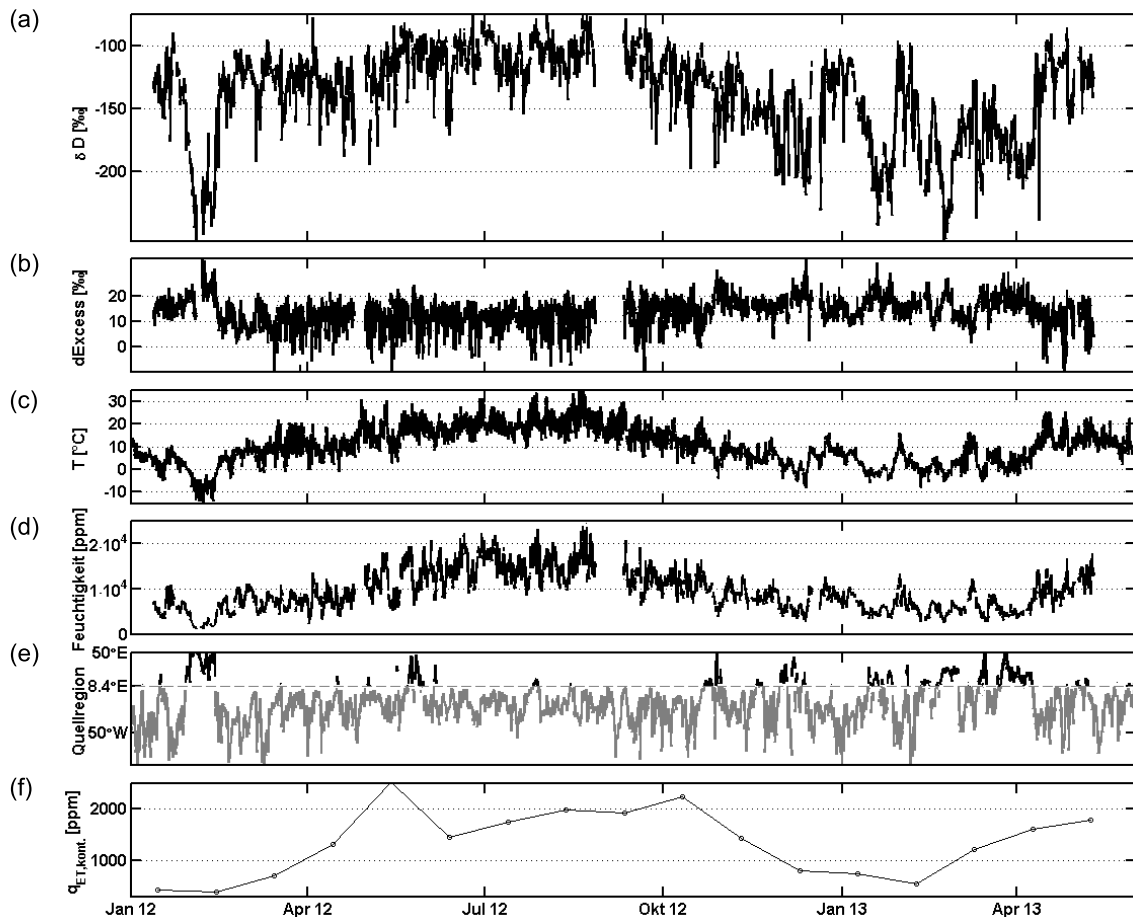


Abbildung 17: Messreihe am KIT von Januar 2012 bis Mai 2013.

(a) $\delta D(H_2O)$ -Messreihe.

(b) Deuterium Excess. Es zeigt Unterschiede zwischen δD und $\delta^{18}O$, die von dem dampfdruckbedingten Faktor 8 abweichen. Sie können Hinweis auf kinetische Fraktionierung sein.

(c) Lufttemperatur in 30 m Höhe.

(d) Spezifische Luftfeuchtigkeit.

(e) Herkunft der 5-Tage-Rücktrajektorien, grau: aus West, schwarz: aus Ost.

(f) Der Beitrag kontinentaler Evapotranspiration zur spezifischen Luftfeuchtigkeit in Karlsruhe (Monatsmittel). Der Anteil kontinentaler Evapotranspiration an der spezifischen Luftfeuchtigkeit in Karlsruhe wurde mit der trajektorien-basierten Quellregionsanalyse identifiziert. Der relative Anteil beträgt 17 % (DJF), 31 % (MMA), 21 % (JJA), 33 % (SON).

Boundary Layer) kann somit nur einen kleinen Teil der beobachteten Saisonalität erklären.

2. Kühlt Luft während des Transports ins Kontinentalinnere ab, sinkt das Isotopologenverhältnis des Wasserdampfs kontinuierlich durch Ausregnung. Es ist deshalb ein Zusammenhang zwischen Isotopie und Taupunkttemperatur bzw. spezifischer Luftfeuchtigkeit zu erwarten. Neben der Abhängigkeit der Isotopologenverhältnisse von der Isotopie der Quellregion identifizierten Schoch-Fischer et al. [1983] Ausregnung als für die ABL-Isotopie wichtigsten Parameter im nördlichen Westwindgürtel. Ein höherer kontinentaler Temperaturgradient führt im Winter zu stärkerer Dehydrierung und isotopischer Abreicherung während des Transports als im Sommer [Rozanski et al. 1982]. Abbildung 6 illustriert den saisonalen isotopischen Kontinentaleffekt über Europa mit Niederschlagsmessungen des GNIP.
3. Bei winterlichen Hochdruckwetterlagen kann sich die vorherrschende Windrichtung umkehren. In Karlsruhe dominieren dann kalte, trockene und isotopisch weit abgereicherte Luftmassen aus Osteuropa. Abbildung 17e zeigt die zeitliche Übereinstimmung zwischen besonders niedrigem Isotopologenverhältnis und Luftmassen aus östlicher Richtung. Dieser Zusammenhang ist Ursache für einen großen Teil der winterlichen Variabilität und wurde ähnlich von Schoch-Fischer et al. [1983] in Paris (Frankreich), Hannover (Deutschland) und Krakau (Polen) beobachtet.
4. Die mittlere Abhängigkeit der Isotopie von der Taupunkttemperatur im Winter betrug $5,2 \pm 0,1 \text{‰}/^\circ\text{C}$ / $0,71 \pm 0,01 \text{‰}/^\circ\text{C}$ ($R^2=0,54$ / $R^2=0,57$) im δD / $\delta^{18}\text{O}$. Dies entspricht etwa der Erwartung nach dem Rayleigh-Modell (2.2.1), das eine Abhängigkeit von $\sim 5,4 \text{‰}/^\circ\text{C}$ / $\sim 0,62 \text{‰}/^\circ\text{C}$ knapp unter dem Gefrierpunkt vorher sagt. Im Sommer betrug die Taupunktabhängigkeit der Isotopie lediglich $2,3 \pm 0,1 \text{‰}/^\circ\text{C}$ / $0,34 \pm 0,01 \text{‰}/^\circ\text{C}$ ($R^2=0,22$ / $R^2=0,25$) in δD / $\delta^{18}\text{O}$ und ist kleiner als durch das Rayleigh-Modell mit $3,4 \text{‰}/^\circ\text{C}$ / $0,42 \text{‰}/^\circ\text{C}$ bei 20°C zu erwarten. Wie auch in Jacob und Sonntag [1991] dokumentiert, sind die schwache sommerliche Korrelation zwischen Isotopie und Taupunkt und die niedrige Taupunktabhängigkeit unterhalb der Vorhersage nach Rayleigh Hinweise auf kontinentale Evapotranspiration¹³. Dabei kann der Anteil aus Pflanzentranspiration mit geringer Fraktionierung [Harwood et al. 1999; Farquhar et al. 2007] gegenüber Bodenfeuchtigkeit¹⁴ die isotopische Abreicherung durch Niederschlag zum Teil kompensieren. Saisonalität der Isotopie über Europa kann daher unabhängig von der Dehydrierung auch durch sommerlich erhöhte Pflanzentranspiration bewirkt oder verstärkt werden [Rozanski et al. 1982]. Abbildung 17f zeigt den saisonal variablen Anteil von Feuchtigkeit aus kontinentaler Evapotranspiration an der gemessenen Feuchtigkeit in Karlsruhe.

Da diese und möglicherweise weitere Prozesse das Isotopologenverhältnis in Karlsruhe bestimmen, ist eine Gewichtung der einzelnen Prozesse aus der Messung allein nicht möglich. Zur Analyse der Saisonalität von δD und $\delta^{18}\text{O}$ wurde deshalb ein Isotopologen-Modell entwickelt. Es interpretiert Änderungen der spezifischen Luftfeuchtigkeit entlang kinematischer Rücktrajektorien als Ausregnung oder Feuchtigkeitseintrag durch Evapotranspiration. Damit ist das Modell in der Lage sowohl die ausgeprägten winterlichen Variationen als auch den saisonalen Anstieg der Isotopie zu reproduzieren (R^2 von gemessenem und modelliertem δD beträgt 0,77) (Abschnitt 3.4). Es wird genutzt, um erst qualitativ den

¹³Evapotranspiration=Evaporation über den Boden+Pflanzentranspiration

¹⁴Einen Eindruck der Isotopie von Bodenfeuchtigkeit gibt die GNIP-Niederschlagsisotopie in Abbildung 6. In Karlsruhe beträgt sie $\sim 60 \text{‰}$ / $\sim 8 \text{‰}$ in δD / $\delta^{18}\text{O}$.

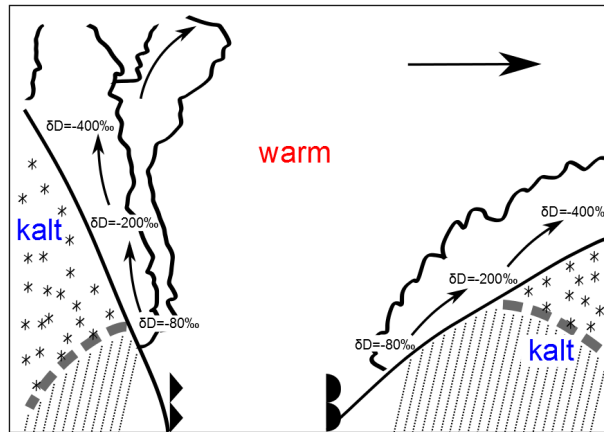


Abbildung 18: Illustration fallender Isotopologenverhältnisse mit zunehmendem Ausregungsgrad in einer Kalt- und einer Warmfront nach Sodemann [2006]. Die unterschiedlichen Dichten kalter und warmer Luft können im Zusammenhang mit Tiefdruckgebieten zur Ausbildung von Wetterfronten und großskaliger Hebung warmer Luft führen. Die Abbildung zeigt schematisch die Isotopologenverhältnisse von aufsteigendem Wasserdampf in einer Kaltfront (links) und einer Warmfront (rechts). Isotopenaustausch unterhalb des Gefrierlevels (gestrichelte Linie) kann die Isotopie von Regen und Wasserdampf ändern.

Einfluss der aufgelisteten Prozesse zu untersuchen und in einem nächsten Schritt den Anteil (FT) von Pflanzentranspiration an der Evapotranspiration aus Vergleich von Messung und Modell zu bestimmen (Abschnitt 3.5). Weiter wird mithilfe des Modells die Isotopie ausgeprägter Kälteeinbrüche untersucht. Ziel dieser Untersuchung ist eine mikrophysikalische Beschreibung der Schneeverdunstung (Abschnitt 3.6).

Nicht im Modell berücksichtigt sind lokale Prozesse in Karlsruhe. Sie werden in Abschnitt 3.3.3 untersucht und für einen Vergleich von Messung und Modell aus der Zeitreihe gefiltert. Weiter kann es in Wetterfronten zu Isotopenaustausch zwischen fallendem Regen und Wasserdampf kommen. In dem eindimensionalen Trajektorienmodell ist dieser mehrdimensionale Prozess nicht repräsentiert. In Abschnitt 3.3.2 wird daher der Zusammenhang von Wetterfronten und typischen isotopischen Signaturen gezeigt und eine automatische Detektion und Filterung der frontbedingten Isotopiesignaturen in der Messreihe vorgestellt.

3.3.2. Wetterfronten

Gefrorener Niederschlag archiviert die Isotopie von Niederschlag bei der Kondensation. Im Gegensatz dazu kann sich die Isotopie von flüssigem Niederschlag durch Regenverdunstung und diffusiven Isotopenaustausch zwischen fallendem Regen und Wasserdampf während des Falls ändern [Friedman et al. 1962; Miyake et al. 1968; Stewart 1975; Gedzelman und Arnold 1994]. Ähnlich wie lösliche Gase können durch Isotopenaustausch schwere Isotopologe aus der Gasphase entfernt und im Niederschlag angereichert werden [Federer et al. 1982; Gedzelman und Arnold 1994]. Dansgaard [1964] bezeichnen das mit der Dauer und Intensität von Niederschlagsereignissen fallend Isotopologienverhältnis von Niederschlag als 'Amount-Effect'. Miyake et al. [1968] schließen auf Grundlage von simultanen $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagsmessungen aus unterschiedlicher Höhe auf eine signifikante Rolle von Isotopenaustausch, der den Einfluss von Regenverdunstung auf das Isotopologienverhältnis übersteigen kann. Rozanski et al. [1982] finden in Niederschlagsisotopie Indizien für Isotopenaustausch zwischen Regen und Wasserdampf über Europa. Unter Berücksichtigung von Isotopenaustausch und Regenverdunstung reproduzieren Gedzelman und Arnold [1994] mit einem zweidimensionalen Modell die Isotopie verschiedener stratiformer Niederschlagsze-

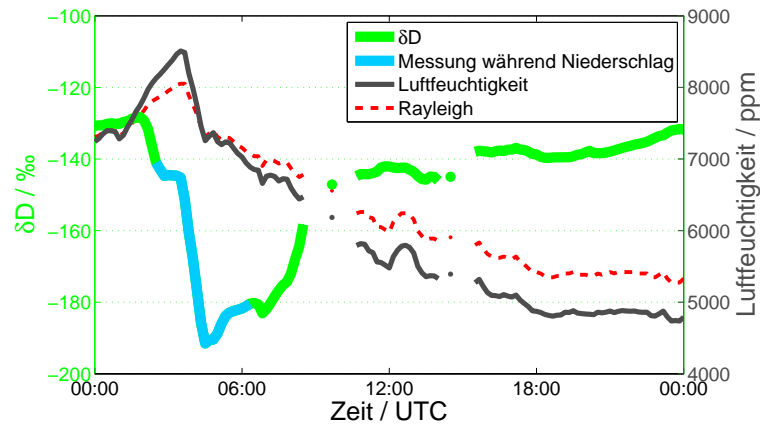


Abbildung 19: δD von Wasserdampf in Karlsruhe beim Durchzug einer Kaltfront. Beim Durchzug einer Kaltfront am 18. März 2012 fiel das gemessene δD begleitet von Niederschlag unter -190 ‰. Luftfeuchtigkeit von über 7.000 ppm deutet darauf hin, dass Dehydrierung nicht die einzige Ursache für das niedrige Isotopologenverhältnis sein kann. Zur Verdeutlichung zeigt die rote Linie δD entsprechend der Rayleigh-Kurve in Abbildung 21b für die jeweiligen gemessenen Luftfeuchtigkeiten. Für acht Stunden liegt δD unter dem Rayleigh-Modell im 'Super-Rayleigh-Bereich'.

narien.

Dass Wasserdampf durch Wechselwirkung mit Niederschlag isotopische Signaturen erhalten muss, impliziert bereits der Amount-Effect in Niederschlag. Da kontinuierliche hochaufgelöste Isotopologen-Messungen in Wasserdampf mit Laserabsorptionsverfahren aber erst seit wenigen Jahren möglich sind, ist der Einfluss von Niederschlag auf die Isotopie von Wasserdampf weniger belegt. Beispielsweise Wen et al. [2008] und Aemisegger [2013] dokumentieren aber besonders niedrige Isotopologenverhältnisse in Wasserdampf im Zusammenhang mit Wetterfronten. Mit der Messreihe in Karlsruhe soll der Einfluss von Wetterfronten auf die Isotopie von Wasserdampf in Karlsruhe untersucht, die Stärke des Effekts beziffert und die Art der Wechselwirkung bestimmt werden.

In einer Wetterfront wird wegen unterschiedlicher Luftdichten eine warme Luftmasse (W) durch eine kalte Luftmasse (K) angehoben (Abbildung 18). Während der Hebung kühlt sich W durch Expansion ab. Wird der Taupunkt unterschritten, kann es zu lang anhaltenden Niederschlägen kommen. Mit steigendem Ausregnungsgrad sinkt das Isotopologenverhältnis von W und des Regens.

Beim Durchzug einer Front kann es zu einem Abfall des Isotopologenverhältnisses in bodennahem Wasserdampf kommen, wenn

1. K mit höherem Dehydrierungsgrad und damit niedrigerem Isotopologenverhältnis als bodennaher Wasserdampf aus W einhergeht. Pfahl et al. [2012] demonstrieren diesen Effekt mit dem COSMOiso-Modell.
2. Verdunstung von fallendem abgereichertem Regen aus W in untersättigter Luft K stattfindet [Miyake et al. 1968; Stewart 1975; Gedzelman und Arnold 1994]. Die Stärke des Effekts hängt von Parametern wie Untersättigungsgrad der Luft, Fallgeschwindigkeit und Größe der Tropfen ab. Wegen kinetischer Fraktionierung sind erniedrigtes Deuterium Excess in Regen [Dansgaard 1964] und erhöhtes Deuterium Excess in Wasserdampf [Wen et al. 2010] zu erwarten.
3. Isotopenaustausch zwischen fallendem abgereichertem Regen aus W und Wasserdampf in K ein relevanter Prozess ist [Friedman et al. 1962; Miyake et al. 1968;

Tabelle 6: Beobachtete Wetterfronten in Karlsruhe und deren Auftrittsperiodizität in Tagen.

	Gesamt	Kaltfront	Mischfront	Warmfront	statische Front	Konvergenzlinie
Winter	3,7	12,5	9,4	16,7	150,0	37,5
Frühling	4,3	12,0	12,8	44,9	35,9	20,0
Sommer	2,7	5,2	12,6	56,8	113,6	12,6
Herbst	4,0	7,3	11,9	95,0	31,7	47,5

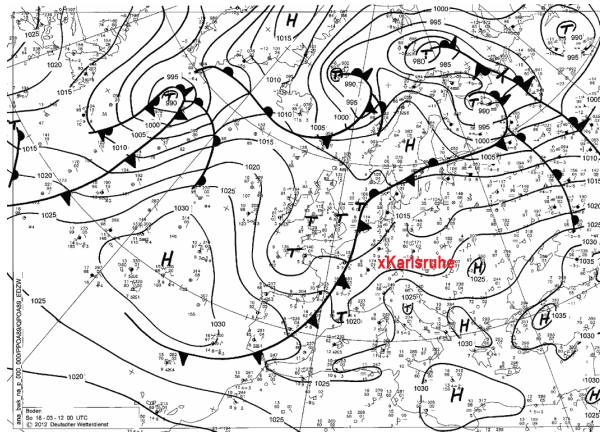


Abbildung 20: Beispiel für eine Wetterkarte des Deutschen Wetterdienstes. Wetterfronten in Karlsruhe wurden mithilfe von Wetterkarten des Deutschen Wetterdienstes identifiziert.

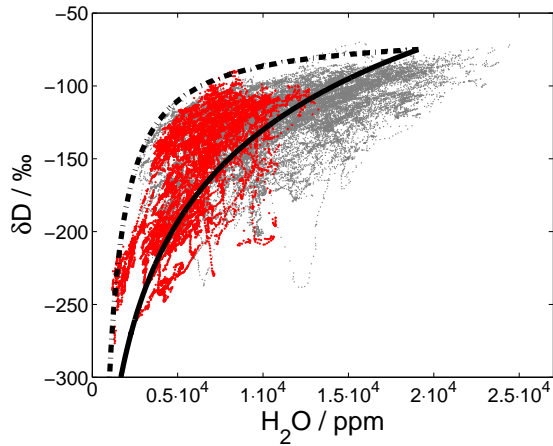
Stewart 1975; Gedzelman und Arnold 1994]. Miyake et al. [1968] zeigen, dass Isotopenaustausch gegenüber Regenverdunstung ein dominierender Effekt sein kann. Rozanski et al. [1982] schlagen systematischen Isotopenaustausch zwischen Regen und Wasserdampf über Europa vor.

In Karlsruhe kam es während des Durchzugs von Wetterfronten regelmäßig zur schnellen Abreicherung des Wasserdampfs an schweren Isotopologen, d.h. sehr negative δD - und $\delta^{18}O$ -Werten. Nach einigen Stunden stieg die Isotopie meist wieder auf vorherige Werte an. In der Messreihe (Abbildung 17a) sind frontbedingte Isotopie-Signaturen als regelmäßige Spikes mit niedrigem Isotopologenverhältnis zu erkennen. Abbildung 19 illustriert den Verlauf der Wasserdampfisotopie beim Durchzug einer Kaltfront in Karlsruhe.

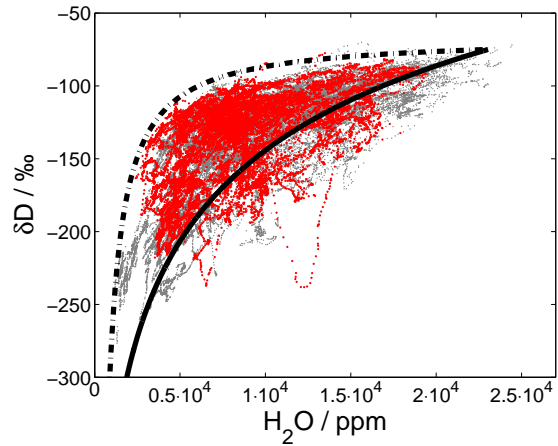
Im Folgenden wird der Zusammenhang zwischen sehr negativem δD und $\delta^{18}O$ und Frontpassagen belegt und Isotopenaustausch zwischen fallendem Regen und atmosphärischem Wasserdampf als Hauptursache identifiziert.

Zur Identifikation von Wetterfronten über Karlsruhe wurden Wetterkarten des deutschen Wetterdienstes genutzt (Abbildung 20). Die Wetterkarten stehen 6-stündlich zur Verfügung und erlauben eine Bestimmung des Passagezeitpunktes mit einer Genauigkeit von maximal ± 6 Stunden. Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die Häufigkeit verschiedener Fronttypen. Insgesamt wurden Wetterfronten mit einer Periodizität von 3,7 Tagen beobachtet. Dabei handelte es sich bei 44,0 % um Kalt-, bei 33,3 % um Misch- und bei 11,3% um Warmfronten.

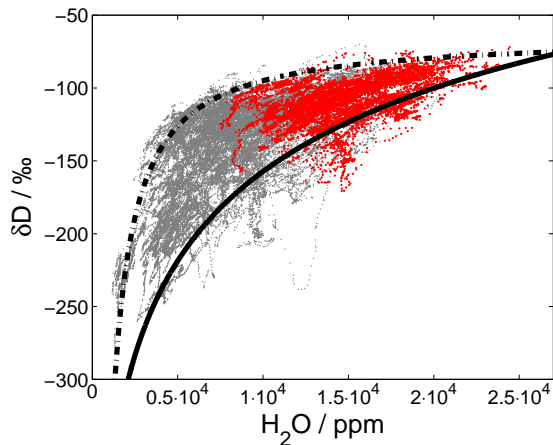
Um Frontpassagen und Isotopologen-Messungen in Beziehung zu setzen, wurden auffällige Isotopiemuster identifiziert. Zur automatisierten Identifikation von Isotopologen-Signaturen wurde dazu die Isotopie-Feuchtigkeits-Relation der Messungen untersucht. Die Betrachtung



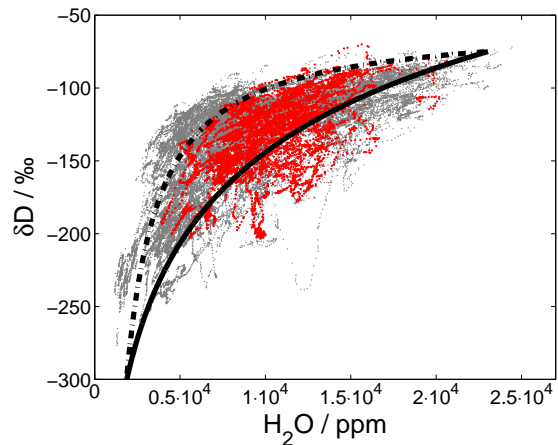
(a) Winter (DJF), Rayleigh mit Quelle bei 20 °C SST und 80 % relative Luftfeuchtigkeit.



(b) Frühjahr (MAM), Rayleigh mit Quelle bei 23 °C SST und 80 % relative Luftfeuchtigkeit.



(c) Sommer (JJA), Rayleigh mit Quelle bei 26 °C SST und 80 % relative Luftfeuchtigkeit.



(d) Herbst (SON), Rayleigh mit Quelle bei 23 °C SST und 80 % relative Luftfeuchtigkeit.

Abbildung 21: Feuchtigkeits-Isotopie-Relationen der Messungen in Karlsruhe für die verschiedenen Jahreszeiten. grau: Alle δD -Messungen in Karlsruhe. rot: Messungen aus den einzelnen Jahreszeiten. schwarze durchgezogene Linie: Rayleigh-Modell für eine subtropische Feuchtigkeitsquelle. Es zeigt die durch Dehydrierung minimal möglichen Isotopologenverhältnisse. gestrichelte Linie: Mischung zweier Luftmassen unterschiedlicher Feuchtigkeit und Isotopie kann neben verschiedenen anderen Prozessen die positiven Abweichungen zum Rayleigh-Modell erklären.

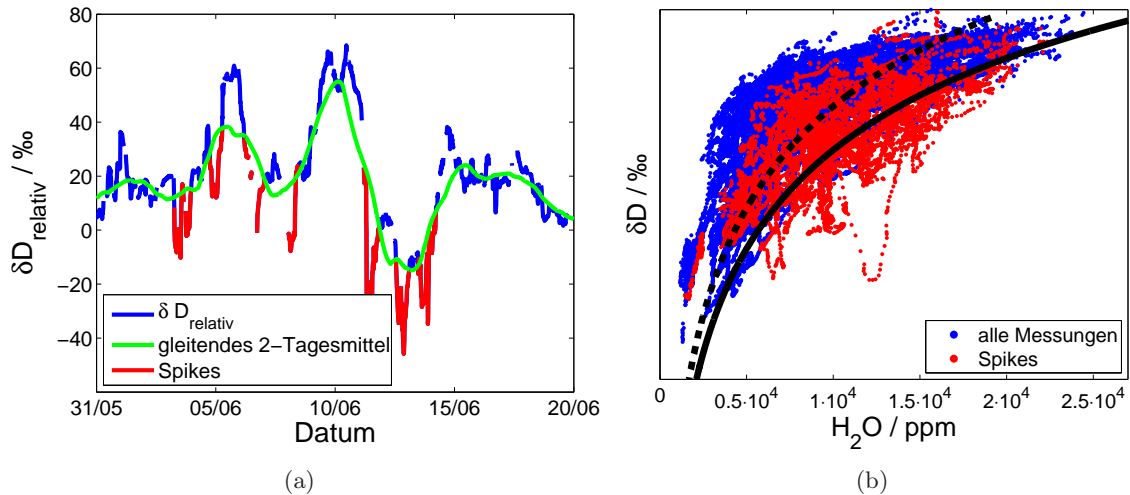


Abbildung 22: Automatisch identifizierte Isotopie-Spikes. Ein automatisierter Identifikationsalgorithmus wird genutzt, um Isotopie-Spikes zu identifizieren, die regelmäßig in Folge von Wetterfronten auftraten. **(a)** Beispiele für die Spike-Identifikation (Juni 2012). **(b)** blau: gesamte Messungen aus Karlsruhe. rot: identifizierte Isotopie-Spikes. schwarz: Rayleigh-Kurven für Winter (gestrichelt) und Sommer (durchgezogen).

dieser Relation ist oft nützlich, da durch Abhängigkeit der Isotopie vom Dehydrierungsgrad schon allein Variationen der Feuchtigkeit zu einem Isotopologen-Signal führen können.

Abbildung 21 zeigt die Isotopie-Feuchtigkeits-Relation für die vier Jahreszeiten. Für jede Jahreszeit ist eine Rayleigh-Kurve für horizontalen Transport dargestellt (schwarze durchgezogene Linie). Je höher die initiale Feuchtigkeit an der Verdunstungsquelle liegt, desto weiter verschiebt sich der Startpunkt der Rayleigh-Kurve nach rechts. Rayleigh-Kurven in Abbildung 21 wurden für plausible Maximalfeuchtigkeiten an der Quelle berechnet, d.h. für subtropische Ozeanoberflächentemperaturen und relative Luftfeuchtigkeit von 80 %. Die eingezeichneten Rayleigh-Kurven zeigen daher die niedrigsten durch Dehydrierung möglichen Isotopologenverhältnisse. Positive Abweichungen zur Rayleigh-Kurve sind möglich durch niedrigere initiale Feuchtigkeit, Luftmassenmischung und ein hohes Isotopologenverhältnis in Evapotranspiration. Zur Illustration sind extremale Mischkurven eingezeichnet, die ohne weitere Prozesse in der Lage sind, alle positiven Abweichungen zur Rayleigh-Kurve zu erklären. Negative Abweichungen zur Rayleigh-Kurve deuten auf besondere 'Super-Rayleigh-Prozesse' hin, die Isotopie und Feuchtigkeit entkoppeln.

Abbildung 21 zeigt für alle Jahreszeiten Messungen im Super-Rayleigh-Bereich, die aufgrund ihrer niedrigen Isotopologenverhältnisse in der Messreihe als Spikes zu erkennen sind (Abbildung 17a). Die Entkopplung von Dehydrierungsgrad und Isotopie, d.h. der starke Abfall der Isotopologenverhältnisse relativ zum Rayleigh-Modell wird nun zur automatischen Identifikation von Isotopie-Spikes genutzt.

Ein Spike wird dazu durch folgende Kriterien definiert:

1. Die Abweichung zur Rayleigh-Kurve $\delta D_{\text{relativ}}^{15}$ fällt unter das gleitende 2-Tagesmittel von $\delta D_{\text{relativ}}$ (Abbildung 22).
2. Liegen zwei Spikes näher als 3 Stunden beieinander, werden sie zu einem Spike zusammengefasst.

¹⁵ $\delta D_{\text{relativ}}$ bezeichnet die Differenz aus gemessenem δD und der Isotopie, die nach Rayleigh auf Grundlage der gemessenen Feuchtigkeit zu erwarten ist. Als Rayleigh-Referenz werden abhängig von der Jahreszeit die jeweiligen Rayleigh-Kurven in Abbildung 21 genutzt.

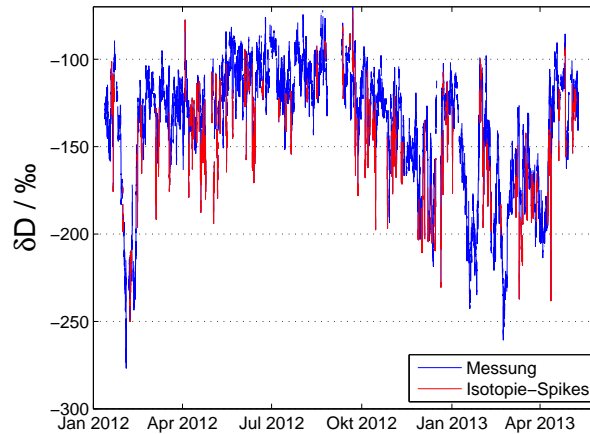


Abbildung 23: Automatisch identifizierte Isotopie-Spikes in der δD -Messreihe aus Karlsruhe. blau: alle δD -Messungen in Karlsruhe. rot: identifizierte Isotopie-Spikes.

Tabelle 7: Auftretshäufigkeit einer Wetterfront in den ersten 6 Stunden eines Isotopie-Spikes und von 6 bis 12 Stunden nach Ende des Isotopie-Spikes.

	Isotopie-Spike	nach Isotopie-Spike
Front-Passage	63	13
keine Front-Passage	29	79

- Spikes mit geringer Amplitude (Abfall von $\delta D_{\text{relativ}}$ um weniger als 20 ‰ unter das gleitende 2-Tagesmittel) oder kurzer Dauer (<1 Stunde) werden aus der Analyse ausgeschlossen.

Insgesamt wurden so in der Zeitreihe 92 Spikes mit fallendem Isotopologenverhältnis gegenüber Rayleigh identifiziert. Abbildung 23 markiert die Spikes in der Messreihe. Im Mittel beträgt der Abfall von $\delta D_{\text{relativ}}$ in diesen Spikes 39 ‰. Es fällt also entweder das Isotopologenverhältnis stärker als durch die Feuchtigkeitsänderung zu erwarten oder die Feuchtigkeit steigt, ohne dass sich das Isotopologenverhältnis entsprechend ändert. Ein mittlerer Abfall von δD um 35 ‰ (Abbildung 24a) in den Spikes zeigt, dass ein großer Teil des Signals durch fallende Isotopologenverhältnisse verursacht wurde.

Der zeitliche Zusammenhang zwischen Isotopie-Spikes und Front-Passagen kann einerseits reduziert sein, da die Bestimmung der Front-Passagen mit einer zeitlichen Unsicherheit von ± 6 Stunden behaftet ist. Andererseits können Fronten und Isotopie-Spikes in Folge der mittleren Wetterfrontperiodizität in Karlsruhe von 3,7 Tagen rein zufällig gleichzeitig auftreten. Um zu bewerten, ob ein belastbarer Zusammenhang besteht, wird die Koinzidenz von Fronten und Spikes in den ersten 6 Stunden nach Spike-Beginn mit der Auftretswahrscheinlichkeit von Wetterfronten in einem anderen Zeitintervall gleicher Länge verglichen. Um eine ähnliche zeitliche Verteilung beider Zeiträume auf das Jahr zu gewährleisten, wurden als Vergleichsintervalle ohne Spike willkürlich die Zeitabschnitte 6 bis 12 Stunden nach dem Ende der Spikes gewählt. Tabelle 7 zeigt die Koinzidenzen und belegt mit einem Chi-Quadrat-Wert von 56 einen hochsignifikanten Zusammenhang zwischen den identifizierten Isotopie-Spikes und Front-Passagen.

84 % der Spikes weisen Super-Rayleigh-Charakteristik auf. Dies schließt einen unterschiedlichen Dehydrierungsgrad in passierenden kalten und warmen Luftmassen als alleinige Ursache für die fallenden Isotopologenverhältnisse aus. Das deutet auf die Wichtigkeit der

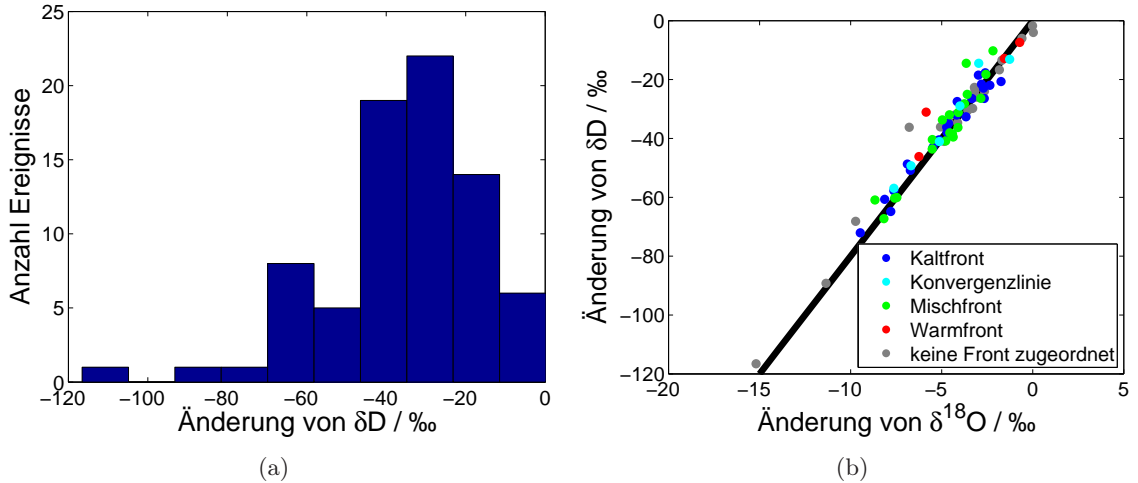


Abbildung 24: (a) Häufigkeitsverteilung der Änderung von δD in identifizierten Isotopie-Spikes. In den identifizierten Isotopie-Spikes fällt δD im Mittel um 35‰ . Obwohl Spikes mit einem Abfall von $\delta D_{\text{relativ}}$ kleiner als 20‰ aussortiert wurden, gibt es Spikes mit einer δD -Änderung kleiner als 20‰ . Sie entsprechen Bedingungen, in denen δD sich trotz steigender Feuchtigkeit nur wenig änderte. (b) Änderung von δD und $\delta^{18}O$ in Isotopie-Spikes. Die Änderung von δD und $\delta^{18}O$ in identifizierten Spikes unterscheidet sich um den dampfdruckbedingten Faktor von ~ 8 (schwarze Linie). Dies spricht gegen signifikante kinetische Fraktionierung durch Regenverdunstung. Ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Änderung und Front-Typ wurde nicht beobachtet.

Prozesse Regenverdunstung oder Isotopenaustausch zwischen Wasserdampf und Regen hin. Dabei kann der Vergleich von δD und $\delta^{18}O$ genaueren Aufschluss über die Art der Wechselwirkung von Regen und Wasserdampf geben.

Verdunstung von Regen mit niedrigem Isotopologenverhältnis kann zu einem Abfall der Isotopologenverhältnisse des atmosphärischen Wasserdampfs führen. Vollständige Verdunstung von Regen kann die Beobachtungen aber nicht erklären. Sie erfordert signifikante Mengen von stark abgereichertem Regen mit δD unter der Spike-Isotopie von etwa -180‰ . Während der 8-jährigen Beobachtungen von Jacob und Sonntag [1991] in Heidelberg wurde jedoch lediglich einmal Niederschlag mit δD unter -100‰ beobachtet.

Für unvollständige Regenverdunstung liegt wegen der Dampfdruckfraktionierung die Isotopie des verdunsteten Wassers unter der Isotopie von Regen. Ein Abfall der Isotopologenverhältnisse von Wasserdampf ist in diesem Fall daher auch durch Regen möglich, dessen δD über -180‰ liegt. Bei der unvollständigen Verdunstung kommt es zur Anreicherung schwerer Isotopologe in den Regentropfen. Durch kinetische Fraktionierung ist diese Anreicherung für $H_2^{18}O$ überproportional hoch und es kommt zur Änderung von Deuterium Excess in Regen und Wasserdampf [Miyake et al. 1968; Stewart 1975; Gedzelman und Arnold 1994]. Besonders in ariden Regionen wurden entsprechende Signale in Niederschlag beobachtet [Dansgaard 1964]. Für die in Karlsruhe beobachteten Frontpassagen folgen die Änderungen von δD und $\delta^{18}O$ dem dampfdruckbedingten Faktor ~ 8 (Abbildung 24b). Da signifikante Signaturen im Deuterium Excess nur in wenigen Ausnahmen beobachtet wurden, kommt auch unvollständige Regenverdunstung nicht als Hauptursache für die beobachteten Änderungen von δD und $\delta^{18}O$ in Frage.

Als mögliche Ursache der beobachteten Isotopie-Spikes bleibt daher nur Isotopenaustausch zwischen Regen und atmosphärischem Wasserdampf, der zur isotopischen Equilibrierung zwischen Flüssigphase und Wasserdampf führt. Isotopenaustausch, d.h. das simultane Verdunsten und Kondensieren von Feuchtigkeit, ist ein diffusiver Prozess. Signale im Deuterium Excess sind deshalb für unvollständige Equilibrierung möglich, auf Grund von Aus-

tauschzeiten und Fallgeschwindigkeit schlagen Gedzelman und Arnold [1994] jedoch schon für Regenfalldistanzen unter 1 km vollständige Equilibrierung vor. Damit kann Isotopenaustausch als einziger Prozess plausibel die beobachteten niedrigen Isotopologenverhältnisse während des Durchzugs von Wetterfronten erklären.

Die beobachteten Isotopie-Spikes in Wasserdampf bestätigen komplementär zu Beobachtungen der Isotopie von Niederschlag [Friedman et al. 1962; Miyake et al. 1968; Stewart 1975; Gedzelman und Arnold 1994] eine Wechselwirkung zwischen Regen und Wasserdampf. Die mittlere Stärke der isotopischen Abreicherung von Wasserdampf in Karlsruhe betrug 35 ‰ im δD . Geringe Änderungen im Deuterium Excess implizieren, dass in Karlsruhe Isotopenaustausch systematisch zur isotopischen Equilibrierung zwischen Wasserdampf und fallendem Regen führt.

In Abschnitt 3.4 wird ein eindimensionales lagrangesches Isotopologen-Modell vorgestellt. Es ist konzeptionell nicht dazu in der Lage, den zweidimensionalen Effekt von Isotopenaustausch zwischen fallendem Regen und Wasserdampf zu simulieren. Beim Vergleich von Messung und Modell wird daher die hier vorgestellte automatische Spike-Identifikation genutzt, um wetterfront-bedingte Isotopie-Spikes aus der Zeitreihe zu filtern.

3.3.3. Tagesgang

Der Messort ist von Waldflächen umgeben und befindet sich auf Höhe der Baumkronen. Lokale biogene Feuchtigkeitsquellen hinterlassen daher möglicherweise eine isotopische Signatur in der Messreihe. Wegen der strahlungsabhängigen Photosynthese unterliegt diese lokale Signatur vermutlich einem Tagesgang. Um den Anteil lokaler Effekte in der Messreihe zu charakterisieren, wird daher der mittlere Tagesgang der Zeitreihe untersucht. Da verschiedene weitere Prozesse wie Bodenverdunstung, Taubildung und Konvektion ebenfalls zu einem Tagesgang beitragen können, liegt der Fokus dieses Abschnitts auf einer Charakterisierung des Tagesgangs und nicht auf einer detaillierten Interpretation.

Advektion von Luftmassen führt zu kontinuierlichen Variationen der Feuchtigkeit und des δD bzw. $\delta^{18}O$, die einen möglichen Tagesgang der Isotopie überlagern. Abbildung 25 zeigt daher Tagesgänge, die über mehrere Monate gemittelt wurden. Da sich die Isotopie auf synoptischen Zeitskalen ändern kann, werden keine Absolutwerte, sondern mittlere Signaländerungen untersucht.

Im Winter wurde nur ein schwacher Tagesgang von Feuchtigkeit und Isotopie beobachtet. Im Rahmen der Signal-Variabilität hat er nur geringe Signifikanz. Im Gegensatz dazu zeigen die Messungen im Sommer im Mittelwert einen deutlichen Tagesverlauf. Der Tagesgang der spezifischen Luftfeuchtigkeit ähnelt dabei einer Doppelwelle (Abbildung 25b). Mit ansteigender Evapotranspiration nach Sonnenaufgang stieg die spezifische Luftfeuchtigkeit um bis zu 200 ppm/Stunde. Zunehmende Konvektion führt zur Durchmischung der ABL. Ab 8 Uhr UTC (10 Uhr lokale Sommerzeit) wurde dies als Rückgang der Feuchtigkeitsszunahme sichtbar. Nach 3-4 Stunden überwog der konvektive Abtransport von Feuchtigkeit im Vergleich zum Feuchtigkeitseintrag durch Evapotranspiration und es folgte ein kontinuierlicher Feuchtigkeitsabfall während der Mittagsstunden. Nachlassende Konvektion am Nachmittag ging einher mit einem erneuten Anstieg der spezifischen Luftfeuchtigkeit.

Die Änderung von δD (Abbildung 25d, rot durchgezogen) zeigte einen ähnlichen Verlauf wie die Änderung der spezifische Luftfeuchtigkeit. Ansteigendes δD am Morgen und Nachmittag deutet auf ein hohes Isotopologenverhältnis der Evapotranspiration hin. Insbesondere Pflanzentranspiration mit einem hohen Anteil schwerer Wasserisotope kann die Messungen erklären. Über Wurzeln, Xylem und Blätter transpirieren Pflanzen Bodenfeuch-

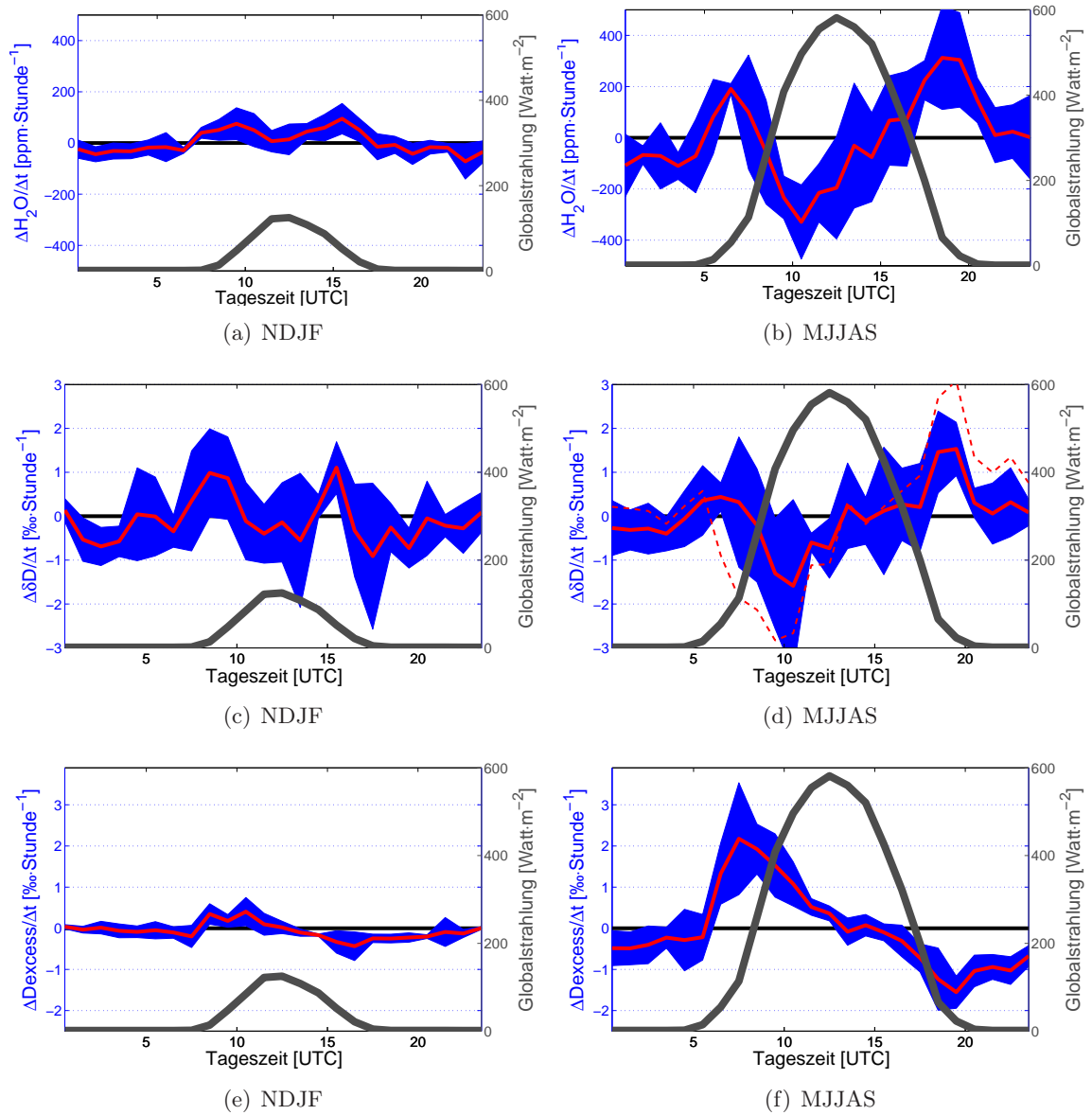


Abbildung 25: Änderung pro Stunde von Luftfeuchtigkeit (oben), δD (Mitte, durchgezogene Linie), $8 \cdot \delta^{18}O$ (Mitte, gestrichelte Linie) und Deuterium Excess (unten) in Karlsruhe. links: Winter (NDJF). rechts: Sommer (MJJAS). rot: Mittelwert \bar{M} für die angegebenen Monate. blau: mittlere quadratische Abweichung der einzelnen Monatsmittel M_i zum Mittelwert: $\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - \bar{M})^2}$. Zusätzlich ist der Tagesgang der Globalstrahlung gezeigt (graue Linie).

tigkeit in die Atmosphäre (Abbildung 7). Fraktionierung bei der Wasseraufnahme ist abgesehen von einigen Halophyten und Xerophyten meist vernachlässigbar [Wang und Yakir 2000; Yepez et al. 2003; Ellsworth und Williams 2007]. Im Tagesgang kann Fraktionierung zwischen Xylemwasser und Transpiration zur Akkumulation schwerer Isotopologe vor allem in Pflanzenblättern führen [Zhang et al. 2010]. Bei hohem Transpirationsfluss in mittleren Breiten stellt sich jedoch während des Tages meist ein isotopisches Fließgleichgewicht mit verschwindender Fraktionierung zwischen Xylemwasser und Transpiration ein [Flanagan und Ehleringer 1991; Yakir und Sternberg 2000]. Pflanzen können so Bodenfeuchtigkeit ohne Fraktionierung in die Gasform überführen. Unfraktionierte Pflanzentranspiration liegt in Karlsruhe mit δD von $\sim -60\text{‰}$ ¹⁶ isotopisch deutlich höher als das mittlere Isotopologenverhältnis des Wasserdampfs und kann dieses darum erhöhen. Auf den morgendlichen Anstieg folgte mit intensivierender konvektiver Durchmischung ein Abfall der Isotopologenverhältnisse des Wasserdampfs. Er ging einher mit dem Rückgang der spezifischen Luftfeuchtigkeit und kann mit konvektiver Verdünnung der morgendlichen Anreicherung schwerer Isotopologe und dem Zusammenhang zwischen Isotopie und Dehydrierungsgrad erklärt werden. Mit nachlassender Konvektion am späten Nachmittag fand wie auch nach Sonnenaufgang ein Anstieg von spezifischer Luftfeuchtigkeit und δD statt.

Im Tagesgang wichen Änderungen von $\delta^{18}\text{O}$ (Abbildung 25d, gestrichelte Line: $8 \cdot \delta^{18}\text{O}$ -Änderung) deutlich von Änderungen des δD ab. Während der Feuchtigkeitszunahme der Abendstunden war der $\delta^{18}\text{O}$ -Anstieg besonders hoch, während der Morgenstunden sogar negativ. Die vom dampfdruckbedingten Faktor ~ 8 abweichenden Änderungen von δD und $\delta^{18}\text{O}$ deuten auf kinetische Isotopologen-Trennung hin (Abschnitt 2.2.3).

Eine qualitative Erklärung ist ebenfalls mit Hilfe der Pflanzentranspiration möglich, denn die Annahme fraktionierungsfreier Pflanzentranspiration ist besonders bei Integration über 24 Stunden richtig [Harwood et al. 1999; Farquhar et al. 2007]. Im Detail [Flanagan und Ehleringer 1991; Yakir und Sternberg 2000; Zhang et al. 2010] kann es am frühen Morgen wegen Fraktionierung zu Pflanzentranspiration mit niedrigem Isotopologenverhältnis und zur Anreicherung schwerer Wasserisotopologe in Pflanzenblättern kommen. Durch Anreicherung schwerer Wasserisotopologen im Blattwasser sinkt die effektive Fraktionierung zwischen Xylemwasser und Transpiration, bis im Fließgleichgewicht die Fraktionierung zwischen Xylemwasser und Transpiration verschwindet. Die Isotopie des Blattwassers im Fließgleichgewicht wird dabei durch die Stärke der Fraktionierung zwischen Blattwasser und Transpiration bestimmt. Durch kinetische Fraktionierung kann sie zwischen H_2^{18}O und H_2^{16}O gegenüber HDO und H_2^{16}O überproportional erhöht sein. Für Diffusion durch das Stoma schlagen Flanagan und Ehleringer [1991] $\alpha_{\text{kin},18}=1,0189$ und $\alpha_{\text{kin},D}=1,0166$ vor¹⁷. Flanagan und Ehleringer [1991] beobachten zur Mittagszeit in Blättern entsprechend eine Anreicherung von Blattwasser um $\sim +65\text{‰}$ / $\sim +25\text{‰}$ im δD / $\delta^{18}\text{O}$. Freisetzung des in Blättern überproportional akkumulierten H_2^{18}O mit sinkendem Transpirationsfluss am Abend kann den starken $\delta^{18}\text{O}$ -Anstieg um 20 Uhr UTC erklären. Hält sich die H_2^{18}O -reiche Luft in der stabilen nächtlichen Grenzschicht (SNBL, von Stable Nocturnal Boundary Layer) am Boden, kann das hohe H_2^{18}O -Signal bis zum Morgen überdauern. Einsetzende konvektive Durchmischung kann unter diesen Bedingungen $\delta^{18}\text{O}$ am Morgen besonders stark absenken und positive Isotopieeffekte, die in δD beobachtet wurden, überkompensieren.

Eine andere Möglichkeit zur Darstellung kinetischer Effekte ist die Betrachtung von Deuterium Excess (Abbildung 25f). Der starke abendliche Anstieg von $\delta^{18}\text{O}$ entspricht fallendem Deuterium Excess. Stark fallendes $\delta^{18}\text{O}$ am Vormittag wird umgekehrt als steigendes Deu-

¹⁶Einen Eindruck der Isotopie von Bodenfeuchtigkeit geben die GNIP-Niederschlagsdaten in Abbildung 6.

¹⁷Zum Vergleich die Dampfdruckfraktionierung nach Horita und Wesolowski [1994] für 20°C : $\alpha_{18} = 1,0098$ und $\alpha_D = 1,0844$.

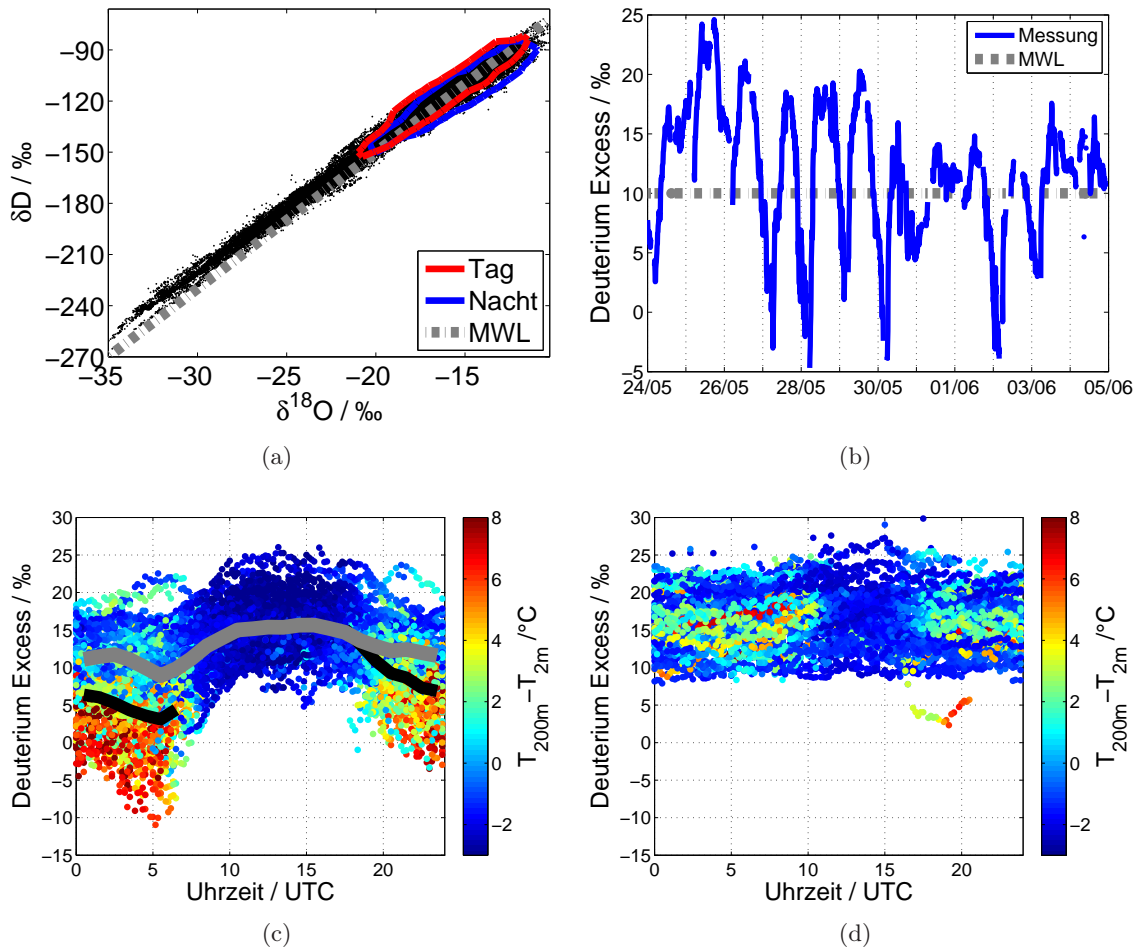


Abbildung 26: Beobachteter Tagesgang im Deuterium Excess in Karlsruhe. **(a)** δD und $\delta^{18}O$ der Messungen in Karlsruhe. δD und $\delta^{18}O$ von Wasserdampf in Karlsruhe liegen eng bei der Meteoric Waterline (MWL). schwarz: Alle Messungen. rot: Messungen am Tag (7-21 UTC; Sommer (MJJAS)); 0,08-Konturlinie der normierten Häufigkeitsverteilung mit 1 am Maximum). blau: Messungen in der Nacht (21-7 UTC; Sommer (MJJAS)); 0,08-Konturlinie der normierten Häufigkeitsverteilung mit 1 am Maximum). **(b)** Deuterium Excess in einem Ausschnitt der Messreihe aus Karlsruhe (Mai/Juni 2012). Durch den starken abendlichen Anstieg von $\delta^{18}O$ ändert sich Deuterium Excess im Tagesgang. **(c)** Tagesgang von Deuterium Excess im Sommer. Im Sommer (MJJAS) ist der abendliche Abfall von Deuterium Excess vor allem bei stabil geschichteter Atmosphäre deutlich zu beobachten. Der Farbcode illustriert die Schichtungsstabilität mit der Temperaturdifferenz zwischen 200 m und 2 m Höhe (Messmastdaten). Alternativ ermöglicht eine niedrige SNBL-Höhe (stabile nächtliche Grenzschicht von Stable Nocturnal Boundary Layer) in GDAS-Daten (Global Data Assimilation System) die Selektion von Tagen mit besonders starker Änderung von Deuterium Excess. schwarz: Mittelwert für $SNBL < 100$ m; grau: $SNBL > 100$ m. **(d)** Tagesgang von Deuterium Excess im Winter. Im Winter (DJF) wurde kein auffälliger Tagesgang von Deuterium Excess beobachtet.

terium Excess sichtbar.

Ein Vorteil bei der Untersuchung von Deuterium Excess ist die große räumliche Homogenität der Messgröße im Vergleich zu Feuchte- und Isotopiefeldern. Der Tagesgang von Deuterium Excess ist daher weniger durch advektionsbedingte Variationen überlagert und auch ohne statistische Mittel gut in der Zeitreihe zu erkennen (Abbildung 26b). Da Deuterium Excess nur gering vom synoptischen Geschehen abhängt, können im Deuterium Excess neben den tageszeitabhängigen Signaländerungen auch Absolutmessungen verglichen werden.

Während der Wintermonate mit geringer Evapotranspiration waren nur geringe Deuterium Excess Änderungen im Tagesgang zu beobachten. Im Sommer wurden höchste Werte von Deuterium Excess gegen Mittag gemessen. Im Mittel betrug es um 14 Uhr UTC (MJJAS) +15,7‰, die etwas über der MWL von +10‰ liegen und daher ein Indiz für kontinentale Bodenverdunstung auf dem Weg der Luft nach Karlsruhe sind [Aemisegger et al. 2014]. Im Vergleich zu Nachtmessungen sind die Messungen am frühen Nachmittag wegen konvektiver Durchmischung repräsentativer für die Isotopie der ABL. Beginnend mit der abendlichen Feuchtigkeitzunahme fiel Deuterium Excess um mittlere 8,4‰ bis zu einem Minimum um ~5 Uhr UTC. Mit beginnender Sonneneinstrahlung, steigender Evapotranspiration und Durchmischung der ABL stieg Deuterium Excess anschließend bis zum frühen Vormittag wieder auf ABL-Werte an.

Besonders während Bedingungen einer stabil geschichteten Atmosphäre, das heißt bei Temperaturzunahme mit der Höhe und entsprechend niedriger SNBL¹⁸, ist der nächtliche Austausch zwischen bodennaher Luft und höheren Schichten unterdrückt. In diesen Fällen war die abendliche Abnahme in Deuterium Excess über Nacht gut konserviert und besonders deutlich zu beobachten (Abbildung 26c). Dies erlaubt eine Einschränkung der kinetisch fraktionierenden Feuchtigkeitsquelle auf einen bodennahen Prozess und fügt sich plausibel in das Bild der Pflanzentranspiration.

In diesem Abschnitt wurde ein Tagesgang von Feuchtigkeit und Isotopie in den Sommermonaten diskutiert, der besonders deutlich im Deuterium Excess zu erkennen ist. Ursache ist eine bodennahe Feuchtigkeitsquelle mit starker kinetischer Fraktionierung im Tagesgang. Pflanzentranspiration im Zusammenspiel mit konvektiver Durchmischung der ABL kann qualitativ die Tagesgänge erklären. Ein Beitrag weiterer Prozesse wie kinetischer Fraktionierung bei der Taubildung lassen sich aus der Messreihe allein jedoch nicht ausschließen. Im Vergleich zur beobachteten Variabilität ist der Einfluss lokaler Quellen im δD gering. Für $\delta^{18}O$ und Deuterium Excess können Variationen im Tagesgang durch lokale Quellen die mittlere Isotopie deutlich verändern. Bei konvektiv durchmischter ABL am Tage zeigte Deuterium Excess ABL-typische Werte. Am Abend sank Deuterium Excess durch Feuchtigkeitseintrag aus lokalen Quellen. Die sommerlichen, nächtlichen Deuterium Excess- und $\delta^{18}O$ -Messungen sind daher nicht gut für eine Untersuchung der Isotopie im Hinblick auf Transport und Quellen geeignet. Im Winter sind Tagesgänge von Feuchtigkeit und Isotopie nur schwach ausgeprägt und lokale Effekte spielen eine untergeordnete Rolle.

3.4. Trajektorienbasiertes Isotopologen-Modell

Zum Betrieb globaler Wettermodelle wie des IFS (Integrated Forecast System des European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) oder des GFS (Global Forecast System der National Centers for Environmental Prediction) werden unter hohem Aufwand kontinuierlich globale Boden-, Luft- und Satelliten-gestützte Messungen zu weltumspannen-

¹⁸Die jeweilige Höhe der SNBL wurde aus dreistündigen 0,5x0,5° GDAS-Daten (Global Data Assimilation System der National Centers for Environmental Prediction) bestimmt.

den Datensätzen zusammengefasst. Sie enthalten unter anderem dreidimensionale Wind-, Temperatur- und Feuchtigkeitsfelder. Auf Grundlage dieser Windfelder lässt sich die Herkunft des Schwerpunktes eines Luftpaketes abschätzen, d.h. eine Rückwärtstrajektorie berechnen.

In verschiedenen Studien der letzten Jahre wurden Konzepte zur trajektorien-basierten Quellenanalyse von atmosphärischem Wasserdampf vorgestellt [Dirmeyer und Brubaker 1999; Stohl und James 2004; Sodemann et al. 2008b; Gustafsson et al. 2010], die Feuchtigkeitsänderungen entlang Rücktrajektorien untersuchen. Ein Beispiel für die Anwendung ist die Quellregionsanalyse in Abschnitt 3.2.

Eine Erweiterung dieses Konzeptes stellt die Interpretation von Wasserisotopologen mit Hilfe von Rücktrajektorien dar. Im einfachsten Fall beschränkt sich die Verwendung der Trajektorien auf die Identifikation der Quellregion oder des atmosphärischen Zustands der Quellregion [Rindsberger et al. 1983; Gat et al. 2003; Lawrence 2004; Lee et al. 2006; Anker et al. 2007; Strong et al. 2007; Uemura et al. 2008; Pfahl und Wernli 2008; Barras und Simmonds 2009; Noone et al. 2011; Spiegel et al. 2012; Aemisegger et al. 2014; Bonne et al. 2014]. Jouzel und Merlivat [1984], Johnsen et al. [1989] und weitere modellieren Isotopologenfraktionierung entlang idealisierter klimatologischer Trajektorien zur Interpretation von Niederschlägen über der Antarktis und Grönland. Zur detaillierteren Beschreibung und Initialisierung berechnen Schlosser et al. [2004], Helsen et al. [2004], Helsen et al. [2005], Helsen et al. [2007] und Sodemann et al. [2008] Isotopologenfraktionierung entlang individueller Rücktrajektorien für Antarktika und Grönland. Pfahl und Wernli [2009] nutzen Isotopologen-Modellierung entlang von Rücktrajektorien zur Untersuchung der kinetischen Fraktionierung bei Verdunstung aus dem Mittelmeer.

Der Messort Karlsruhe in Süddeutschland hat eine zentrale Position über dem europäischen Kontinent. Luftmassen in Karlsruhe sind daher meist signifikant durch kontinentale Evapotranspiration beeinflusst (Abbildung 17f). Zur qualitativen und quantitativen Interpretation der Messreihe wurde daher ein Isotopologen-Modell entwickelt, das Prozesse in der kontinentalen ABL der mittleren Breiten beschreibt. Das Modell interpretiert Feuchtigkeitsänderungen entlang von kinematischen Rücktrajektorien als Ausregnung oder Feuchtigkeitseintrag durch marine Evaporation bzw. kontinentale Evapotranspiration und übersetzt sie in Änderungen von δD bzw. $\delta^{18}O$. Zentrale Herausforderung bei der Übertragung der lagrangeschen Isotopologen-Modellierung auf die kontinentale ABL ist dabei die Abschätzung der Isotopie von Evapotranspiration, die in vielfältiger Weise von Bodenparametern abhängt.

In Abschnitt 3.4.1 wird ein Überblick über den konzeptionellen Aufbau des Modells gegeben. Abschnitt 3.4.2 beschreibt die Bestimmung und Abschätzung relevanter Eingangsdaten und Randbedingungen.

3.4.1. Modell-Beschreibung

Grundlage des Isotopologen-Modells ist die Änderung der spezifischen Luftfeuchtigkeit $\Delta q/\Delta t$ entlang von kinematischen 5-Tage-Rücktrajektorien. Feuchtigkeitsänderungen sind möglich durch marine Verdunstung und kontinentale Evapotranspiration (V), Ausregnung (R), konvektive Durchmischung der Atmosphäre (K), Verdunstung von fallendem Regen aus höheren Schichten (X), Diffusion (D) und numerische Fehler im Modell (N). Wie in Stohl und James [2004] und Sodemann et al. [2008] werden V und R als dominante Prozesse angenommen: $\Delta q/\Delta t = V - R$.

K, X, D und N werden vernachlässigt. Unter der Annahme, dass zu einem Zeitpunkt entweder V oder R dominiert [James et al. 2004], wird die beobachtete Nettoänderung $\Delta q/\Delta t$ entweder vollständig V oder R zugeordnet.

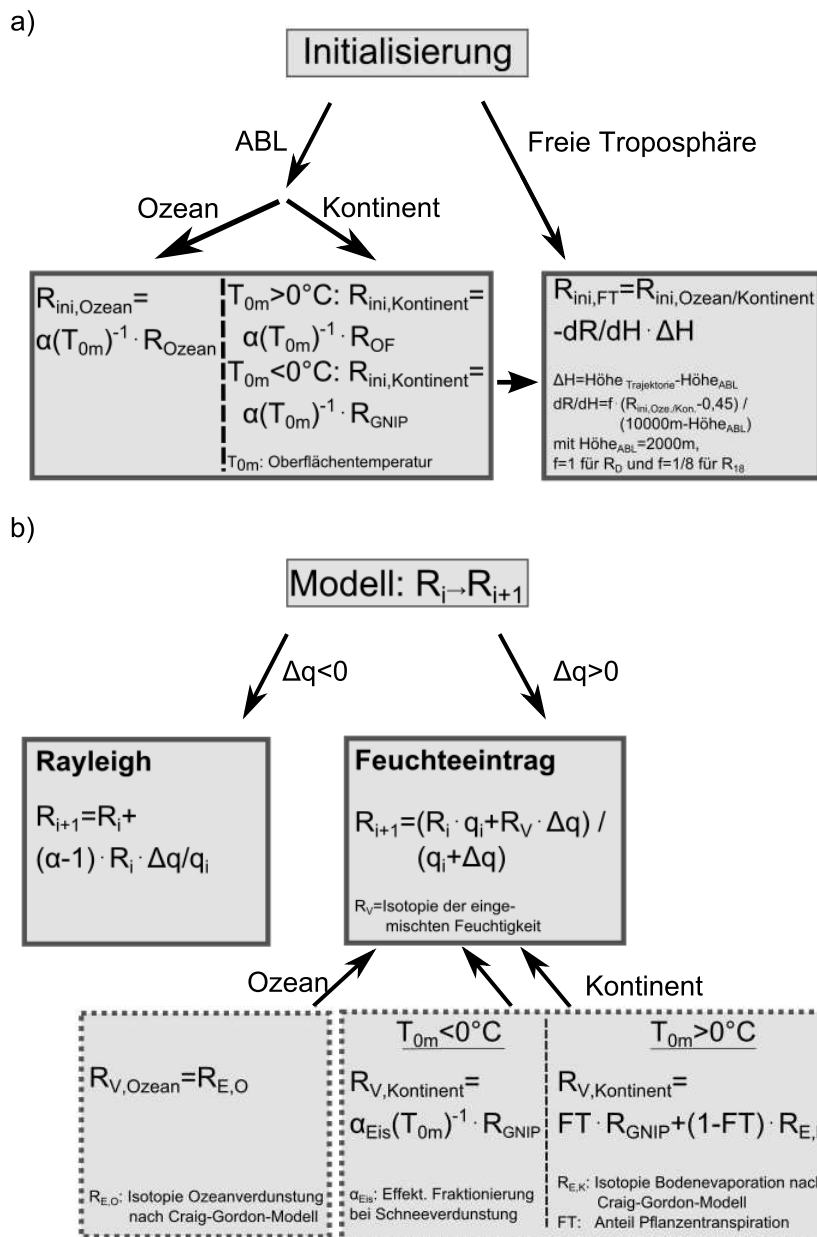


Abbildung 27: (a) Modellinitialisierung. Zur Initialisierung des Modells wird für Trajektorien, die aus der ABL stammen, ein isotopisches Gleichgewicht je nach Oberfläche mit Ozeanwasser, Bodenfeuchtigkeit oder Schnee angenommen. Für Trajektorien, die oberhalb von 2000 m initialisiert werden, wird eine linearer Abfall relativ zu diesem Gleichgewicht bis zur Initialisierungshöhe angenommen. (b) Modellierung. Sinkende spezifische Luftfeuchtigkeit wird als Kondensation nach Rayleigh interpretiert. Zunehmende spezifische Luftfeuchtigkeit wird Verdunstung von Bodenfeuchtigkeit, Pflanzentranspiration oder Schneeverdunstung zugeordnet.

R_{ini} : Isotopie bei Modellinitialisierung; R_{Ozean} : Isotopie von Ozeanoberflächenwasser; R_{OF} : Isotopie von Bodenfeuchtigkeit in den obersten Zentimetern des Bodens; R_{GNIP} : Isotopie von Niederschlag; R_V : Isotopie von Verdunstung; q_i : Feuchtigkeit entlang der Trajektorie; T_{0m} : Oberflächentemperatur; FT : Anteil von Pflanzentranspiration an der kontinentalen Evapotranspiration.

Abnehmende spezifische Luftfeuchtigkeit entlang einer Trajektorie wird als Ausregnung interpretiert. Wegen der niedrigeren Dampfdrücke gehen H_2^{18}O und HDO bevorzugt in das Kondensat über. Angenommen wird Rayleigh-Fraktionierung, d.h. Kondensatbildung im isotopischen Gleichgewicht und direkt anschließende vollständige Entfernung des Kondensats aus dem Luftpaket. Wie in Abschnitt 2.2.1 ausgeführt gilt unter diesen Annahmen:

$$\Delta \ln R = [\alpha(T) - 1] \cdot \Delta \ln q \quad (24)$$

- $\Delta \ln R$: Änderung des Logarithmus des Isotopologenverhältnisses R_D bzw. R_{18}
 $\Delta \ln q$: Änderung des Logarithmus der spezifischen Luftfeuchtigkeit
 $\alpha(T)$: temperaturabhängiger Gleichgewichts-Fraktionierungsfaktor $\alpha_D(T)$ bzw. $\alpha_{18}(T)$.
Für $T \geq 0^\circ\text{C}$ wurde $\alpha(T)$ nach Horita und Wesolowski [1994] berechnet, für $T < 0^\circ\text{C}$ wurde Fraktionierung über Eis nach Jancso und Van Hook [1974] angenommen.

Zunehmende spezifische Luftfeuchtigkeit entlang einer Trajektorie wird als Feuchtigkeitseintrag durch marine Evaporation oder kontinentale Evapotranspiration interpretiert. Feuchtigkeitseintrag stellt dabei strenggenommen einen Widerspruch zum lagrangeschen Trajektorien-Konzept dar, das auf Verfolgung eines einzelnen abgeschlossenen Luftpakets basiert. Konzeptionell wird hier daher das Bild eines Luftpakets mit permeablen Wänden verwendet, das durch turbulente Mischung Feuchtigkeit aufnehmen kann. Auf Grund der Annahme von Turbulenz beschränken Sodemann et al. [2008] die Identifikation von Feuchtigkeitseintrag auf die ABL. In einer Quellregionsanalyse für Rietholzbach (Schweiz) verzichten Aemisegger et al. [2014] auf Nutzung einer Maximalhöhe für turbulenten Eintrag, wegen mehrfach beobachtetem Zusammenhang von Feuchtigkeitsanstieg auch über der ABL und flacher Konvektion. Wegen der räumlichen Nähe zu Rietholzbach ($\sim 150\text{ km}$) wird hier auch für den Messort Karlsruhe eine Maximalhöhe für turbulenten Feuchtigkeitseintrag vernachlässigt.

Ein Ansteigen der spezifischen Luftfeuchtigkeit $q(t)$ um Δq wird als Mischprozess beschrieben [Noone et al. 2011], in dem Verdunstung die Feuchtigkeit erhöht:

$$q(t_2) = q(t_1) + \Delta q$$

$$\delta D(t_2) = \frac{q(t_1) \cdot \delta D(t_1) + \Delta q \cdot \delta D_V(t_1)}{q(t_1) + \Delta q} \quad (25)$$

$$\delta^{18}\text{O}(t_2) = \frac{q(t_1) \cdot \delta^{18}\text{O}(t_1) + \Delta q \cdot \delta^{18}\text{O}_V(t_1)}{q(t_1) + \Delta q}$$

- $q(t)$: spezifische Luftfeuchtigkeit zu den Zeitpunkten t_1 und t_2
 Δq : Feuchtigkeitszunahme
 $\delta D(t), \delta^{18}\text{O}(t)$: Isotopie des transportierten Luftpakets zu den Zeitpunkten t_1 und t_2
 $\delta D_V(t_1), \delta^{18}\text{O}_V(t_1)$: Isotopie der Verdunstung an der Trajektorienposition zum Zeitpunkt t_1

Gleichung 25 beschreibt direkten Feuchtigkeitseintrag in das verfolgte Luftpaket, wie zum Beispiel möglich in bodennahen Trajektorien oder infolge konvektiver Injektion. Nicht ausgeschlossen werden kann aber ein mehrstufiger Einmischprozess, in dem verdunstende Feuchtigkeit mit ABL-Luft verdünnt wird, bevor sie sich mit dem Luftpaket vermischt. Die Vernachlässigung dieses ABL-Beitrags entspricht der Annahme einer ABL, die durch Konvektion regelmäßig durchmischt wird. In diesem Fall ist die ABL in der Vertikalen durch die gleiche Transportgeschichte geprägt und Einmischung von ABL-Luft ein isoto-

pisch neutraler Prozess.

Im Folgenden ist beschrieben, wie die Isotopie der Verdunstung je nach Oberfläche als Verdunstung aus dem Ozean, Verdunstung über den Boden, Pflanzentranspiration oder Verdunstung von Schnee behandelt wird.

Über dem Ozean wird bei Feuchtigkeitszunahme ausschließlich Evaporation q_E von Ozeanwasser angenommen:

$$\Delta q = q_E$$

$$\delta D_V = \delta D_E \quad (26)$$

$$\delta^{18}O_V = \delta^{18}O_E$$

δD_E und $\delta^{18}O_E$ werden nach dem Craig-Gordon-Modell berechnet (Abschnitt 2.2.4). Eingangsparmeter für die Craig-Gordon-Gleichung sind Fraktionierungsfaktoren, Temperatur T_{0m} und relative Luftfeuchtigkeit RH_{0m} an der Ozeanoberfläche, die Meeresoberflächenisotopie δD_{Ozean} und $\delta^{18}O_{Ozean}$ und die Isotopie bodennaher Luft $\delta D_{Atmosphäre}$ und $\delta^{18}O_{Atmosphäre}$. Für den kinetischen Fraktionierungsfaktor werden die empirischen Werte über Wasser von Pfahl und Wernli [2009] genutzt (Tabelle 4). Die Bestimmung der anderen Eingangsparmeter wird in Abschnitt 3.4.2 ausgeführt.

Über dem Kontinent werden drei Feuchtigkeitsquellen berücksichtigt. (1) q_E : Bodenevaporation, d.h. Verdunstung über den Boden; (2) q_C :¹⁹ Verdunstung von Wasser, das im Bewuchs vor Versickerung zurückgehalten wurde; (3) q_T : durch Pflanzen transpiriertes Wasser:

$$\Delta q = q_E + q_C + q_T$$

$$\delta D_V = \frac{q_E \cdot \delta D_E + q_C \cdot \delta D_C + q_T \cdot \delta D_T}{\Delta q} \quad (27)$$

$$\delta^{18}O_V = \frac{q_E \cdot \delta^{18}O_E + q_C \cdot \delta^{18}O_C + q_T \cdot \delta^{18}O_T}{\Delta q}$$

Die Isotopie δD_E ($\delta^{18}O_E$), δD_C ($\delta^{18}O_C$) und δD_T ($\delta^{18}O_T$) der einzelnen Beiträge unterscheidet sich deutlich. Während q_E bei der Verdunstung Fraktionierung erfährt, wird hier für q_C und q_T fraktionierungsfreie Überführung in die Dampfform angenommen. Im Folgenden wird erläutert, wie die Isotopie der drei Beiträge abgeschätzt wurde:

¹⁹C von 'Canopy Interception'

1. Evaporation von Bodenwasser²⁰ ist von isotopischer Fraktionierung begleitet [Zhang et al. 2010]. Diese wird mit dem Craig-Gordon-Modell berechnet. Für die kinetischen Fraktionierungsfaktoren im Boden werden die Koeffizienten nach Mathieu und Bariac [1996] für feuchten Boden (Tabelle 4) verwendet. Eingangsdaten der Craig-Gordon-Gleichung sind die Isotopie von Bodenwasser nahe der Oberfläche $\delta D_{\text{Oberfläche}}$ bzw. $\delta^{18}O_{\text{Oberfläche}}$, Bodentemperatur T_{0m} , relative Luftfeuchtigkeit am Boden RH_{0m} und die Isotopie bodennaher Luft $\delta D_{\text{Atmosphäre}}$ und $\delta^{18}O_{\text{Atmosphäre}}$.

$$\delta D_E = \text{CG-Modell}(\delta D_{\text{Oberfläche}}, T_{0m}, RH_{0m}, \delta D_{\text{Atmosphäre}}) \quad (28)$$

$$\delta^{18}O_E = \text{CG-Modell}(\delta^{18}O_{\text{Oberfläche}}, T_{0m}, RH_{0m}, \delta^{18}O_{\text{Atmosphäre}})$$

2. Vom Bewuchs zurückgehaltener Niederschlag wird während der Verdunstung isotopisch fraktioniert. Bei vollständiger Verdunstung hat das Integral der Isotopie von q_C aber die gleiche Isotopie wie der Niederschlag. Daher wird angenommen:

$$\delta D_C = \delta D_{\text{Niederschlag}} \quad (29)$$

$$\delta^{18}O_C = \delta^{18}O_{\text{Niederschlag}}$$

3. δD_T und $\delta^{18}O_T$ von Pflanzentranspiration hängt von der Isotopie des Bodenwassers ($\delta D_{\text{Bodenwasser}}$ und $\delta^{18}O_{\text{Bodenwasser}}$) ab. Über Wurzeln, Xylem und Blätter wird es in die Atmosphäre transpiriert. Fraktionierung bei der Wasseraufnahme ist abgesehen von einigen Halophyten und Xerophyten vernachlässigbar [Wang und Yakir 2000; Yepez et al. 2003; Ellsworth und Williams 2007]. Im Tagesgang kann die Akkumulation oder Freisetzung schwerer Isotopologe vor allem in Pflanzenblättern stattfinden [Zhang et al. 2010]. Bei hohen Transpirationsraten um die Mittagszeit stellt sich häufig ein isotopisches Fließgleichgewicht mit verschwindender Fraktionierung zwischen Xylemwasser und Pflanzentranspiration ein [Flanagan und Ehleringer 1991; Yakir und Sternberg 2000]. Bei Mittlung über einen Tag kompensieren sich auch tageszeitabhängige Akkumulations- und Freisetzungseffekte von Isotopologen in Pflanzenblättern weitgehend, sodass im Tagesmittel Pflanzentranspiration als fraktionierungsfrei angenommen werden kann [Harwood et al. 1999; Farquhar et al. 2007]. Zur Abschätzung von $\delta D_{\text{Bodenwasser}}$ und $\delta^{18}O_{\text{Bodenwasser}}$ wurde die Annahme getroffen, dass die Bodenwasserisotopie der von Niederschlag entspricht:

$$\delta D_T = \delta D_{\text{Bodenwasser}} = \delta D_{\text{Niederschlag}} \quad (30)$$

$$\delta^{18}O_T = \delta^{18}O_{\text{Bodenwasser}} = \delta^{18}O_{\text{Niederschlag}}$$

²⁰Verschiedene Prozesse führen zu vertikalen Isotopieprofilen im Boden [Zhang et al. 2010]. Bodenwasser im obersten Meter ($\delta_{\text{Bodenwasser}}$) wird durch die Isotopie jüngerer Niederschläge geprägt und kann daher eine Saisonalität aufweisen. Mit zunehmender Tiefe sinkt die Variabilität der Isotopie und kann im Grundwasser ($\delta_{\text{Grundwasser}}$) ganz verschwinden. Fraktionierung bei der Verdunstung ändert die Isotopie in den obersten Zentimetern des Bodens ($\delta_{\text{Oberfläche}}$) mit zeitlichem Abstand zum letzten Niederschlag.

q_T und q_C sind damit isotopisch nicht unterscheidbar. Gleichung 27 lässt sich daher zusammenfassen zu:

$$\begin{aligned}\delta D_V &= ft \cdot \delta D_{\text{Niederschlag}} + (1 - ft) \cdot \delta D_E \\ \delta^{18}O_V &= ft \cdot \delta^{18}O_{\text{Niederschlag}} + (1 - ft) \cdot \delta^{18}O_E \\ ft &= \frac{q_T + q_C}{q_T + q_C + q_E}\end{aligned}\tag{31}$$

ft : freier Modellparameter; relativer Anteil unfraktionierten Feuchtigkeitseintrags an der Verdunstung

ft kann sich regional, über das Jahr und auch im Tagesgang ändern. Für eine erste qualitative Untersuchung der Zeitreihe wird es als Konstante behandelt. Anschließend wird ft in Abschnitt 3.5 genauer untersucht.

q_c durch Kondensation (Ausregnung, Taubildung) mit Rückhaltung im Bewuchs und anschließender Verdunstung spielt vor allem auf kürzeren Zeitskalen eine Rolle. In Bezug auf Feuchtigkeit und Isotopie stellt die Kombination aus Kondensation und vollständiger Reevaporation einen neutralen Prozess dar. Variationen der Feuchtigkeit auf kurzen Zeitskalen werden daher durch Glättung der spezifischen Luftfeuchtigkeit entlang der Trajektorien mit einer 24 Stunden-Rechteckfunktion reduziert. Die Gleichungen 27 und 31 vereinfachen sich dann zu:

$$\Delta q \approx q_E + q_T\tag{32}$$

und

$$\begin{aligned}\delta D_V &= FT \cdot \delta D_{\text{Niederschlag}} + (1 - FT) \cdot \delta D_E \\ \delta^{18}O_V &= FT \cdot \delta^{18}O_{\text{Niederschlag}} + (1 - FT) \cdot \delta^{18}O_E \\ FT &\approx \frac{q_T}{q_E + q_T}\end{aligned}\tag{33}$$

FT: Anteil des Feuchtigkeitseintrags durch Pflanzentranspiration an der Summe von Feuchtigkeit aus Evaporation über den Boden und aus Pflanzentranspiration

Bei Bodentemperaturen unter dem Gefrierpunkt wurden q_T und q_C vernachlässigt. Da während winterlicher Kälteeinbrüche häufig Schneebedeckung vorherrschte, wird Verdunstung aus der Schneedecke als Hauptquelle von Feuchtigkeit angenommen. Verdunstung von Schnee ist möglich durch fraktionierungsfreie Sublimation oder über die Bildung eines Flüssigkeitsfilms und anschließende fraktionierende Verdunstung aus der Flüssigphase. Ei-

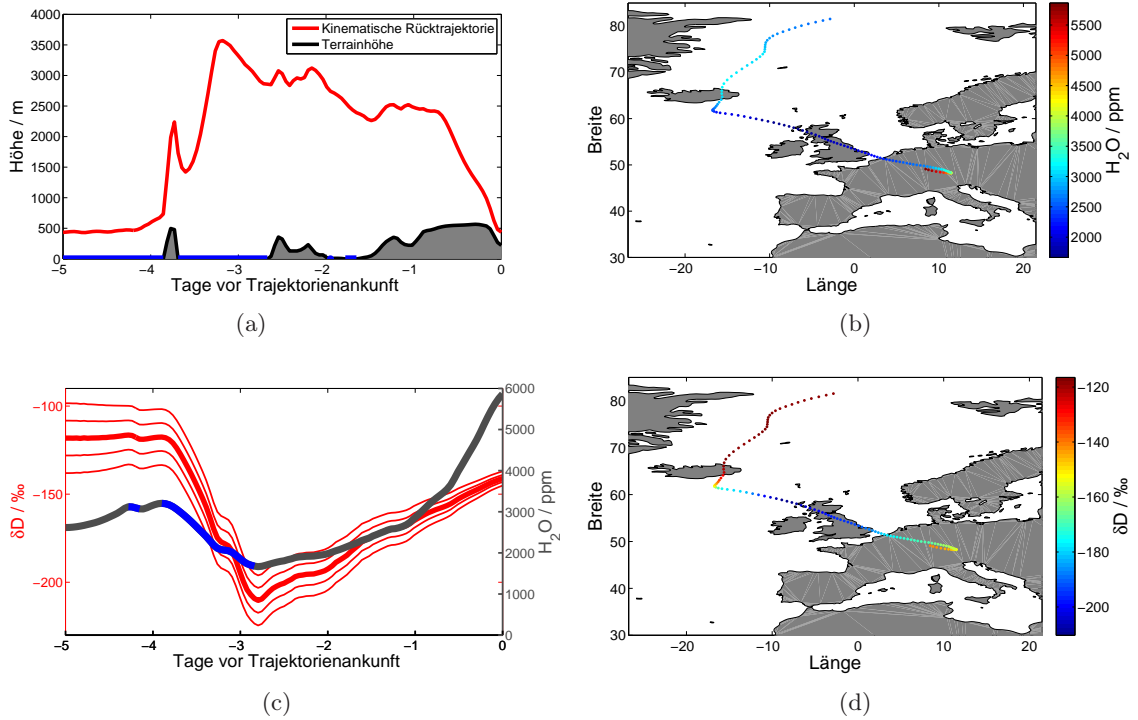


Abbildung 28: Illustration der Isotopologen-Modellierung am Beispiel einer exemplarischen Trajektorie (Ankunft in Karlsruhe am 18. Mai 2012). **(a)** Das Modell wird für diese Trajektorie bei 81 °N in der MBL initialisiert. In einem Tiefdruckgebiet über Island steigt das verfolgte Luftpaket bis auf 3.500 m. Erst kurz vor der Ankunft in Karlsruhe sinkt die Luftmasse innerhalb eines Tages zu Boden. **(b)** Nach Initialisierung im Nordostatlantik bei 81 °N wandert die Luftmasse Richtung Südwest. Nach einem Tag ändert sich die Transportrichtung auf Ost und innerhalb von 4 Tagen erreicht das Luftpaket Karlsruhe. Der Farbcode zeigt Änderungen der Luftfeuchtigkeit während des Transports. **(c)** Nach Initialisierung in der MBL ändert sich die Isotopie am ersten Tag nur gering. Durch Hebung in einem Tiefdrucksystem kommt es zu Ausregnung und sinkender Luftfeuchtigkeit. Entsprechend sinkt während der Hebung das modellierte Isotopologenverhältnis. Durch langsames Absinken und kontinuierlichen Feuchtigkeitseintrag in den folgenden Tagen steigen die Feuchtigkeit und das modellierte Isotopologenverhältnis wieder an. Rote Kurven zeigen die modellierte Isotopie für unterschiedliche Initialisierungen. Die Abhängigkeit von der Initialisierung sinkt mit zunehmendem Feuchtigkeitseintrag entlang der Trajektorie und ist in Karlsruhe nur noch gering. **(d)** Modelliertes δD entlang der Trajektorie.

ne detaillierte Untersuchung der Messreihe im Hinblick auf die beiden Prozesse wird in Abschnitt 3.6 durchgeführt. Für einen ersten Modelllauf zur qualitativen Interpretation der Zeitreihe wird fraktionierende Verdunstung von Schnee über einen Flüssigkeitsfilm angenommen:

$$\delta D_V = \alpha_D (T_{0m})^{-1} \cdot R_{D, \text{Niederschlag}} \cdot 1000 - 1000 \quad (34)$$

$$\delta^{18}O_V = \alpha_{18} (T_{0m})^{-1} \cdot R_{18, \text{Niederschlag}} \cdot 1000 - 1000$$

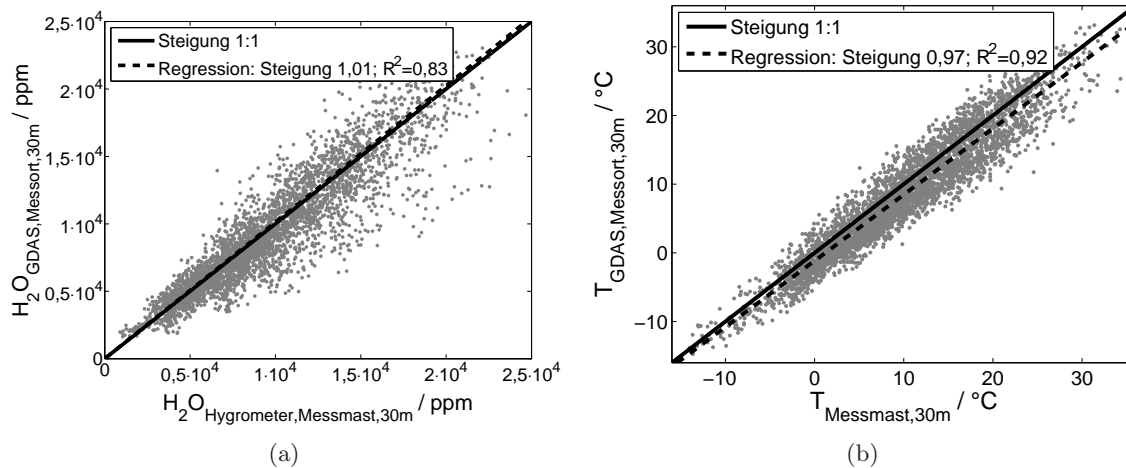


Abbildung 29: (a) Vergleich der GDAS-Feuchtigkeit am Messort in Karlsruhe in 30 m Höhe mit Feuchtigkeitsmessungen in 30 m Höhe am 900 m entfernten Messmast. (b) Vergleich der GDAS-Temperatur am Messort in Karlsruhe in 30 m Höhe mit Temperaturmessungen in 30 m Höhe am 900 m entfernten Messmast.

3.4.2. Eingangsdaten

Trajektorien Grundlage der Modellierung bilden kinematische 5 Tage Rückwärts-Trajektorien. Sie wurden mit Hilfe der vom NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) angebotenen HYSPLIT-Software [Draxler und Hess 1998] (Version 4) berechnet. Die Berechnung der Trajektorien basiert auf 3-dimensionalen GDAS-Windfeldern (Global Data Assimilation System, V1.5) [Kanamitsu 1989; Derber et al. 1991; Parrish und Derber 1992] der NCEP (National Centers for Environmental Prediction). Die Felder stehen in Zeitintervallen von 3 Stunden, mit einer horizontalen Auflösung von $1 \times 1^\circ$ auf 23 Drucklevels zwischen 1000 und 20 hPa zur Verfügung. Für jeden Messtag wurden Trajektorien für die 8 Uhrzeiten 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 UTC berechnet. Die Trajektorienlänge beträgt 5 Tage, die Zeitauflösung entlang der Trajektorien beträgt 1 Stunde. Um das Geschehen der gesamten ABL abzudecken, wurden für jeden Startzeitpunkt Rücktrajektorien für 7 Höhen berechnet, die der Messhöhe (28 m über Grund) und den darüber liegenden GDAS-Drucklevels bis 1800 m über Grund entsprechen (975,950,925,900,850,800 hPa). Das Isotopologen-Modell wurde für jede Trajektorie gerechnet. Anschließend wurden die Ergebnisse der sieben Trajektorien unterschiedlicher Höhe durch Gewichtung mit der spezifischen Luftfeuchtigkeit in der Trajektorienhöhe über Karlsruhe zusammengefasst.

Feuchtigkeit und Temperatur Neben den Windfeldern wurden die spezifische Luftfeuchtigkeit und Temperatur des GDAS entlang der Trajektorien verwendet. Abbildung 29 zeigt einen Vergleich der GDAS-Daten mit Messungen in Karlsruhe. Die Luftfeuchtigkeit des GDAS bildet die Grundlage für die Isotopologen-Modellierung. Um Feuchtigkeitsrauschen entlang der Trajektorien und mögliche Variationen der Luftfeuchtigkeit im Tagesgang (Taubildung, Konvektion) nicht in Isotopieänderungen zu übersetzen, wurde die Feuchtigkeit entlang einer Trajektorie mit einer 24 Stunden-Rechteckfunktion geglättet. Entsprechende Unsicherheiten für Modellergebnisse werden in Abschnitt 3.5.2 diskutiert.

Ein weiter Effekt der Glättung ist die Vernachlässigung von Feuchtigkeitsvariationen durch Feuchtigkeit, die bei Niederschlägen im Bewuchs vor Versickerung zurückgehalten wird und anschließend wieder vollständig verdunstet. Dies führt zur Vereinfachung der Gleichungen 27 und 31 zu 32 und 33.

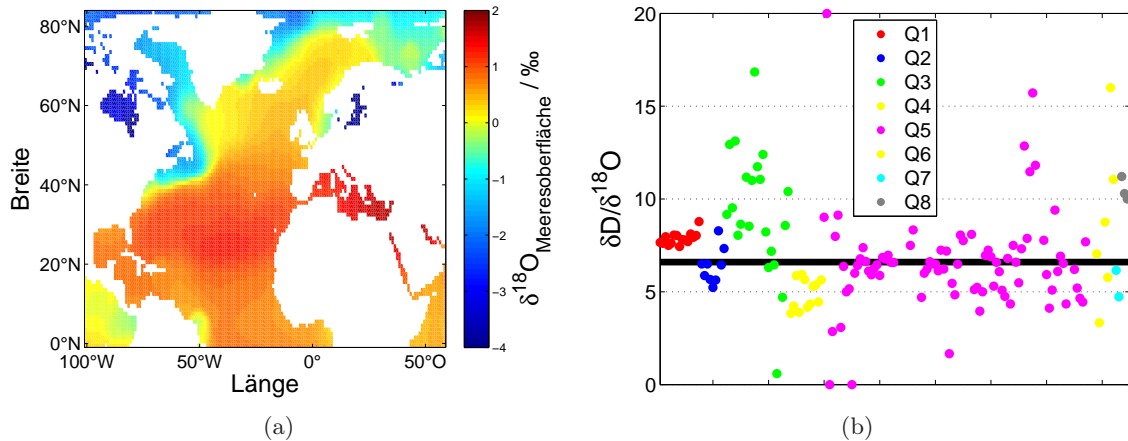


Abbildung 30: Isotopie von Ozeanoberflächenwasser basierend auf LeGrande und Schmidt [2006], V1.1. **(a)** $\delta^{18}\text{O}$ aus der Global Seawater Oxygen-18 Database. **(b)** $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ von Messungen bis 10 m Wassertiefe. Der Median des Verhältnisses beträgt 6,6. Q1: Fröhlich et al. [1988]; Q2: Duplessy (in Delaygue et al. [2001]); Q3: Duplessy [1970]; Q4: Gat et al. [1996]; Q5: GEOSECS [Ostlund et al. 1987]; Q6: Aharon und Chappell [1986]; Q7: Yobbi [1992]; Q8: Weiss et al. [1979].

Ozean- und Bodenwasserisotopie Ein Großteil der Rücktrajektorien stammt aus der marinen Grenzschicht. Die Isotopie bei Initialisierung und die Isotopie von marinem Feuchtigkeitseintrag hängen von der Isotopie des Ozeanwassers ab. Im Mittel entspricht diese etwa dem VSMOW-Standard, regional kann die Isotopie aber systematisch vom VSMOW-Standard abweichen. In der Global Seawater Oxygen-18 Database [Schmidt et al. 1999] werden seit vielen Jahren Isotopologen-Messungen von ozeanischem Oberflächenwasser gesammelt. In LeGrande und Schmidt [2006] wurden die Messungen auf ein $1 \times 1^\circ$ -Gitter übertragen (Abbildung 30a). Der Datensatz ([LeGrande und Schmidt 2006], V1.1) wurde genutzt, um mit linearer Interpolation zur Trajektorien-Position $\delta^{18}\text{O}_{\text{Ozean}}$ von Ozeanoberflächenwasser entlang der Trajektorien zu bestimmen. Wegen der geringeren Datenbasis an δD -Beobachtungen in der Global Seawater Oxygen-18 Database wird ein mittleres $\delta\text{D}_{\text{Ozean}} = 6,6 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{Ozean}}$ aus allen verfügbaren δD -Messungen bis 10 m Ozeantiefe abgeschätzt (Abbildung 30b).

Für Feuchtigkeitseintrag durch kontinentale Evapotranspiration ist eine Abschätzung der kontinentalen Bodenwasser-Isotopie $\delta\text{D}_{\text{Bodenwasser}}$ bzw. $\delta^{18}\text{O}_{\text{Bodenwasser}}$ notwendig. Dazu wird angenommen, dass die Isotopie von Bodenwasser im Mittel der von Niederschlägen gleicht. δD und $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen von Niederschlag sind im Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP) zusammengeführt. Als Eingangsdaten werden die auf der GNIP-Datenbank beruhenden Modelldaten des Regionalized Cluster-based Water Isotope Prediction (RCWIP) genutzt²¹ (Abbildung 6). Sie stehen für δD und $\delta^{18}\text{O}$ mit einer Auflösung von $0,17 \times 0,17^\circ$ zur Verfügung [Terzer et al. 2013] und spiegeln langjährige klimatologische Monatsmittel der Niederschlagsisotopie wider. Zwischen Modellpunkten wird linear zur Trajektorienposition interpoliert.

Durch Verdunstung kann es zur Anreicherung schwerer Wasserisotopologe in den obersten Zentimetern des Bodens, d.h. zu einer Verschiebung von $\delta\text{D}_{\text{Oberfläche}}$ bzw. $\delta^{18}\text{O}_{\text{Oberfläche}}$ gegenüber $\delta\text{D}_{\text{Bodenwasser}}$ bzw. $\delta^{18}\text{O}_{\text{Bodenwasser}}$ kommen [Mathieu und Bariac 1996; Braud et al. 2005; Braud et al. 2009a; Braud et al. 2009b]. Die Verschiebung ist abhängig vom

²¹International Atomic Energy Agency: RCWIP (Regionalized Cluster-Based Water Isotope Prediction) Model - gridded precipitation $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ isoscape data. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, <2013>, verfügbar unter <http://www.iaea.org/water> (Download am 15.05.2014).

Sättigungsgrad des Bodens und von seiner Beschaffenheit (Porosität etc.). Es wird hier angenommen, dass nach Niederschlägen die oberste Bodenschicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist und homogen der Isotopie des Niederschlags entspricht. Durch Verdunstung steigt anschließend das Isotopologienverhältnis in der obersten Bodenschicht bis zum nächsten Niederschlagsereignis. Der mittlere zeitliche Abstand zum letzten Niederschlagsereignis betrug in Karlsruhe 2,6 Tage. Ein kontrolliertes Experiment an mehreren Bodensäulen zeigte nach 2,6 Tagen einen Anstieg von $\delta^{18}\text{O}_{\text{Oberfläche}}$ um etwa 3,3 ‰ ([Braud et al. 2009a], Abbildung 9). Dies entspricht einer Anreicherung im δD um ungefähr 14,2 ‰²². Auf Grundlage dieser Überschlagsrechnung wird die mittlere isotopische Anreicherung der Oberflächenfeuchtigkeit gegenüber dem Bodenwasser auf 14,2 ‰ / 3,3 ‰ in δD / $\delta^{18}\text{O}$ geschätzt:

$$\begin{aligned}\delta D_{\text{Oberfläche}} &= \delta D_{\text{Bodenwasser}} + 14,2\text{‰} \\ \delta^{18}\text{O}_{\text{Oberfläche}} &= \delta^{18}\text{O}_{\text{Bodenwasser}} + 3,3\text{‰}\end{aligned}\tag{35}$$

Relative Luftfeuchtigkeit und Temperatur am Boden Die Isotopie von kontinentaler Bodenverdunstung hängt entsprechend dem Craig-Gordon-Modell (Abschnitt 2.2.4) von Parametern wie Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit am Boden ab. Entlang der Trajektorien wurden die Temperaturen am Boden ($T_{0\text{m}}$) und in 2 m Höhe ($T_{2\text{m}}$) und die relative Luftfeuchtigkeit in 2 m Höhe ($RH_{2\text{m}}$) des GDAS verwendet. Die relative Luftfeuchtigkeit am Boden ($RH_{0\text{m}}$) wurde aus $T_{0\text{m}}$, $T_{2\text{m}}$ und $RH_{2\text{m}}$ unter Annahme konstanter spezifischer Luftfeuchtigkeit zwischen 0 und 2 m Höhe abgeschätzt. Im Gegensatz zu den dreistündigen GDAS-Wind- und Feuchtigkeitsfeldern liegen die GDAS-Bodenwerte nur für die Zeitpunkte 0/6/12/18 UTC vor. Zwischen Gitterpunkten mit Auflösung von $1 \times 1^\circ$ wurde entsprechend der geographischen Position eines Trajektorien-Punktes erst räumlich und anschließend zeitlich linear interpoliert.

Wegen nächtlicher Abkühlung des Bodens unterliegt $RH_{0\text{m}}$ meist einem Tagesgang mit hoher $RH_{0\text{m}}$ in der Nacht. Nach dem Craig-Gordon-Modell können δD und $\delta^{18}\text{O}$ des Wasserdampfs aus Bodenverdunstung für hohe nächtliche $RH_{0\text{m}}$ und kleinen Nenner große Werte annehmen. Feuchtigkeitseintrag unter diesen Bedingungen kann daher die Isotopie des atmosphärischen Wasserdampfs stark beeinflussen. Allerdings sind für hohe $RH_{0\text{m}}$ die Verdunstungsraten gering, was den Einfluss dieser Bedingungen relativiert. Die Glättung der spezifischen Luftfeuchtigkeit um 24 Stunden und die lineare zeitliche Interpolation der relativen Luftfeuchtigkeit können aber zu einer fehlerhaften Zuordnung von hoher $RH_{0\text{m}}$ und Feuchtigkeitszunahme entlang der Trajektorie führen. Dies kann wiederum wegen des großen Betrags der Isotopie von Verdunstung zu einer Überschätzung des Einflusses von Bodenverdunstung führen. Es wurde daher für jeden Trajektorienpunkt die effektive $RH_{0\text{m,eff}}$ für Bodenverdunstung durch Gewichtung von $RH_{0\text{m}}$ mit der Bodenverdunstungsrate abgeschätzt²³. Abbildung 31 zeigt den Einfluss der Gewichtung am Beispiel einer Trajektorie

²²Angenommen ist bei der Abschätzung von δD ein verdunstendes endliches Reservoir, Fraktionierung bei der Verdunstung nach dem Craig-Gordon-Modell, kinetische Fraktionierung für feuchten Boden (Tabelle 4), eine initiale Bodenwasserisotopie mit δD / $\delta^{18}\text{O}$ von -55‰ / $\frac{-55-10}{8}\text{‰}$ (Abbildung 6b), δD / $\delta^{18}\text{O}$ des bodennahen Wasserdampfs von -109‰ / -15‰ (Sommermittel in Karlsruhe), $RH_{0\text{m}}$ von 80% und $T_{0\text{m}}$ von 20°C

²³Zur Berechnung von $RH_{0\text{m,eff}}$ wird $RH_{0\text{m}}$ mit dem GDAS latenten Wärmefluss am Grund ($LWF_{0\text{m}}$) gewichtet. Dazu wird für jeden Trajektorienpunkt n der gewichtete Mittelwert von $RH_{0\text{m}}$ innerhalb von ± 12 Stunden gebildet: $RH_{0\text{m,eff}}(n) = \frac{\sum_{n-12}^{n+12} RH_{0\text{m}}(n) LWF_{0\text{m}}(n)}{\sum_{n-12}^{n+12} LWF_{0\text{m}}(n)}$. Liegen in dem Intervall weniger als 12 Punkte (Zeitauflösung: 1 Datenpunkt pro Trajektorien-Stunde) mit signifikanter Verdunstung, d.h. mit latentem Wärmefluss über $10 \text{ Watt}/\text{m}^2$, wird das Intervall sooft um ± 1 Stunde erweitert bis 12 solcher

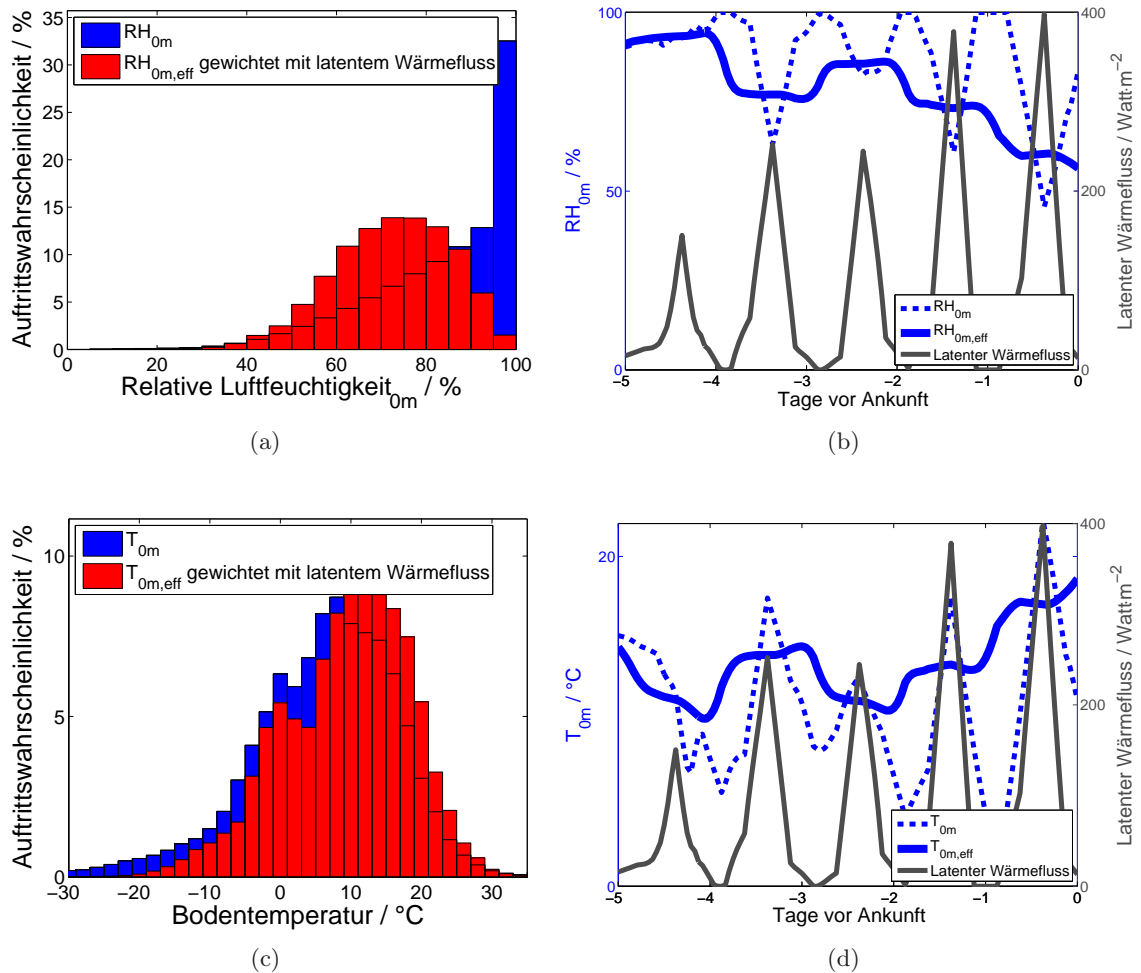


Abbildung 31: Gewichtung von RH_{0m} und T_{0m} mit latentem Wärmefluss aus dem Boden. RH_{0m} und T_{0m} werden mit dem latenten Wärmefluss innerhalb von ± 12 Stunden gewichtet, um fehlerhafte Zuordnung hoher RH_{0m} zu hohen Verdunstungsraten zu reduzieren. **(a)** Kontinentale Häufigkeitsverteilung von RH_{0m} . Hohe relative Luftfeuchtigkeit wird durch Gewichtung mit dem latenten Wärmefluss reduziert. **(b)** Illustration der Gewichtung von RH_{0m} an einer exemplarischen Rücktrajektorie vom 4. Mai 2012, 21 Uhr. **(c)** Kontinentale Häufigkeitsverteilung von T_{0m} . Niedrige Temperaturen werden bei Gewichtung mit dem latenten Wärmefluss reduziert, ein schwacher Verdunstungspeak um 0°C wird deutlicher sichtbar. **(d)** Illustration der Gewichtung von T_{0m} an einer exemplarischen Rücktrajektorie vom 4. Mai 2012, 21 Uhr.

und die Häufigkeitsverteilungen von RH_{0m} und $RH_{0m,eff}$.

Analog zur Berechnung von $RH_{0m,eff}$ wird auch die effektive Bodentemperatur $T_{0m,eff}$ bei der Verdunstung bestimmt.

Isotopie bodennaher Luft Weitere Eingangsgröße des Craig-Gordon-Modells ist die Isotopie bodennaher Luft ($\delta D_{Atmosphäre}$ bzw. $\delta^{18}O_{Atmosphäre}$). Eine Möglichkeit zur Abschätzung von $\delta D_{Atmosphäre}$ und $\delta^{18}O_{Atmosphäre}$ ist die 'global closure assumption' nach Merlivat und Jouzel [1979]. Sie nimmt an, dass sich auf globaler Skala die Isotopie von Wasserdampf aus Verdunstung und die Isotopie bodennaher Luft gleichen. Durch Gleichsetzen von R_E und $R_{Atmosphäre}$ in Gleichung 19 ergibt sich über dem Ozean:

$$R_{D,E} = \frac{\alpha_D(T_{0m,eff}) \cdot \alpha_{D,kin}}{1 - RH_{0m,eff}(1 - \alpha_{D,kin})} \cdot R_{D,Ozean} \quad (36)$$

$$R_{18,E} = \frac{\alpha_{18}(T_{0m,eff}) \cdot \alpha_{18,kin}}{1 - RH_{0m,eff}(1 - \alpha_{18,kin})} \cdot R_{18,Ozean}$$

bzw. über dem Kontinent:

$$R_{D,E} = \frac{\alpha_D(T_{0m,eff}) \cdot \alpha_{D,kin}}{1 - RH_{0m,eff}(1 - \alpha_{D,kin})} \cdot R_{D,Oberfläche} \quad (37)$$

$$R_{18,E} = \frac{\alpha_{18}(T_{0m,eff}) \cdot \alpha_{18,kin}}{1 - RH_{0m,eff}(1 - \alpha_{18,kin})} \cdot R_{18,Oberfläche}$$

Durch Advektion kann die 'global closure assumption' lokal zu falschen Ergebnissen führen. Pfahl und Wernli [2009] verfeinern daher den Ansatz durch Kombination des Craig-Gordon-Modells mit der trajektorien-basierten Quellregionsanalyse. $\delta D_{Atmosphäre}$ bzw. $\delta^{18}O_{Atmosphäre}$ wird in diesem Fall aus der Isotopie der vorausgegangenen Verdunstung entlang einer Trajektorie δD_V bzw. $\delta^{18}O_V$ abgeschätzt, die mit dem jeweiligen Feuchtigkeitseintrag Δq gewichtet wurde:

$$R_{D,Atmosphäre}(n) = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \Delta q(i) \cdot \delta D_V(i)}{\sum_{i=1}^{n-1} \Delta q(i)} \quad (38)$$

$$R_{18,Atmosphäre}(n) = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \Delta q(i) \cdot \delta^{18}O_V(i)}{\sum_{i=1}^{n-1} \Delta q(i)}$$

mit Summation über alle vorausgegangenen Trajektorienpunkte mit $\Delta q > 0$

Zur Modellierung wird in dieser Arbeit die Abschätzung nach Pfahl und Wernli [2009] genutzt. Die Annahme der 'global closure assumption' beschränkt sich daher auf den initialen Feuchtigkeitseintrag bei $i=1$.

Relative Quellstärken von Pflanzentranspiration und Evaporation Die Isotopie kontinentaler Evapotranspiration hängt von dem relativen Anteil FT der Pflanzentranspiration an der gesamten Evapotranspiration ab. Er kann mit dem saisonalen Bewuchs aber auch

Punkte in dem Intervall liegen. Als weiterer Filter für extremale Bodenverdunstung wird $RH_{0m,eff}$ auf 95% begrenzt. Dieser Filter betrifft lediglich 1,5% der Trajektorienpunkte.

regional und im Tagesgang variieren. Für Westeuropa schlagen Henderson-Sellers et al. [2006], Aemisegger et al. [2014], Choudhury et al. [1998] und Lawrence et al. [2007] ein mittleres FT von 0,40²⁴ / 0,62²⁵ / 0,7²⁶ / 0,75²⁷ vor. Für eine qualitative Untersuchung der Zeitreihe in Abschnitt 3.4.3 mit Fokus auf der Reproduktion von Variationen wird ein konstantes mittleres FT von 0,6 gewählt. In Abschnitt 3.5 wird aus Vergleich von Modell und Messung ein mittleres optimiertes FT bestimmt.

Initialisierung Die Abhängigkeit der modellierten Isotopie in Karlsruhe von der Initialisierung des Modells am Trajektorien-Endpunkt (5 Tage zurück) sinkt mit der aufgenommenen Feuchtigkeit entlang einer Trajektorie (Abbildung 28c). Besonders hoch ist die Unsicherheit bei der Initialisierung für weit prozessierte trockene Luft in der freien Troposphäre. Da gerade diese Luft in der ABL viel Feuchtigkeit aufnimmt, hat die unsichere Initialisierung aber einen geringen Einfluss auf das Modellergebnis. Trajektorien mit geringerer Feuchtigkeitsaufnahme stammen meist aus der MBL. Sie sind sensitiver auf die Initialisierung, haben dafür aber auch eine relativ gut bestimmte Isotopie bei der Initialisierung.

Initialisierung in der marinen Grenzschicht

35 % der Trajektorien beginnen in der MBL (über dem Ozean, Höhe < 2000 m). Es wurde eine turbulent durchmischte Grenzschicht angenommen und initiales δD_{ini} und $\delta^{18}\text{O}_{\text{ini}}$ für diese Trajektorien wurde entsprechend der Gleichgewichtsfraktionierung und der Ozeanoberflächentemperatur berechnet:

$$R_{D,\text{ini}} = \alpha_D(T_{0m,\text{eff}})^{-1} \cdot R_{D,\text{Ozean}} \quad (39)$$

$$R_{18,\text{ini}} = \alpha_{18}(T_{0m,\text{eff}})^{-1} \cdot R_{18,\text{Ozean}}$$

Initialisierung in der kontinentalen Grenzschicht

Für Trajektorien deren Ursprung in der kontinentalen Grenzschicht (Höhe < 2000 m über Grund, 29 %) liegt, wurde ebenfalls eine durchmischte Grenzschicht angenommen und für die Initialisierung ein isotopisches Gleichgewicht mit Bodenfeuchtigkeit an der Oberfläche genutzt:

$$R_{D,\text{ini}} = \alpha_D(T_{0m,\text{eff}})^{-1} \cdot R_{D,\text{Oberfläche}} \quad (40)$$

$$R_{18,\text{ini}} = \alpha_{18}(T_{0m,\text{eff}})^{-1} \cdot R_{18,\text{Oberfläche}}$$

Im Fall von Bodentemperaturen unter 0 °C wurde statt der Isotopie von Bodenfeuchtigkeit an der Oberfläche die Isotopie von Niederschlag bzw. Schnee verwendet:

$$R_{D,\text{ini}} = \alpha_D(T_{0m,\text{eff}})^{-1} \cdot R_{D,\text{Niederschlag}} \quad (41)$$

$$R_{18,\text{ini}} = \alpha_{18}(T_{0m,\text{eff}})^{-1} \cdot R_{18,\text{Niederschlag}}$$

Initialisierung in der freien Troposphäre

Für Trajektorien aus der freien Troposphäre (Höhe > 2000 m über Grund, 36 %) wurde über

²⁴[Henderson-Sellers et al. 2006] Mittel für Fig. 7, München, Sommer, Annahme 15% Canopy-Interception.

²⁵[Aemisegger et al. 2014], Mittel August bis September, Westeuropa.

²⁶[Choudhury et al. 1998], Fig. 9, Europa, Jahresmittel.

²⁷[Lawrence et al. 2007], Fig. 5, Europa, Jahresmittel.

der ABL ein linearer Abfall von R_D / R_{18} mit der Höhe auf 0,45 / 0,93 in 10 km (vergleiche CARIBIC-Messungen in Abschnitt 5) angenommen:

$$R_{D,ini,FT} = R_{D,ini} - (R_{D,ini} - 0,45) \frac{h - h_{ABL}}{10.000\text{m} - h_{ABL}} \quad (42)$$

$$R_{18,ini,FT} = R_{18,ini} - (R_{18,ini} - 0,93) \frac{h - h_{ABL}}{10.000\text{m} - h_{ABL}}$$

h : Höhe der Trajektorie bei der Initialisierung
 $h_{ABL}=2000\text{m}$: Höhe der ABL

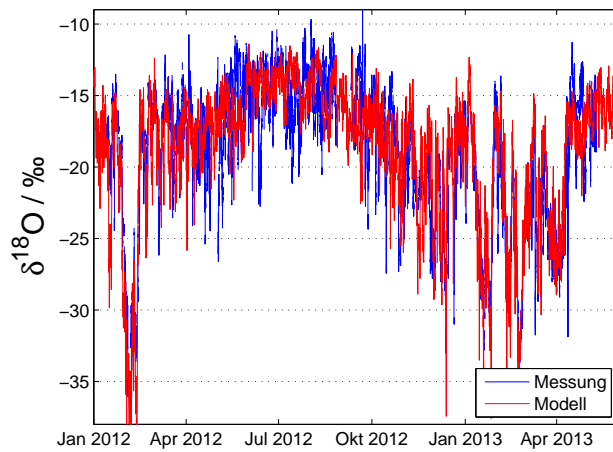
3.4.3. Qualitatives Verständnis isotopie-treibender Prozesse durch Vergleich von Modell und Messung

Abbildung 32 zeigt die Isotopologen-Messungen in Karlsruhe und das modellierte δD bzw. $\delta^{18}O$. Das Modell reproduziert den Anstieg der Isotopologenverhältnisse zum Sommer hin sowie die besonders niedrigen Isotopologenverhältnisse und die Variationen der Isotopie während ausgeprägter Kälteperioden. Im Winter stimmt die modellierte Variabilität im δD und $\delta^{18}O$ gut mit der Messung überein. Von Früh- bis Spätjahr ist die modellierte Variabilität geringer als die beobachtete Variabilität. Grund ist, dass die regelmäßigen Spikes mit niedrigem Isotopologenverhältnis infolge von Isotopenaustausch zwischen Regen und Wasserdampf in Wetterfronten (Abschnitt 3.3.2, Abbildung 23) nicht durch das eindimensionale Modell reproduziert werden. Zum Zweiten ist die nächtliche $H_2^{18}O$ -Anreicherung in der SNBL durch lokale Pflanzentranspiration nicht im Modell repräsentiert (Abschnitt 3.3.3).

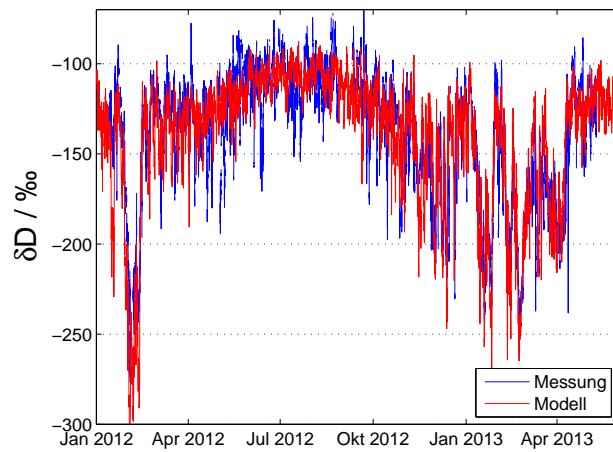
Für die Berechnung der Übereinstimmungsmaße von Modell und Messung (Korrelationskoeffizienten, mittlere Differenz, Standardabweichung) werden daher nur Messungen am Tage (9-18 Uhr UTC) verwendet. Wegen konvektiver Durchmischung sind sie repräsentativ für die ABL. Weiter werden Spikes mit niedrigem Isotopologenverhältnis durch Wetterfronten für einen Vergleich automatisch aus der Reihe gefiltert (Abschnitt 3.3.2, Abbildung 23). In Abbildung 33 ist die modellierte Isotopie gegen die Messungen aufgetragen. Es ergeben sich Korrelationskoeffizienten R^2 von 0,77 und 0,72 für δD und $\delta^{18}O$. Das Modell kann also 72 % der beobachteten Isotopievariationen von $\delta^{18}O$ erklären. Für δD mit geringerer Sensitivität auf kinetische Fraktionierung bei Phasenübergängen erklärt das Modell sogar 77 % der Variationen.

Aus der Rayleigh-Beziehung ergibt sich in erster Näherung ein exponentieller Zusammenhang zwischen Dehydrierungsgrad und Isotopologenverhältnis. Der Korrelationskoeffizient R^2 von dem Logarithmus der spezifischen Luftfeuchtigkeit und δD bzw. $\delta^{18}O$ beträgt daher 0,57 und 0,59. Bei geeigneter Parametrisierung ist daher eine Reproduktion der Isotopie nur aus der Feuchtigkeit möglich, ohne jedoch ein tieferes Verständnis über die Ursache des Verhältnisses zwischen Isotopie und Feuchtigkeit zu erlangen. Der Mehrwert dieses Modells liegt in der Erhöhung des Korrelationskoeffizienten um bis zu 20 % im δD durch Berücksichtigung kontinentaler Feuchtigkeitsquellen und in dem Verständnis isotopischer Absolutwerte bzw. der Steigung zwischen Isotopologenverhältnis und Feuchtigkeit.

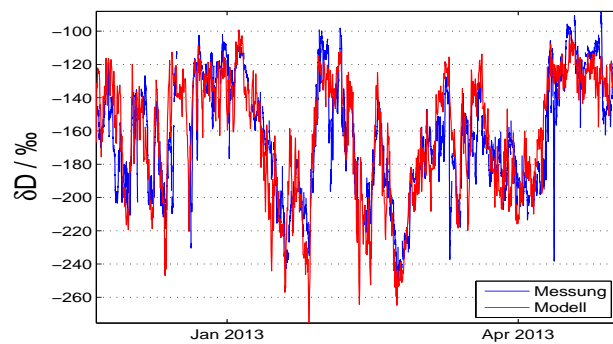
Systematische Unterschiede zwischen Modell und Messung zeigen sich sowohl für die Messungen mit dem höchsten als auch für die Messungen mit dem niedrigsten Isotopologenverhältnis, die beide durch das Modell unterschätzt werden. Abschnitt 3.5 zeigt, dass eine Unterschätzung des Anteils von Pflanzentranspiration an der kontinentalen Evapotranspiration Ursache für die Abweichung der Werte mit hohem Isotopologenverhältnis sein kann. Abschnitt 3.6 führt aus, wie die Systematik bei niedrigen Isotopologenverhältnissen durch



(a)



(b)



(c)

Abbildung 32: Messung und Modellierung der Isotopie von Wasserdampf in Karlsruhe. (a) Gemessenes und modelliertes $\delta^{18}\text{O}$. (b) Gemessenes und modelliertes δD . (c) Ausschnitt aus der δD -Messreihe. Ein Ausschnitt aus δD -Messreihe verdeutlicht die gute Reproduktion winterlicher Variationen des Isotopenverhältnisses.

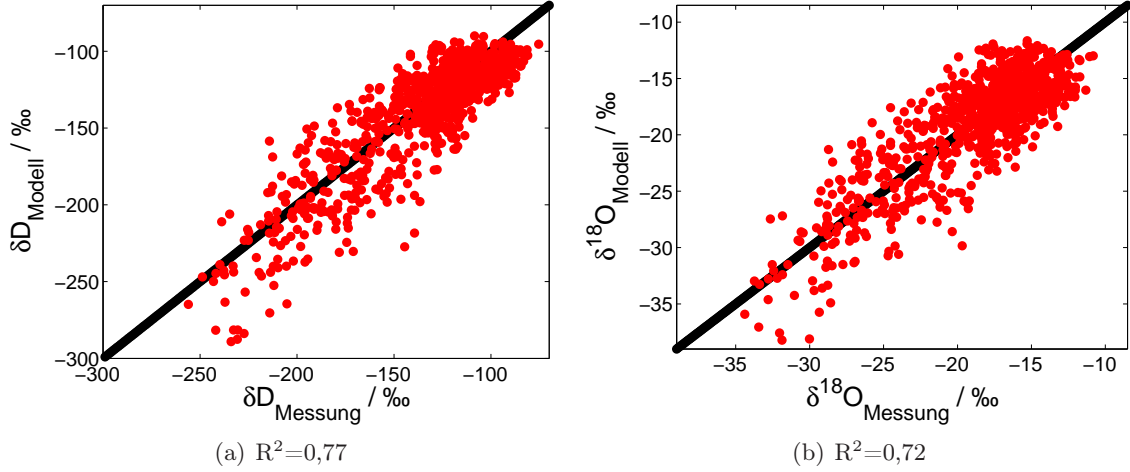


Abbildung 33: Korrelation zwischen modellierten und gemessenen Isotopologenverhältnissen. schwarz: Gerade mit Steigung 1. Isotopie-Spikes durch Wetterfronten wurden automatisch identifiziert und aus dem Vergleich ausgeschlossen (Abschnitt 3.3.2, Abbildung 23). Nächtliche Anreicherung schwerer Isotopologe in der SNBL durch lokale Quellen ist im Modell ebenfalls nicht repräsentiert. Messungen während der Nacht (18-9 Uhr UTC) werden daher ebenfalls aus dem Vergleich ausgeschlossen. **(a)** Vergleich des gemessenen und modellierten δD . **(b)** Vergleich des gemessenen und modellierten $\delta^{18}O$.

Tabelle 8: Vergleich von gemessener und modellierter Isotopie für verschiedene Annahmen im Modell.

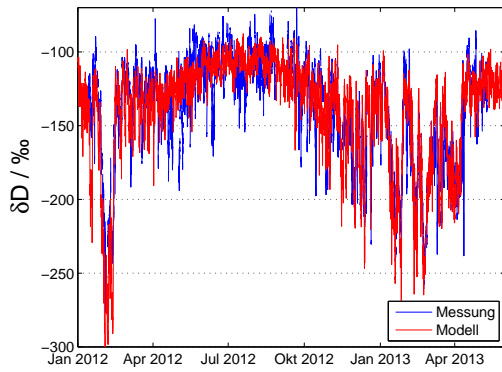
R^2 : Korrelationskoeffizienten von Messung und Modell
 $\overline{\Delta}$: mittlere Abweichung (Modell-Messung)
 σ : Standardabweichung zwischen Modell und Messung

	$R^2_{\delta D}$	$\overline{\Delta}_{\delta D}$	$\sigma_{\delta D}$	$R^2_{\delta^{18}O}$	$\overline{\Delta}_{\delta^{18}O}$	$\sigma_{\delta^{18}O}$
Referenzlauf	0,77	- 5	19	0,72	-0,2	2,7
kein Niederschlag	0,71	+24	20	0,64	+3,4	2,9
keine Evapotranspiration	0,26	-59	58	0,24	-6,7	8,9
keine Pflanzentranspiration (FT=0)	0,73	-14	20	0,62	-1,8	3,2
konstante Bodenwasserisotopie	0,72	- 3	19	0,64	+0,1	2,8
konstante Initialisierung	0,62	+13	23	0,49	+2,7	3,4

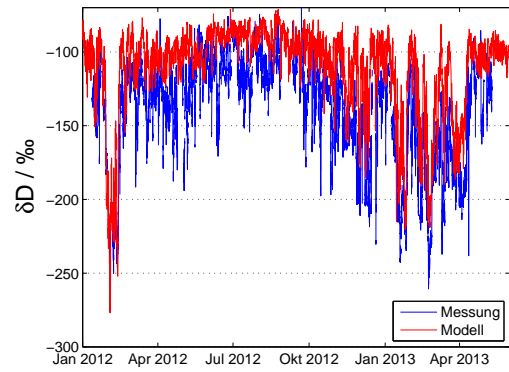
eine detailliertere Beschreibung der Schnee verdunstung reduziert werden kann.

Mit Hilfe des Modells wird nun der Einfluss verschiedener im Modell repräsentierter Prozesse untersucht. Die Modellierung in Abbildung 32 dient als Referenz. Die Annahmen für den Referenzlauf sind in den Abschnitten 3.4.1 und 3.4.2 beschrieben. Abbildung 34 zeigt die Messreihe und die Ergebnisse verschiedener Modellläufe. Wegen des ähnlichen Verlaufs von δD und $\delta^{18}O$ sind lediglich Ergebnisse für δD gezeigt. Tabelle 8 zeigt die Übereinstimmung von δD bzw. $\delta^{18}O$ in Messung und Modell in den unterschiedlichen Modellläufen. Zur Berechnung der Übereinstimmungsmaße in Tabelle 8 wurden Isotopie-Spikes durch Wetterfronten automatisch aus den Zeitreihen gefiltert. Den Effekt der Filterung zeigt Abbildung 23. Zudem wurden Nachtmessungen zwischen 18-9 Uhr UTC ausgeschlossen.

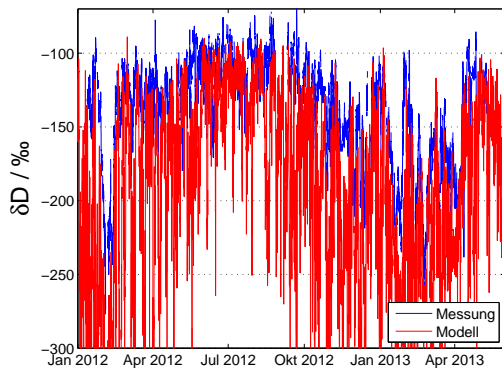
Referenzlauf Die Abbildungen 32 und 34a zeigen das Ergebnis des Referenzlaufs. Mit Korrelationskoeffizienten von 0,77 und 0,72 im δD und $\delta^{18}O$ kann er einen großen Teil der



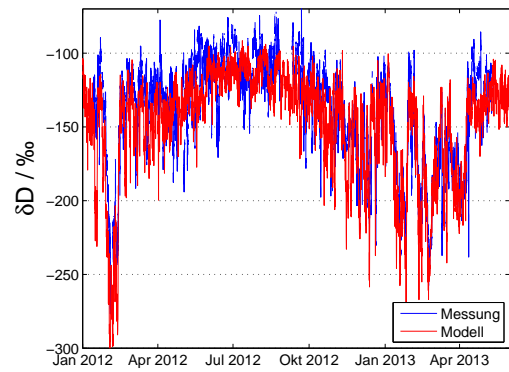
(a) Referenzlauf



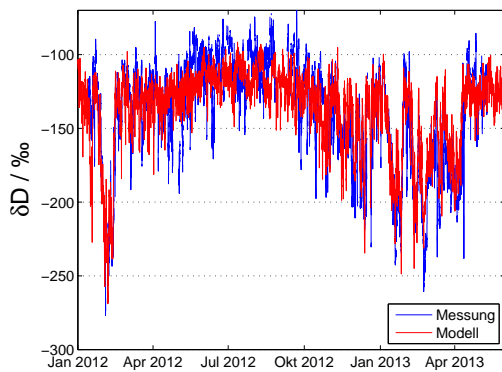
(b) Keine Isotopieänderung bei Ausregnung



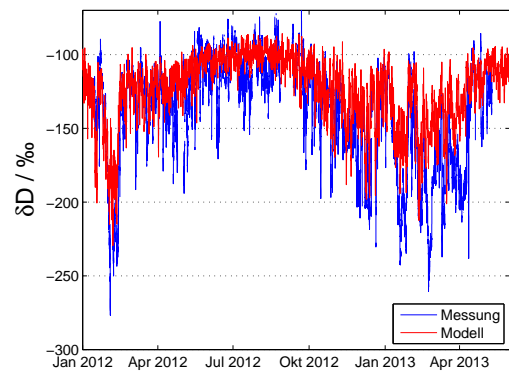
(c) Keine marine Evaporation und keine kontinentale Evapotranspiration



(d) Keine Pflanzentranspiration (FT=0)



(e) Konstante Bodenwasserisotopie



(f) Herkunft: konstante Initialisierung

Abbildung 34: Gemessenes und modelliertes δD in Karlsruhe für verschiedene Annahmen im Modell.

Isotopie in Karlsruhe erklären. Die Standardabweichung zwischen Modell und Messung beträgt 19 ‰ und 2,7 ‰ für δD bzw. $\delta^{18}O$. Die mittleren modellierten Isotopologenverhältnisse liegen sowohl im δD als auch im $\delta^{18}O$ geringfügig unter den Messungen. Dies kann ein erster Hinweis auf eine Unterschätzung des Beitrags von Pflanzentranspiration mit hohem Isotopologenverhältnis sein, der für den Referenzlauf im Rahmen der weit gestreuten Literaturwerte auf $FT=0,6$ geschätzt wurde.

Dehydrierung durch Kondensation verursacht die isotopische Saisonalität in Karlsruhe

Abbildung 34b illustriert den Effekt von Ausregnung auf das Isotopologenverhältnis von Wasserdampf. Die Isotopieänderung nach Rayleigh bei Feuchtigkeitsabnahme ist dazu in diesem Modelllauf deaktiviert. Durch Unterdrückung der Isotopologen-Abreicherung liegen die Modellergebnisse hier deutlich höher (24 ‰ / 3,4 ‰ im δD / $\delta^{18}O$) als die Messungen. In Übereinstimmung mit Studien zur Niederschlagsisotopie [Rozanski et al. 1982; Schoch-Fischer et al. 1983] wird so auch für die Wasserdampfisotopie in Karlsruhe die wichtige Rolle von Ausregnung identifiziert. Vor allem Werte im Früh- und Spätjahr sind in diesem Modelllauf stark erhöht, sodass der saisonale Isotopieanstieg vom Frühjahr zum Sommer fast verschwindet (vgl. Anstieg von April 2012 bis Juni 2012).

Die niedrigen Isotopologenverhältnisse während winterlicher Kälteperioden unter dem Einfluss kontinentaler Luftmassen aus dem Osten werden auch in diesem Modelllauf noch wiedergegeben. Zum einen liegt dies an der Initialisierung mit niedrigem Isotopologenverhältnis im Osten (vergleiche GNIP-Niederschläge in Abbildung 6). Zum anderen ist auch die Beschreibung der Isotopie von Evapotranspiration eine Funktion der GNIP-Isotopie, was zu einem niedrigen Isotopologenverhältnis kontinentaler Luftmassen führt. Im weiteren Sinn spiegeln die winterlichen kontinentalen Luftmassen daher abgereicherte Isotopie durch Dehydrierung wider, die allerdings bereits vor Initialisierung der Trajektorien stattgefunden hat.

Marine Evaporation und kontinentale Evapotranspiration beeinflussen stark die mittlere Isotopie in Karlsruhe und reduzieren die Variabilität der Isotopie

Abbildung 34c unterstreicht die wichtige Rolle von Verdunstung aus dem Ozean und kontinentaler Evapotranspiration. In diesem Modelllauf sind Isotopieänderungen durch Feuchtigkeitseintrag deaktiviert. Isotopische Abreicherung durch Niederschlag wird nun nicht mehr durch Evaporation und Transpiration kompensiert. Die modellierte Isotopie spiegelt daher nun direkt die Ausregnungsgeschichte der Luftmassen. Die modellierte Isotopie von Trajektorien mit geringem Dehydrierungsgrad (höchste Isotopologenverhältnisse) folgt entsprechend der Initialisierung noch grob dem beobachteten Jahresgang. Im Mittel liegt das Modell jedoch nun deutlich unter den Messungen (59 ‰ / 6,4 ‰ im δD / $\delta^{18}O$) und die Korrelationskoeffizienten sinken auf 0,26 und 0,24. Das Modell zeigt so, dass Feuchtigkeitseintrag einen großen Teil des Einflusses von Ausregnung auf die Isotopie kompensiert und maßgeblich die mittleren Isotopologenverhältnisse von Wasserdampf in Karlsruhe mitbestimmt. Weiter reduziert Feuchtigkeitseintrag entlang der Trajektorien stark die isotopische Variabilität in Karlsruhe.

Pflanzentranspiration erhöht das mittlere Isotopologenverhältnis in Karlsruhe

Um den Einfluss von Pflanzentranspiration auf die Isotopie in Karlsruhe zu untersuchen, wurde in diesem Modelllauf der Anteil von Feuchtigkeit aus Pflanzentranspiration $FT=0$ gesetzt. Im Referenzlauf betrug $FT=0,6$. Kontinentale Evapotranspiration besteht daher nun nur noch aus fraktionierender Verdunstung von Bodenfeuchtigkeit. Abbildung 34d zeigt das Ergebnis des Modelllaufs. Auch unter dieser Annahme lässt sich der gemessene Verlauf von δD gut reproduzieren und der Korrelationskoeffizient sinkt für δD nur geringfügig. Wegen höherer

Sensitivität auf kinetische Fraktionierung bei der Bodenverdunstung ist $\delta^{18}\text{O}$ mehr von der Annahme betroffen und R^2 für $\delta^{18}\text{O}$ sinkt um 0,10. Deutlicher sichtbar wird der Einfluss von FT auf δD und $\delta^{18}\text{O}$ bei Vergleich der Absolutwerte von Modell und Messung. Im Mittel liegt das modellierte δD nun 14 ‰ niedriger als die Messungen und 9 ‰ unter dem Referenzlauf. In Abschnitt 3.5 wird die Sensitivität der modellierten Isotopie auf die Wahl von FT genutzt, um eine Budgetierung der Evapotranspiration durchzuführen.

Die Isotopie von Bodenfeuchtigkeit verstärkt die Saisonalität der Wasserdampfisotopie

Die Isotopie von Niederschlag hängt ab von der Isotopie der Luft, aus der er kondensiert und von der Isotopie bodennaher Luft, mit der Niederschlag durch Isotopenaustausch wechselwirkt. Aus der Saisonalität der Wasserdampfisotopie folgt daher eine Saisonalität der Niederschlagsisotopie (Abbildung 6) und damit auch eine Saisonalität der Bodenwasserisotopie. Letztere beeinflusst die Isotopie kontinentaler Evapotranspiration. Um den Einfluss dieses Rückkopplungseffekts auf die modellierte Saisonalität der Wasserdampfisotopie zu untersuchen, wurden in diesem Modelllauf $\delta D_{\text{Bodenwasser}} / \delta^{18}\text{O}_{\text{Bodenwasser}}$ auf konstante $-60 \text{ ‰} / \frac{-60-10}{8} \text{ ‰}$ ²⁸ gesetzt (Abbildung 34e). Auch unter dieser Annahme lässt sich der Verlauf der Isotopie gut reproduzieren und die gezeigten Übereinstimmungsmaße sinken nur geringfügig. Deutlicher wird der Unterschied zum Referenzlauf bei Betrachtung der mittleren saisonalen Unterschiede der Isotopie. Im Referenzlauf unterscheidet sich die mittlere Isotopie von DJF und JJA um 62 ‰ / 8,2 ‰ im $\delta\text{D} / \delta^{18}\text{O}$. Für konstante Bodenwasserisotopie sinkt der Unterschied auf 42 ‰ / 5,2 ‰.

Die Isotopie unterschiedlicher Quellregionen verursacht die starken Variationen der Isotopie im Winter

Während der Wintermonate stieg die Variabilität der Isotopie stark an. Dies ging einher mit Änderungen der Trajektorienherkunft, die im Winter abhängig von der großräumigen Wetterlage weit im Osten über dem Kontinent liegen kann (Abbildung 17). Durch den Kontinentaleffekt haben diese Luftmassen ein niedriges Isotopologenverhältnis (Abbildung 6). Wird die Herkunft der Trajektorien nicht berücksichtigt, d.h. werden die Trajektorien mit konstanter Isotopie initialisiert ($-80 \text{ ‰} / \frac{-80-10}{8} \text{ ‰}$ im $\delta\text{D} / \delta^{18}\text{O}$), kommt es zu einer deutlichen Überschätzung der Isotopologenverhältnisse in kalten Luftmassen aus Osteuropa (Abbildung 34f). Die mittlere Isotopie steigt unter dieser Annahme im δD um 18 ‰ und winterliche Variationen sind nur noch schlecht repräsentiert (vgl. Abbildung 34f, Februar bis April 2013). Wie von Schoch-Fischer et al. [1983] für Paris (Frankreich), Hannover (Deutschland) und Krakau (Polen) in Niederschlag gezeigt, spielt auch für die Isotopie von Wasserdampf in Karlsruhe die Herkunft der Luftmassen eine wichtige Rolle.

Zusammenfassung der qualitativen Ergebnisse

Die Isotopie von Wasserdampf in Karlsruhe wird stark durch Ausregnung während des Transports mariner Luft nach Karlsruhe bestimmt. Evapotranspiration kompensiert den Ausregnungseffekt zum Teil und senkt stark die Variabilität der Isotopie. Zusammen können beide Effekte die Saisonalität der Wasserdampfisotopie in Karlsruhe gut erklären. Eine Saisonalität der Niederschlagsisotopie kann über kontinentale Evapotranspiration auf die Isotopie des Wasserdampfs zurückwirken und so die Saisonalität der modellierten Wasserdampfisotopie verstärken. Der Anteil FT von Pflanzentranspiration an der kontinentalen Evapotranspiration beeinflusst zudem den Absolutwert der modellierten Isotopologenverhältnisse. Abhängig von der großräumigen Wetterlage können im Winter kontinentale Luftmassen mit östlicher Herkunft ein besonders niedriges Isotopologenverhältnis bewirken und die starke winterliche Variabilität der Isotopie erklären.

²⁸Mit $-60-10$ im Zähler liegt die Bodenwasserisotopie mit Deuterium Excess= $+10 \text{ ‰}$ auf der MWL.

3.5. Budgetierung der Evapotranspiration

Der mittlere Fluss an Strahlungsenergie (kurz- und langwellig) in die Erdoberfläche beträgt $\sim 494 \text{ Watt/m}^2$. $\sim 396 \text{ Watt/m}^2$ gibt die Erdoberfläche durch Wärmestrahlung wieder an die Atmosphäre ab. Ein Großteil der Differenz ($\sim 80 \text{ Watt/m}^2$) wird durch verdunstungsbedingten latenten Wärmefluss kompensiert [Trenberth et al. 2009]. Voraussetzung zur verlässlichen Vorhersage des Energiebudgets in Klimamodellen ist daher ein gutes Verständnis der Evapotranspiration. Sie setzt sich zusammen aus Pflanzentranspiration, Verdunstung über den Boden und Verdunstung von Kondensat, das im Bewuchs vor Versickerung zurückgehalten wurde. Die Zeitskalen auf denen die drei Prozesse stattfinden und auch die Abhängigkeit der Prozesse von Randbedingungen unterscheiden sich. Daher kann auch bei gut bestimmter moderner Gesamtverdunstung eine fehlerhafte Gewichtung der einzelnen Prozesse zu unsicheren Projektionen der Stärke von Evapotranspiration in einem veränderten Klima, und ihrer zeitlichen und räumlichen Entwicklung führen [Lawrence et al. 2007]. Neben der Bedeutung für die Energiebilanz und den Wasserkreislauf [Hack et al. 2006] ist eine gute Repräsentation der Stärke von Pflanzentranspiration zudem für Modelle des Kohlenstoffkreislauf [Thornton und Zimmermann 2007] von hoher Relevanz.

Trotz seiner großen Bedeutung ist FT ²⁹ auf globaler und regionaler Skala nur ungenau bekannt [Lawrence et al. 2007]. Direkte Messung mit Porometern und Lysimetern sind mit hoher Messunsicherheit behaftet [Herbst et al. 1996], stark abhängig von lokalem Bewuchs und Bodeneigenschaften und nur bedingt auf größere Skalen übertragbar. Verschiedene Studien nutzen daher die unterschiedliche Isotopie von Transpiration und Evaporation für eine Abschätzung von FT. Im Detail kann sich das methodische Vorgehen der Studien sehr unterscheiden. In einer groben Schätzung bestimmen Jacob und Sonntag [1991] FT aus der Steigung beobachteter δD -Temperatur-Relationen. Moreira et al. [1997], Yakir und Sternberg [2000], Wang und Yakir [2000], Yopez et al. [2003], Williams et al. [2004] und Yopez et al. [2005] nutzen Keeling-Plots [Keeling 1961], um aus vertikalen Isotopie- und Feuchtigkeits-Gradienten die Isotopie der Evapotranspiration zu bestimmen. Mit einer Abschätzung oder Messung der Isotopie von Transpiration und Evaporation kann daraus FT berechnet werden. Dabei können eine fehlerhafte Annahme der Isotopie der Endglieder oder Advektion von Luftmassen das Ergebnis verfälschen. Robertson und Gazis [2006], Sutanto et al. [2012] und Jasechko et al. [2013] überschlagen FT aus der Massen-Bilanz und Isotopie von Wasserreservoirs (Bodenwasser, Seen) auf globaler Skala. Aemisegger et al. [2014] nutzen kinetische Fraktionierung bei der Bodenverdunstung, um aus der Beziehung zwischen Deuterium Excess und relativer Luftfeuchtigkeit in Rücktrajektorien FT abzuschätzen, sind dabei aber stark limitiert durch die Unsicherheit des kinetischen Fraktionierungsfaktors. Gemein ist auch den isotopie-basierten Ansätzen Unsicherheit durch Annahme von Randbedingungen [Rothfuss et al. 2012; Zhang et al. 2010], Erschwerung von Flussmessungen durch Advektion und die Unsicherheit bei Übertragung auf regionale Skalen. Die Unsicherheit bei der Bestimmung von FT führt zu einer großen Bandbreite publizierter Werte für FT. Für Europa bewegt sie sich zwischen 0,4 und 0,75 ³⁰.

In Abschnitt 3.4.3 wurde gezeigt, dass δD und $\delta^{18}O$ des lagrangeschen Isotopologen-Modells von gewähltem FT abhängen (vgl. auch Repräsentation von FT im Modell nach Gleichung

²⁹ $FT = \frac{\text{Transpiration}}{\text{Transpiration} + \text{Evaporation}}$

³⁰ $\sim 0,4$: [Henderson-Sellers et al. 2006], Mittel für verschiedene 'isotopically enabled land-surface schemes' Fig.7, München, Sommer, Annahme 15% Canopy-Interception.

0,62: [Aemisegger et al. 2014], Vergleich von Deuterium Excess und relativer Luftfeuchtigkeit in Rücktrajektorien, Mittel August bis September, Westeuropa.

$\sim 0,7$: [Jacob und Sonntag 1991], Überschlag auf Grundlage beobachteter δD -Temperatur-Relationen.

$\sim 0,7$: [Choudhury et al. 1998], Fig.9, Modell, Europa, Jahresmittel.

$\sim 0,75$: [Lawrence et al. 2007], Fig.5, Studie zu Community Land Model Version 3, Europa, Jahresmittel.

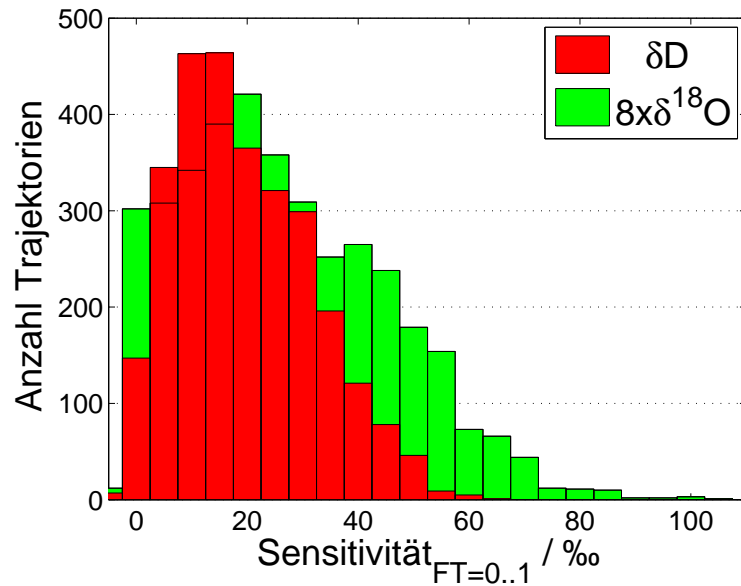


Abbildung 35: Sensitivität der modellierten Isotopie auf die Änderung von FT=0 auf FT=1. Wegen der größeren Empfindlichkeit von $\delta^{18}O$ auf kinetische Fraktionierung bei der Bodenverdunstung ist die dampfdruckbereinigte Sensitivität im $\delta^{18}O$ etwas höher als im δD .

33). Es wird daher nun die Möglichkeit untersucht, das Verhältnis FT aus Minimierung der quadratischen Differenzen zwischen Modell und Messung zu bestimmen. Ein großer Vorteil des trajektorien-basierten Verfahrens ist dabei die Möglichkeit ein mittleres regionales FT zu bestimmen und gleichzeitig an jedem Trajektorienpunkt die individuellen Einflussfaktoren auf die Isotopie zu berücksichtigen. Durch Abschätzung verschiedener Randdaten (Abschnitt 3.4.2) wird aber auch das hier bestimmte FT deutliche Unsicherheit aufweisen. Im Kontext verschiedener Methoden zur FT-Bestimmung mit jeweils großer systematischer Unsicherheit bietet das neue vorgestellte Verfahren aber die Möglichkeit, das mittlere europäische FT durch einen weiteren unabhängigen Wert genauer einzugrenzen. In Abschnitt 3.5.1 wird FT aus Vergleich von Messung und Modell abgeschätzt, die statistische Variabilität des ermittelten FT-Signals diskutiert und ein saisonaler Mittelwert für Frühling, Sommer und Herbst bestimmt. In Abschnitt 3.5.2 wird die Sensitivität der Ergebnisse auf Randbedingungen und Annahmen der Modellierung gezeigt.

3.5.1. Bestimmung des mittleren FT-Verhältnisses von Europa

Datenselektion Für einen großen Teil der Rücktrajektorien in Karlsruhe ist die modellierte Isotopie deutlich von der kontinentalen Evapotranspiration beeinflusst und damit von gewähltem FT abhängig. Die Sensitivität der modellierten Isotopie auf FT ist vor allem dann hoch, wenn die kontinentale Feuchtigkeitsaufnahme groß im Vergleich zur Feuchtigkeit aus mariner Luft ist oder eine Luftmasse zwischenzeitlich durch Ausregnung stark dehydriert wurde. Für jede Trajektorie wurde die Sensitivität der Isotopie auf das Verhältnis FT aus der Differenz zweier Modellläufe mit FT=1 und FT=0 bestimmt. Sie ist in Abbildung 35 dargestellt. Im δD beträgt die mittlere Sensitivität der Trajektorien 20 ‰ in $\delta^{18}O$ 3,3 ‰. Wird $\delta^{18}O$ entsprechend der Dampfdruckfraktionierung mit Faktor 8 skaliert, ist die Sensitivität von $\delta^{18}O_{\text{skaliert}}$ wegen kinetischer Fraktionierung bei der Bodenverdunstung mit 26 ‰ ein wenig höher als im δD .

Zur Bestimmung des Verhältnisses FT werden Mess- und Modell-Vergleichspunkte ver-

wendet, die eine überdurchschnittlich hohe Sensitivität auf Änderungen von FT haben. Ausgeschlossen werden Mess-Modell-Vergleichspunkte, die:

1. eine unterdurchschnittliche Sensitivität unter 24 ‰ auf FT-Änderungen von 0 bis 1 zeigen. Trajektorien mit niedriger Sensitivität der modellierten Isotopie haben eine geringe Aussagekraft über FT und senken das Signal-zu-Rausch-Verhältnis im FT-Signal. Zur Selektion wird die kombinierte Sensitivität von δD und $\delta^{18}O$ verwendet: $S_{\text{kombiniert}} = 0,5 \cdot S_{\delta D} + 0,5 \cdot 8 \cdot S_{\delta^{18}O}$.
2. in der Nacht liegen (Abschnitt 3.3.3). Nächtliche $H_2^{18}O$ -Anreicherung ist im Modell nicht berücksichtigt. Um eine Systematik zu vermeiden, werden zur Bestimmung von FT daher nur Messungen zwischen 9 und 18 Uhr UTC verwendet.
3. nach einer Wetterfrontpassage stattfanden (Abschnitt 3.3.2). Isotopenaustausch mit fallendem Regen ist nicht in dem eindimensionalen Modell berücksichtigt. Daher wird der isotopisch abgereicherte Zeitraum während und nach Frontpassagen mit dem in (Abschnitt 3.3.2) beschriebenen Filterverfahren ausgeschlossen.
4. in längeren Trockenzeiten liegen. In Abschnitt 3.4.2 wird beschrieben, wie die Anreicherung von $\delta D_{\text{Oberfläche}}$ bzw. $\delta^{18}O_{\text{Oberfläche}}$ für die mittlere Zeitdifferenz zum letzten Niederschlag von 2,6 Tagen abgeschätzt wurde. In längeren Trockenperioden ist eine stärkere Anreicherung schwerer Isotopologe in der obersten Bodenschicht denkbar. Modell-Mess-Vergleichspunkte, für die der letzte Niederschlag in Karlsruhe länger als 6 Tage zurückliegt, werden daher ausgeschlossen.
5. mehr als 20 ‰ ihrer Feuchtigkeitsaufnahme über gefrorener Fläche hatten. Verdunstung von Schnee wird in Abschnitt 3.6 diskutiert.

Das Verhältnis FT kann für jedes Paar aus Modellwert (3-stündig) und Messung, beliebige Zeitintervalle oder die gesamte Messreihe bestimmt werden. Wegen der hohen Messgenauigkeit wird die Unsicherheit des bestimmten FT vorwiegend durch die Modell-Unsicherheit bestimmt. Für den einzelnen FT-Daten-Punkt ist neben einer möglichen Systematik durch Modellannahmen, eine zufällige Unsicherheit zu erwarten, die sich als Signalrauschen des bestimmten FT äußert.

Zufälliges Rauschen und Variabilität von FT Zufälliges Rauschen der bestimmten FT-Verhältnisse ist bedingt durch die Unsicherheiten der berechneten geographischen Trajektorienpositionen, die Unsicherheit der meteorologischen GDAS-Daten, räumlichen sowie zeitlichen Abweichungen der Niederschlags- und Bodenwasserisotopie zum GNIP-Mittelwert und die Unsicherheit bei der Modellinitialisierung. Zur Abschätzung des FT-Rauschens wurde die Standardabweichung der FT-Differenz aufeinander folgender Punkte (ΔFT) bestimmt. $\sigma(\Delta FT)$ beträgt 0,59. Nach Gleichung 57 wird das zufällige Rauschen auf $\sqrt{\frac{1}{2}} \cdot 0,59 = 0,42$ geschätzt. Da FT neben zufälligem Rauschen auch reale Variabilität enthalten kann, stellt dieser Wert eine eher konservative Schätzung dar. Da sich mit einem FT-Rauschen von 0,42 fast der gesamte Bereich von möglichem FT zwischen 0 und 1 abdecken lässt, ist die Aussagekraft einer Einzelbeobachtung zu FT gering.

Um reale Variabilität von FT deutlicher zu machen, wurde das mittlere FT für Zeitintervalle von 5 Tagen bestimmt (Abbildung 36). Dies entspricht etwa der Größenordnung synoptischen Geschehens. Intervalle mit weniger als 6 Vergleichspunkten wurden aus der Analyse ausgeschlossen. Die restlichen Intervalle enthalten nach Selektion im Mittel 10 Modell-Mess-Vergleichspunkte. Mit mittleren 10 Modell-Mess-Vergleichspunkten sollten die übrigen Intervall-Mittelwerte im Fall statistischer Unabhängigkeit ein um ungefähr

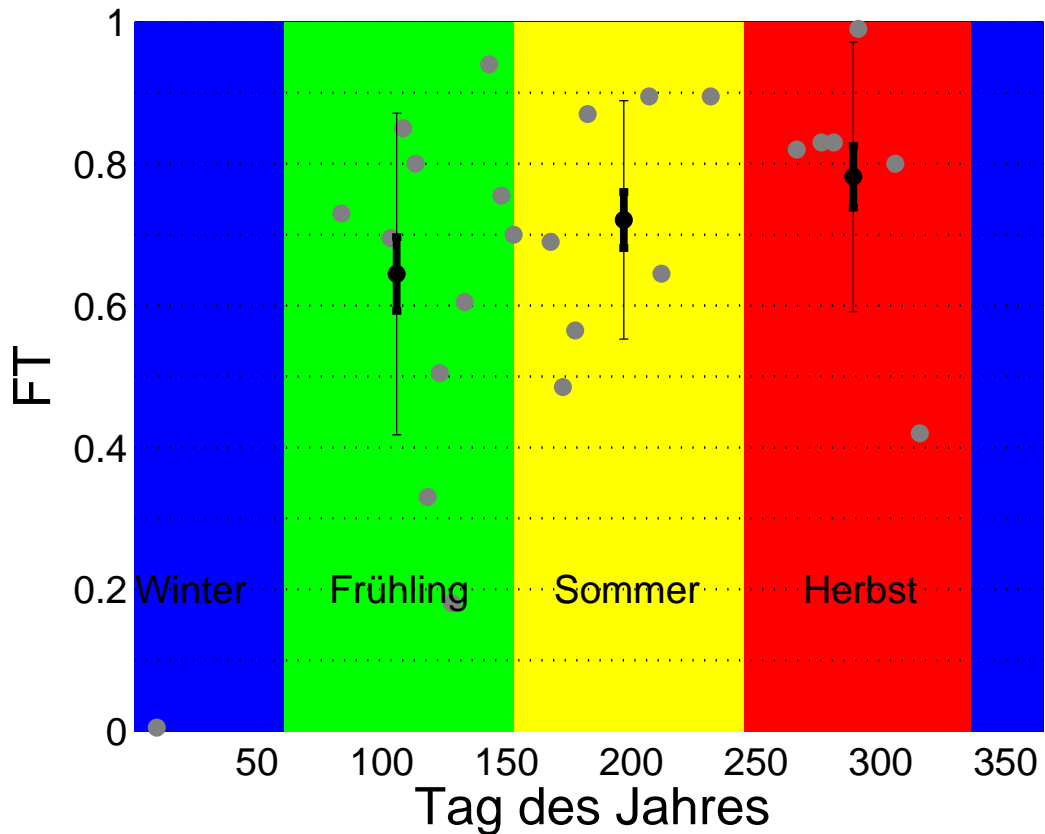


Abbildung 36: Ermitteltes Verhältnis FT. FT wurde aus Vergleich von gemessener und modellierter Isotopie von Wasserdampf in Karlsruhe für Zeitintervalle von 5 Tagen bestimmt. Trajektorien mit geringer Sensitivität der modellierten Isotopie auf die Wahl von FT oder signifikantem Feuchtigkeitseintrag bei gefrorenem Boden wurden nicht genutzt. Messungen im Winter wurden so fast vollständig aussortiert. graue Punkte: mittleres FT der 5-Tages-Intervalle. schwarze Punkte: saisonale Mittelwerte für Frühjahr (MAM), Sommer (JJA) und Herbst (SON). schwarze dünne Balken: Standardabweichung der grauen Punkte in den drei Jahreszeiten. schwarze dicke Balken: statistische Unsicherheit der Mittelwerte.

$\sqrt{10}$ reduziertes FT-Rauschen von 0,13 zeigen. Die tatsächliche 5-Tages Variabilität liegt nur unwesentlich über diesem erwarteten Rauschen (Tabelle 9). Ein Bezug von FT zu synoptischen Situationen wird darum nicht weiter herausgearbeitet.

Mittleres saisonales FT Modell-Mess-Vergleichspunkte im Winter wurden durch die beschriebenen Selektionsvorschriften fast vollständig aus der Analyse ausgeschlossen. Für diese Jahreszeit ist daher mit dieser Methodik keine Aussage über FT möglich. Für Frühjahr (MAM), Sommer (JJA) und Herbst (SON) wurden saisonale Mittelwerte aus den 5-Tages-Mittelwerten berechnet (Tabelle 9).

Die bestimmten saisonalen Mittelwerte des Verhältnisses FT liegen zwischen 0,64 und 0,78. Dies deutet auf einen erheblichen Anteil von Wasser aus Pflanzenatmung (64 bzw. 78%) an der kontinentalen Evapotranspiration hin. Auf Grund der langen Messzeit ist die statistische Unsicherheit der bestimmten saisonalen Mittelwerte von FT gering (Tabelle 9).

Tabelle 9: Mittleres bestimmtes Verhältnis FT für Frühjahr (MAM), Sommer (JJA) und Herbst (SON) und statistische Unsicherheit der Mittelwerte.

	Frühling	Sommer	Herbst
Mittleres FT	0,64	0,72	0,78
Standardabweichung (Abbildung 36)	0,23	0,17	0,19
Statistische Unsicherheit des Mittelwertes	0,05	0,04	0,04

3.5.2. Systematische Unsicherheiten bei der Bestimmung von FT

Zu der geringen statistischen Unsicherheit der saisonalen Mittelwerte von FT kommt eine systematische Unsicherheit durch Annahmen und Randbedingungen der Modellierung (siehe Abschnitte 3.4.1 und 3.4.2). Im Folgenden wird der Einfluss relevanter Abschätzungen und Vereinfachungen auf das bestimmte Verhältnis FT diskutiert und beziffert. Abbildung 37 fasst die Ergebnisse dieser Sensitivitätsanalyse zusammen.

Glättung der spezifischen Luftfeuchtigkeit Die spezifische Luftfeuchtigkeit entlang der Trajektorien wurde aus dem GDAS bezogen. Sie dient als Indikator für Ausregnung und Feuchtigkeitseintrag durch Evapotranspiration und ist damit elementare Eingangsgröße für die Isotopologen-Modellierung. Die spezifische Luftfeuchtigkeit entlang der Trajektorien wurde mit einer 24-Stunden-Rechteckfunktion geglättet, um (1) Rauschen im Feuchtigkeitssignal zu reduzieren, das sonst fälschlicherweise einem Kondensations-/Verdunstungsprozess zuzuordnen wird. (2) Weiterer Grund für eine Glättung des Feuchtigkeitssignals um 24 Stunden ist die Unterdrückung eines möglichen Tagesgangs im spezifischen Feuchtigkeitssignal z.B. infolge von Taubildung und die Reduktion kurzzeitiger Feuchtigkeitsvariationen durch Rückhaltung von Niederschlag im Bewuchs mit anschließender Verdunstung ('Canopy interception'). Rechtfertigung für die Glättung ist der Umstand, dass 'Canopy interception' bei anschließender vollständiger Reevaporation einen neutralen Prozess im Hinblick auf Feuchtigkeit und Isotopie darstellt (Abschnitt 3.4.1).

Wird die Glättungszeit reduziert, führen zusätzliche Feuchtigkeitsabfälle zu niedrigeren Isotopologenverhältnissen. Um Übereinstimmung von gemessener und modellierter Isotopie zu erhalten, muss im Modell berücksichtigt werden, dass die zusätzliche Verdunstung aus 'Canopy Interception' die Isotopie des Niederschlags hat. Nach Gleichung 31 entspricht Niederschlagsisotopie der Isotopie von Evapotranspiration mit $FT=1$. Im Mittel der drei Jahreszeiten erhöht eine Verkürzung der Glättungszeit auf 12 Stunden FT daher um 0,08. 0,08 entspricht dabei keiner reinen Unsicherheit, sondern der Identifikation von 8% 'Canopy Interception' auf einer 12-Stundenskala, die von dem Modell als Pflanzentranspiration interpretiert wird.

Initialisierung Zur Initialisierung des Modells wird ein isotopisches Gleichgewicht mit Ozeanwasser- bzw. mit kontinentalem Oberflächenwasser in der obersten Bodenschicht angenommen. Durch unfraktionierte Pflanzentranspiration liegt das sommerliche Isotopologenverhältnis der Messreihe höher es das isotopische Gleichgewicht mit Oberflächenwasser vorhersagt. Eine Erhöhung des initialen kontinentalen $\delta D / \delta^{18}O$ um 10‰ / $\frac{10}{8}$ ‰ führt im Mittel zu einer Absenkung des bestimmten FT um 0,04.

Die Isotopie subtropischen marinen Wasserdampfs liegt oft nah am isotopischen Gleichgewicht mit der Flüssigphase ($\delta D=-80$ bis -70 ‰, $\delta^{18}O=-11$ bis $-9,5$ ‰) [Benetti et al.

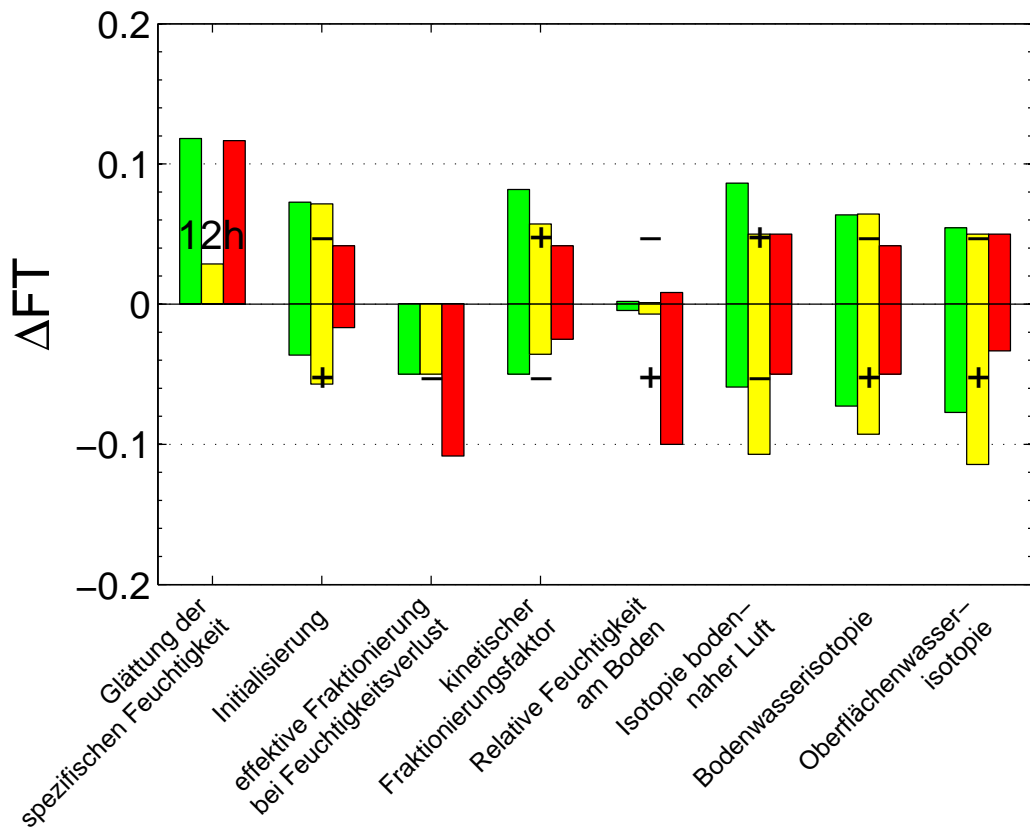


Abbildung 37: Sensitivität des ermittelten Verhältnisses FT auf Annahmen und Vereinfachungen des Modells im Frühjahr (grün), Sommer (gelb) und Herbst (rot).

(1) Eine Verkürzung der Glättungszeit der spezifischen Luftfeuchtigkeit von 24 auf 12 Stunden illustriert den Einfluss von Reevaporation durch 'Canopy Interception'.

(2) Bei der Initialisierung kann die Isotopie der Atmosphäre von einem isotopischen Gleichgewicht mit δ_{Ozean} bzw. $\delta_{\text{Oberfläche}}$ abweichen. Gezeigt sind die Sensitivitäten auf Abweichung um -10‰ / $-\frac{10}{8}\text{‰}$ im δD / $\delta^{18}\text{O}$ der marinen Grenzschicht oder um $+10\text{‰}$ / $+\frac{10}{8}\text{‰}$ im δD / $\delta^{18}\text{O}$ der kontinentalen Grenzschicht.

(3) Einmischung trockener Luft aus der freien Troposphäre (Entrainment) kann die effektive Fraktionierung bei Feuchtigkeitsabfall reduzieren. Um mögliches Entrainment zu simulieren, wurde $\alpha_{\text{effektiv}} = 1 + (\alpha - 1) \cdot 0,9$ verwendet.

(4) Erhöhung/Absenkung von α_{kin} bei der kontinentalen Bodenverdunstung auf $\alpha_{\text{kin}} = D_{\text{m}}^{-1}$ bzw. $D_{\text{m}}^{-1/2}$ (D_{m} : Verhältnis der Diffusionskonstanten, Tabelle 4).

(5) Erhöhung/Absenkung von $RH_{0\text{m,eff}}$ um $\pm 10\text{‰}$ mit maximalem $RH_{0\text{m,eff}}$ von 95%.

(6) Systematische Abweichung der Isotopie bodennahen Wasserdampfs zum gewichteten Verdunstungsmittel einer Trajektorie um $\pm 10\text{‰}$ / $\pm \frac{10}{8}\text{‰}$ im δD / $\delta^{18}\text{O}$.

(7) Systematische Abweichung der Niederschlagsisotopie im Beobachtungszeitraum vom mehrjährigen Monatsmittel um $\pm 5\text{‰}$ / $\pm \frac{5}{8}\text{‰}$ im δD / $\delta^{18}\text{O}$.

(8) Systematische Abweichung der Isotopie kontinentaler Oberflächenfeuchtigkeit zur angenommenen Anreicherung um $\pm 10\text{‰}$ / $\pm \frac{10}{8}\text{‰}$ im δD / $\delta^{18}\text{O}$.

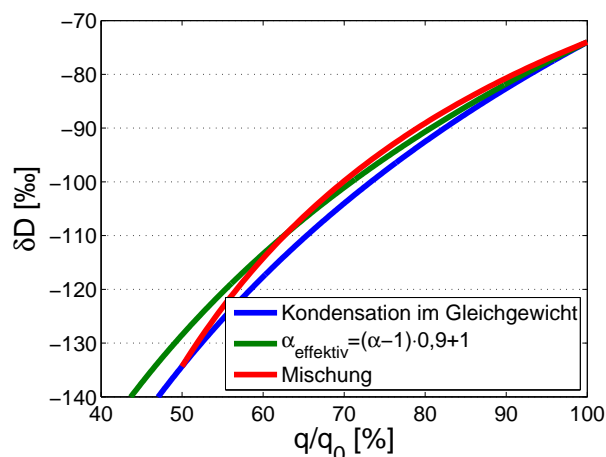


Abbildung 38: Einfluss von Luftmassenmischung auf die δD -H₂O-Relation. Mischung von Luftmassen führt zu reduzierter Abreicherung schwerer Wasserisotopologe im Vergleich zum Rayleigh-Kondensations-Modell. Für Luftmassen stark unterschiedlicher Feuchtigkeit wird dieser Effekt besonders groß. Die Abbildung illustriert den Effekt am Beispiel der Mischung zweier Luftmassen mit 100 % Feuchtigkeitsunterschied. blau: Rayleigh-Kurve. rot: Mischkurve. grün: Rayleigh-Kurve mit reduziertem Dampfdruck-Fraktionierungsfaktor α_{effektiv} .

2014] und entspricht der Beschreibung von Verdunstung mit dem Craig-Gordon-Modell [Craig und Gordon 1965]. Infolge von starker Konvektion und Niederschlägen kann es aber in der tropischen und subtropischen marinen Grenzschicht gelegentlich zur isotopischen Abreicherung gegenüber dem Gleichgewicht kommen [Lawrence 2004; Tremoy et al. 2012; Benetti et al. 2014]. Kurita [2013] beobachtete δD von bis zu -110 ‰ im subtropischen Pazifik. Trajektorien die in der marinen Grenzschicht hoher Breiten beginnen, können zudem zu Luftmassen aus subtropischem Export gehören, die nach Dehydrierung noch kein Gleichgewicht mit der Flüssigphase erreicht haben. Zwischen 40 - 60 °S beobachteten Uemura et al. [2008] im δD eine mittlere Abweichung vom isotopischen Gleichgewicht um ~ -10 ‰. Da bis heute relativ wenige Isotopologen-Messungen von marinem Wasserdampf veröffentlicht wurden [Craig und Gordon 1965; Lawrence 2004; Uemura et al. 2008; Kurita 2011; Kurita et al. 2011; Kurita 2013; Benetti et al. 2014] wird für die Sensitivitätsanalyse eine mittlere Abweichung von -10 ‰ / $-\frac{10}{8}$ ‰ im δD / $\delta^{18}O$ zum isotopischen Gleichgewicht mit der Flüssigphase bei Initialisierung in der MBL angenommen. FT steigt in diesem Fall um mittlere $0,06$.

Die modellierte Isotopie von Trajektorien aus größerer Höhe (>2 km über Grund) ist wegen der großen Feuchtigkeitsaufnahme bis zum Ziel nur gering sensitiv auf die Initialisierung. Selbst ein systematisch um 100 ‰ / $\frac{100}{8}$ ‰ erhöhtes δD / $\delta^{18}O$ bei der Initialisierung führt nur zu einer Erniedrigung des mittleren bestimmten FT um $0,07$.

Entrainment Ein Rückgang der spezifischen Luftfeuchtigkeit entlang einer Trajektorie wird von dem Modell als Kondensation und Ausregnung behandelt. Feuchtigkeit kann jedoch auch durch Mischung mit trockenerer Luft aus der freien Troposphäre (Entrainment) zurückgehen. Da trockenerer Luft während ihrer Dehydrierung in der Regel an schweren Wasserisotopologen abgereichert wurde, kommt es auch bei Mischung mit trockenerer Luft zu einem sinkenden Isotopologenverhältnis. Vor allem dann, wenn die Feuchtigkeit beider Mischglieder sich deutlich unterscheidet, ist die isotopische Abreicherung schwerer Isotopologe aber im Vergleich zur Abreicherung bei der Kondensation reduziert. Der Einfluss systematischen Entrainments wird durch Verwendung eines reduzierten effektiven Fraktionierungsfaktors bei der Dehydrierung simuliert: $\alpha_{\text{effektiv}} - 1 = (\alpha - 1) \cdot 0,9$. Abbildung

38 zeigt den Einfluss von Luftmassenmischung und reduzierter effektiver Fraktionierung im Vergleich zu einer Rayleigh-Kurve. Die Wahl von 0,9 ist dabei ein recht konservativer Wert zur Abschätzung von Unsicherheiten, der etwa der Mischung zweier Luftmassen mit 100%-Feuchtigkeitsunterschied entspricht. Das mittlere bestimmte FT sinkt in diesem Fall um 0,07.

Kinetische Fraktionierung bei der Verdunstung von Bodenfeuchtigkeit Kontinentale Verdunstung von Bodenfeuchtigkeit in untersättigte Luft ist von kinetischer Fraktionierung begleitet. Der kinetischen Fraktionierungsfaktor hängt stark von der Art des Transports ab (Tabelle 4). Maximal ist die Fraktionierung im Fall molekularer Diffusion³¹ mit $\alpha_{\text{kin}} = D_{\text{m}}^{-1}$ und sinkt mit zunehmend turbulentem Transport. Für feuchten Boden schlagen Mathieu und Bariac [1996] $\alpha_{\text{kin}} \approx D_{\text{m}}^{-2/3}$ vor, für trockenen Boden empfiehlt die Studie $\alpha_{\text{kin}} \approx D_{\text{m}}^{-1}$ (Abschnitt 2.1.3). In der Modellierung wurde mit kinetischer Fraktionierung in feuchtem Boden gerechnet ($D_{\text{m}}^{-2/3}$). Für die Sensitivitätsanalyse wurde der Einfluss von $\alpha_{\text{kin}} = D_{\text{m}}^{-1}$ und $\alpha_{\text{kin}} = D_{\text{m}}^{-1/2}$ untersucht. Da in Karlsruhe der mittlere zeitliche Abstand zum letzten Niederschlag nur 2,6 Tage beträgt und in die Analyse nur Trajektorien mit maximalem Abstand zu letztem Niederschlag von 6 Tagen eingehen, ist diese Annahme zur Unsicherheitsabschätzung vermutlich recht konservativ und in der überschaubaren Anzahl an Studien zu α_{kin} bei kontinentaler Verdunstung begründet. Die mittlere Sensitivität des bestimmten Verhältnisses FT auf die Annahmen beträgt $-0,04$ bzw. $+0,06$.

Relative Luftfeuchtigkeit am Boden Das Craig-Gordon-Modell beschreibt die effektive Fraktionierung bei Verdunstung in Abhängigkeit von Fraktionierungsfaktoren (dampfdruck, kinetisch), relativer Luftfeuchtigkeit am Boden ($RH_{0\text{m},\text{eff}}$) und Isotopie der bodennahen Luft (Abschnitt 2.2.4). Die Abhängigkeit der Craig-Gordon-Gleichung von $RH_{0\text{m},\text{eff}}$ ist nichtlinear. Durch die Formulierung des Nenners der Craig-Gordon-Gleichung kann der Betrag der Verdunstungsisotopie für hohe $RH_{0\text{m},\text{eff}}$ sehr groß werden. Das bestimmte FT ist daher auf eine Erhöhung von $RH_{0\text{m},\text{eff}}$ sensitiv. Im Spätjahr verschiebt eine Erhöhung von $RH_{0\text{m},\text{eff}}$ um 5 % die Craig-Gordon-Gleichung soweit in den nichtlinearen Bereich, dass FT um 0,07 sinkt.

Einfluss bodennaher Isotopiegradienten Die Abhängigkeit des Craig-Gordon-Modells vom isotopischen Gradienten zwischen laminarer Grenzschicht und atmosphärischer Wasserdampf macht die Isotopie der Evapotranspiration abhängig von der Isotopie des bodennahen Wasserdampfs. Die Isotopie bodennahen Wasserdampfs wird daher aus der vorausgegangenen Verdunstung entlang der Trajektorie abgeschätzt (Abschnitt 3.4.2). Eine systematische Abweichung zu dieser Isotopie um $\pm 10\text{‰}$ / $\pm \frac{10}{8}\text{‰}$ im δD / $\delta^{18}\text{O}$ führt zu einer positiv korrelierten Änderung des bestimmten FT um $\pm 0,07$.

Abschätzung der Bodenwasserisotopie aus der Isotopie von Niederschlägen Die Isotopie der Evapotranspiration hängt von der Isotopie des Bodenwassers ab. Die Isotopie von Bodenwasser wird aus mehrjährigen Monatsmitteln der Isotopie von Niederschlägen (GNIP) abgeleitet. Systematische Abweichung der Niederschlagsisotopie im Messzeitraum zu den mehrjährigen GNIP-Monatsmitteln kann zu einer Systematik des bestimmten FT führen. Für eine Abweichung der Niederschlagsisotopie vom Mehrjahresmittel von $\pm 5\text{‰}$ / $\pm \frac{5}{8}\text{‰}$ im δD / $\delta^{18}\text{O}$ ergibt sich eine antikorrelierte Änderung von FT um $\pm 0,06$.

³¹ D_{m} : Verhältnis der Diffusionskonstanten zweier Isotopologe (Abschnitt 2.1.3).

Anreicherung schwerer Wasserisotopologe in der obersten Bodenschicht Durch Verdunstung kann es zur Anreicherung schwerer Wasserisotopologe in der obersten Zenti-
metern des Bodens kommen [Mathieu und Bariac 1996; Braud et al. 2005; Braud et al.
2009a; Braud et al. 2009b]. Für den mittleren zeitlichen Abstand zum letzten Niederschlag
von 2,6 Tagen wurde eine Anreicherung schwerer Isotopologe in Oberflächenfeuchtigkeit
gegenüber Bodenfeuchtigkeit um $+ \sim 14,2\text{‰}$ / $+ \sim 3,3\text{‰}$ im δD / $\delta^{18}\text{O}$ angenommen (Ab-
schnitt 3.4.2). Um einen Einfluss wesentlich stärkerer Anreicherung schwererer Isotopologe
an der Oberfläche auf das bestimmte FT zu vermeiden, wurden Trajektorien aus längeren
Trockenphasen (letzter Niederschlag in Karlsruhe länger her als 6 Tage) aus der Analyse
ausgeschlossen. Trotzdem kann die abgeschätzte mittlere Oberflächenanreicherung nur als
grober Richtwert dienen. Mögliche systematische Abweichung im δD / $\delta^{18}\text{O}$ der Boden-
oberfläche zur angenommenen Anreicherung um $\pm 10\text{‰}$ / $\pm \frac{10}{8}\text{‰}$ ergeben eine antikorre-
lierte Änderung von FT um $\pm 0,06$.

3.5.3. Gesamtunsicherheit

Die diskutierten Sensitivitäten wurden für konservative Unsicherheiten von Randparame-
tern bestimmt. Die Unsicherheit von FT für jede der Randannahmen entspricht daher
ungefähr der jeweils angegebenen Sensitivität. Für eine Abschätzung der Gesamtunsicher-
heit werden Interdependenzen zwischen den einzelnen Sensitivitäten vernachlässigt und
geometrische Addition der Einzelunsicherheiten verwendet. Diese ist im engeren Sinn der
Addition unabhängiger statistischer Fehler vorbehalten. Andererseits ist aber eine lineare
Addition der verschiedenen unabhängigen Fehlerterme unwahrscheinlich und daher deutlich
zu konservativ. Die Sensitivität auf verkürzte Glättungszeit wird in der Gesamtunsicher-
heit nicht berücksichtigt, da eine Verkürzung mehr den Einfluss von 'Canopy Interception'
illustriert als eine Modellunsicherheit. Für die restlichen Unsicherheiten [Abbildung 37 (2)-
(8) sowie die statistische Unsicherheit in Tabelle 9] wird der quadratische Fehler gebildet:

$$U_{\text{gesamt}} = \sqrt{\sum_{i=1}^N U_i^2} \quad (43)$$

mit den Einzelunsicherheiten U_i

Für das bestimmten mittlere FT von 0,64 / 0,72 / 0,78 vom Frühjahr / Sommer / Herbst er-
geben sich damit Fehlergrenzen von 0,49-0,81 / 0,52-0,86 / 0,61-0,89.

Damit lässt sich mit der entwickelten Methode das mittlere europäische FT auf 16 % genau
bestimmen. Im Kontext der großen Unsicherheit verschiedener Ansätze und publizierter
Werte von europäischem FT zwischen 0,4 und 0,75 ³² stellen die Ergebnisse aber eine wei-
tere sinnvolle Möglichkeit dar, FT zu ermitteln.

Im Vergleich zu lokalen Studien oder globalen Bilanzrechnungen erlaubt es die vorgestellte
Methode, ein mittleres regionales FT für Europa zu bestimmen und gleichzeitig die indi-

³² $\sim 0,4$: [Henderson-Sellers et al. 2006]; Mittel für verschiedene 'isotopically enabled land-surface schemes'
Fig.7, München, Sommer, Annahme 15 % Canopy-Interception.

0,62: [Aemisegger et al. 2014]; Vergleich von Deuterium Excess und relativer Luftfeuchtigkeit in Rück-
trajektorien, Mittel August bis September, Westeuropa.

$\sim 0,7$: [Jacob und Sonntag 1991]; Überschlag auf Grundlage beobachteter δD -Temperatur-Relationen.

$\sim 0,7$: [Choudhury et al. 1998]; Fig.9, Modell, Europa, Jahresmittel.

$\sim 0,75$: [Lawrence et al. 2007]; Fig.5, Studie zu Community Land Model Version 3, Europa, Jahresmit-
tel).

viduellen Verdunstungsbedingungen entlang einer Trajektorie zu berücksichtigen. Die Kombination mehrerer Ansätze³² mit jeweils unterschiedlicher systematischer Unsicherheit ermöglicht zudem, das mittlere FT genauer zu bestimmen. Ein weiterer Mehrwert des Verfahrens ist daher die Möglichkeit, das Verhältnis FT mit einer neuen unabhängigen Methode zu ermitteln.

Mit dem zunehmenden Einsatz kommerzieller Messgeräte für Wasserisotopologie in den letzten Jahren wächst zur Zeit schnell der Datensatz von Wasserisotopologen-Messungen aus der ABL. Damit kann die hier vorgestellte Technik zur Bestimmung des Verhältnisses FT zu repräsentativeren und genaueren Ergebnissen führen. Insbesondere kann mit global verteilten Isotopologen-Messungen die Modellinitialisierung verbessert werden [Sensitivität (2)]. Die Nutzung längerer Messreihen von verschiedenen Orten wird zudem die Unsicherheit durch mögliche systematische Abweichung der Niederschlagsisotopie im Beobachtungszeitraum von den GNIP-Mittelwerten senken [Sensitivität (7)]. Wie auch in globalen Zirkulationsmodellen stellt die Isotopie von Wasserdampf aus kontinentaler Verdunstung in diesem Verfahren eine wichtige Unsicherheitsquelle für die Isotopologen-Modellierung der ABL dar. Eine ausführlichere Studienlage zur Anreicherung schwerer Isotopologie in der obersten Bodenschicht und eine Parametrisierung der Anreicherung zum Beispiel in Abhängigkeit von der Bodenfeuchtigkeit wird die Unsicherheit bei der Bestimmung von FT weiter reduzieren [Sensitivitäten (4) und (8)].

3.6. Isotopologenfraktionierung bei Schneeverdunstung

Eine Vielzahl an Anwendungen basiert auf der Untersuchung von Wasserisotopologen in Niederschlägen und schließt vom Isotopologenverhältnis auf die Kondensationstemperatur. Hydrologische Studien zur Grundwasserbildung [Vries und Simmers 2002] nutzen die Höhenabhängigkeit und Saisonalität der Niederschlagsisotopie. Archive wie z.B. Eiskerne machen Isotopologie zu einem Paläoproxy für Altimetrie [Poage 2001; Rowley et al. 2001; Blisniuk 2005; Rowley und Garzzone 2007], Temperatur und Sättigungsgrad der Luft (Abschnitt 2.2).

Die Vernachlässigung postdepositionaler Isotopieänderung durch (a) vertikale Diffusion in Firn und Eis [Johnsen 1977; Cuffey und Steig 1998; Johnsen et al. 2000; Ekaykin et al. 2002; Town et al. 2008] oder (b) fraktionierenden Isotopologen- und Massenaustausch zwischen oberster Schneeschicht und Atmosphäre können dabei zu Fehlinterpretationen der Isotopologenverhältnisse führen. Während (a) lediglich zur vertikalen Glättung von Eisarchiven und einer Unterschätzung der Signalvariabilität führt, kann (b) eine systematische Verschiebung der Isotopie in Eisarchiven zur Folge haben. Eine Vernachlässigung der Anreicherung schwerer Isotopologie in Schnee durch (b) kann so beispielsweise zu einer systematischen Überschätzung der Temperatur bei Niederschlagsbildung oder zu einer Unterschätzung der Niederschlagshöhe führen.

Unzureichendes Verständnis der postdepositionalen Effekte macht es daher oft unmöglich direkt von der Isotopie auf eine Zielgröße zu schließen und erfordert eine zusätzliche Kalibration der Isotopologenproxies. Wegen der großen Relevanz untersuchen mehrere Studien systematische Isotopologen-Anreicherung in der obersten Schneeschicht [Moser und Stichler 1974; Stichler et al. 2001; Gurney und Lawrence 2004; Sinclair und Marshall 2008; Ekaykin et al. 2009; Sokratov und Golubev 2009; Lechler und Niemi 2011]. Als mögliche Ursachen diskutieren diese Studien mehrere Prozesse, die auch bei Temperaturen weit unter dem Gefrierpunkt noch eine Rolle spielen können:

1. Bei der Sublimation von Schnee ist wegen des geringen Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser in Eis [Ramseier 1967] Fraktionierung stark oder vollständig unterdrückt. Die Isotopie des zurückbleibenden Schnees bleibt im Falle reiner fraktionierungsfreier

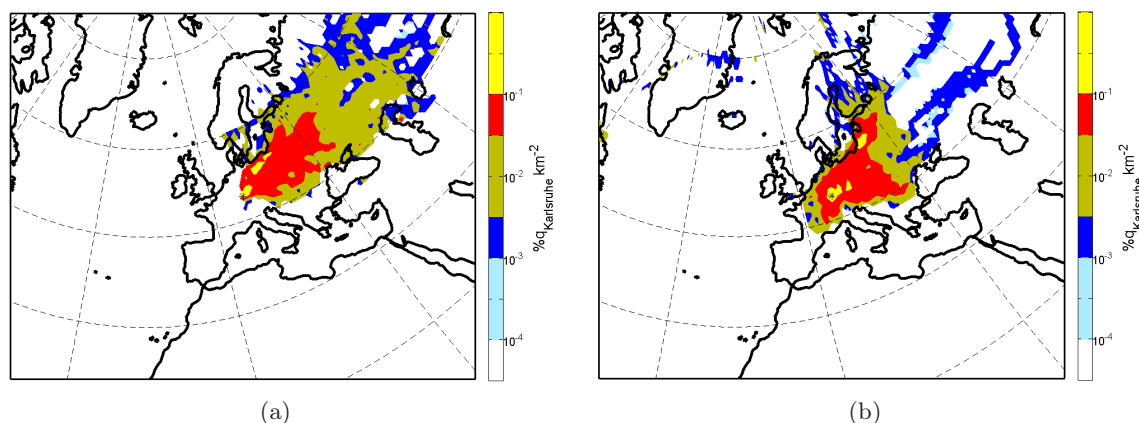


Abbildung 39: Feuchtigkeitsquellregionen bei Bodentemperaturen unter dem Gefrierpunkt identifiziert mit der Quellregionsanalyse aus Abschnitt 3.2. Eine Umkehr der zonalen Zirkulation durch blockierende Hochdruckgebiete im Osten führte zu winterlichen Kälteeinbrüchen in Karlsruhe. Die identifizierten Feuchtigkeitsquellregionen erstreckten sich während der Kälteeinbrüche weit nach Russland hinein. **(a)** Trajektorien mit hoher Sensitivität der modellierten Isotopie auf Feuchtigkeitszunahme unter -8 °C (FZNT-Trajektorien nach Abbildung 40). Die identifizierte Feuchtigkeitsaufnahme beträgt 48 %. **(b)** Trajektorien mit hoher Sensitivität der modellierten Isotopie auf Feuchtigkeitszunahme zwischen -8 und 0 °C (FZHT-Trajektorien nach Abbildung 40). Die identifizierte Feuchtigkeitsaufnahme beträgt 44 %.

Sublimation daher erhalten. Geringfügige kinetische Fraktionierung während intensiver Sublimation von Schnee kann möglicherweise dennoch zur Anreicherung schwerer Isotopologe in der obersten Schneeschicht führen.

2. Leichtes Anschmelzen der oberen Schneeschicht kann zu einer Flüssigphase in der Schneedecke führen. Im Vergleich zur Sublimation kann fraktionierende Verdunstung aus der Flüssigphase und anschließende Rekristallisation des Schmelzwassers eine stärkere Anreicherung schwerer Isotopologe in der Schneedecke bewirken.
3. Resublimation von Luftfeuchtigkeit auf der gefrorenen Oberfläche ist von Fraktionierung zwischen Eisphase und Wasserdampf begleitet.

Proben aus der Schneedecke sind durch Probennahme, Diffusion in der Schneedecke und geringen Signalamplituden auf kurzen Zeitskalen eher zur Untersuchung integrierter Variationen über längere Zeiträume geeignet. Die Zuordnung von Isotopieänderungen im Schnee zu einem Prozesses oder bestimmten atmosphärischen Bedingungen ist aber schwierig. Beschreibungen der Schnee-Atmosphären-Wechselwirkung sind daher unsicher und reichen von fraktionierungsfreier Sublimation [Dansgaard 1964] bis zu systematischer Fraktionierung bei der Schneeverdunstung [Lechler und Niemi 2011].

Die Einzelfallstudie [Noone et al. 2013] untersucht lokale Isotopievariationen des Wasserdampfs infolge eines Schneesturms und budgetiert fraktionierende Schneeverdunstung und fraktionierungsfreie Schneesublimation. Für kleine Änderungen der Schneemasse durch Verdunstung kann sich die spezifische Luftfeuchtigkeit bereits sehr stark ändern. Daher ist die Wasserdampfisotopie im Gegensatz zu Schneeproben sensitiv auf schnelle Variationen zum Beispiel im Tagesgang. Noone et al. [2013] ordnen 9-30 % des Feuchtigkeitsintrags fraktionierender Schneeverdunstung zu, 67-90 % der fraktionierungsfreien Sublimation.

Beim Auftreten winterlichen HFz- HFa-, NEz- und NEa-Wetterlagen³³ kam es durch

blockierende subpolare Hochdruckgebiete zur Umkehr der zonalen Zirkulation (Abbildung 39). Der Einfluss kontinentaler Luftmassen weit aus dem Osten bewirkte in Karlsruhe winterliche Kälteeinbrüche mit langanhaltend niedrigen Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts, starke großflächige Schneefälle, niedrige spezifische Luftfeuchtigkeit und niedrige Isotopologenverhältnisse (Abbildung 17).

Qualitativ gelingt es dem Modell gut, entsprechende Variationen der Isotopologenverhältnisse zu reproduzieren. In den Absolutwerten sind die modellierten Isotopologenverhältnisse aber sensitiv auf die Beschreibung von Feuchtigkeitseintrag bei Bodentemperaturen unter 0°C. Wie in [Noone et al. 2013] zusammengefasst sind zwei isotopische Grenzfälle der Verdunstung möglich:

Grenzfall 1: Trotz Bodentemperaturen unter dem Gefrierpunkt findet Verdunstung über die Bildung einer Flüssigphase statt. Bei der Verdunstung aus der Flüssigphase werden Wasserisotope fraktioniert. Wasserdampf aus Verdunstung hat daher ein niedrigeres Isotopologenverhältnis als der Schnee und es gilt:

$$\begin{aligned} R_{D,Evaporation} &= \alpha_D(T_{0m,eff})^{-1} \cdot R_{D,Niederschlag} \\ &\text{bzw.} \\ R_{18,Evaporation} &= \alpha_{18}(T_{0m,eff})^{-1} \cdot R_{18,Niederschlag} \end{aligned} \quad (44)$$

$R_{D,Niederschlag}$, $R_{18,Niederschlag}$: Isotopologenverhältnisse des Schnees

Grenzfall 2: Sublimation findet ohne Isotopologenfraktionierung statt. In diesem Fall gilt:

$$\begin{aligned} R_{D,Evaporation} &= R_{D,Sublimation} = R_{D,Niederschlag} \\ &\text{bzw.} \\ R_{18,Evaporation} &= R_{18,Sublimation} = R_{18,Niederschlag} \end{aligned} \quad (45)$$

Für den Modell-Referenzlauf in Abschnitt 3.4.3 wurde fraktionierende Verdunstung von Schnee durch Ausbildung einer Flüssigphase nach Grenzfall 1 angenommen. Abbildung 40a zeigt die Häufigkeitsverteilung der Sensitivität der modellierten Isotopologenverhältnisse auf die Annahme des Grenzfalles 2. Für eine große Anzahl winterlicher Trajektorien zeigt die modellierte Isotopie eine hohe Sensitivität auf die Beschreibung der Verdunstung bei Bodentemperaturen unter dem Gefrierpunkt. Daher wird das Modell nun genutzt, um die Art der Verdunstung im winterlichen Feuchtigkeitsquellgebiet zu bestimmen.

Datenselektion Für einen Vergleich von modellierter und gemessener Isotopie, werden nur aussagekräftige Modell-Mess-Vergleichspunkte verwendet, die zu Trajektorien gehören, deren kombinierte Sensitivität³⁴ auf die Beschreibung der Verdunstung unter dem Gefrierpunkt über 20‰ liegt. Wie in dem Referenzlauf (Abschnitt 3.4.3) wird Pflanzentranspiration nur bei Bodentemperaturen über dem Gefrierpunkt berücksichtigt. Um die Unsicherheit durch die Beschreibung von Pflanzentranspiration gering zu halten, werden hier nur Trajektorien mit Sensitivität des modellierten δD auf FT=0 bis 1 unter 5‰ berücksichtigt. Wegen des geringen winterlichen Tagesgangs (Abschnitt 3.3.3) werden sowohl

³³Hoch Fennoskandinavien (antizyklonal), Nordostlage(zyklonal/antizyklonal) nach Paul Hess und Helmut Brezowsky.

³⁴Kombinierte Sensitivität von δD und $\delta^{18}O$: $S_{kombiniert} = 0,5 \cdot S_{\delta D} + 0,5 \cdot 8 \cdot S_{\delta^{18}O}$.

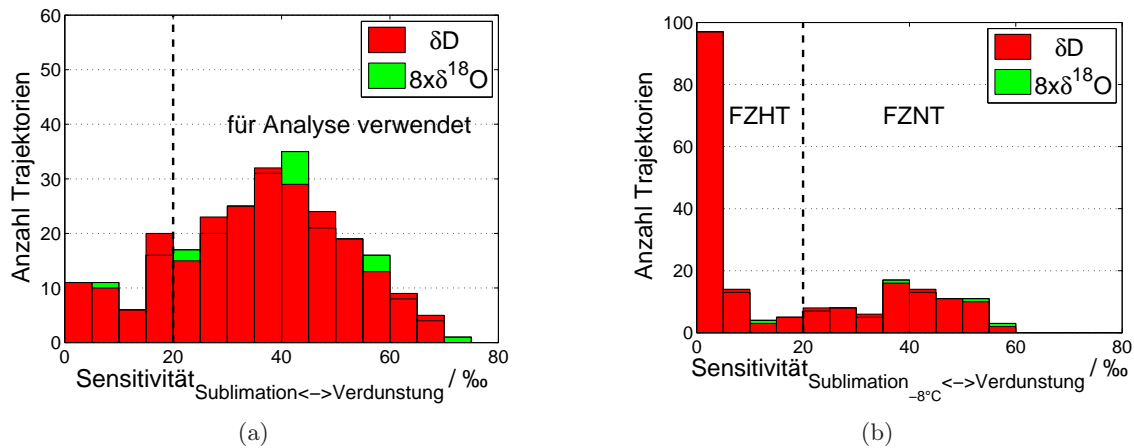


Abbildung 40: Häufigkeitsverteilung der Sensitivität der modellierten Isotopie auf die Annahme fraktionierungsfreier Sublimation von Schnee gegenüber fraktionierender Schneeverdunstung.

(a) Häufigkeitsverteilung der Sensitivität auf die zwei Verdunstungsszenarien bei Bodentemperaturen unter 0°C . Gezeigt sind Trajektorien deren Sensitivität auf die Formulierung der Verdunstung im δD größer als 1‰ ist und deren Sensitivität auf Änderung von $\text{FT}=0$ bis 1 im δD unter 5‰ liegt. Für die Analyse werden nur Trajektorien mit kombinierter Sensitivität³⁴ größer als 20‰ verwendet. (b) Unterscheidung der Trajektorien in FZHT und FZNT. Die zur Analyse selektierten Trajektorien werden in (b) weiter unterschieden. Dazu ist die Sensitivität auf die zwei Verdunstungsszenarien nur unter -8°C Bodentemperatur gezeigt. Zwischen -8 und 0°C wird in (b) Feuchtigkeitseintrag als fraktionierende Verdunstung von Schnee beschrieben. Die modellierte Isotopie von Trajektorien im FZNT-Bereich ist besonders sensitiv auf die Formulierung der Schneeverdunstung unter -8°C und spiegelt (F)euchtigkeits(z)unahme bei besonders (n)iedrigen (T)emperaturen wider. Die modellierte Isotopie von Trajektorien im FZHT-Bereich ((F)euchtigkeits(z)unahme bei (h)öheren (T)emperaturen, die näher unter dem Gefrierpunkt liegen) hat eine kombinierte Sensitivität unter 20‰ auf die zwei Verdunstungsszenarien unter -8°C Bodentemperatur, aber eine kombinierte Sensitivität über 20‰ auf die zwei Verdunstungsszenarien unter 0°C .

Modell-Mess-Vergleichspunkte am Tag als auch Vergleichspunkte in der Nacht verwendet.

Übrig bleiben nach der Selektion 156 Modell-Mess-Vergleichspunkte von 36 unterschiedlichen Tagen. Zu diesen Punkten gehören Rücktrajektorien mit einer mittleren Herkunft³⁵ bei $26,9 \pm 10,5^{\circ}$ östlicher Länge und Bodentemperaturen von $-9,0 \pm 6,2^{\circ}\text{C}$. Während des Transports Richtung Westen stieg die Bodentemperatur um $5,5 \pm 4,4^{\circ}\text{C}$ und die spezifische Luftfeuchtigkeit um $63 \pm 58\%$ an. Während $96 \pm 4\%$ der Zeit befanden sich diese Trajektorien über schneebedeckter Oberfläche³⁶. Feuchtigkeitseintrag trotz Bodentemperaturen unter dem Gefrierpunkt entspricht daher vermutlich der Verdunstung oder Sublimation von Schnee. Abbildung 39 illustriert die identifizierte Feuchtigkeitserhöhung bei Bodentemperaturen unter dem Gefrierpunkt entlang der selektierten Trajektorien.

Vergleich von Messung und Modell Abbildung 41 zeigt den Vergleich von Modell und Messung bei winterlichen Kälteeinbrüchen. Der Farbcode unterscheidet die selektierten Mess-Modell-Vergleichspunkte weiter in Luftmassen mit Feuchtigkeitserhöhung bei beson-

³⁵Mittlere Parameterwerte und mittlere Parameteränderungen entlang der Trajektorien wurden als Median berechnet. \pm gibt den halben Interquartilsabstand.

³⁶GDAS-Schneehöhe an einem der benachbarten Gitterpunkte ($1 \times 1^{\circ}$) größer als 0

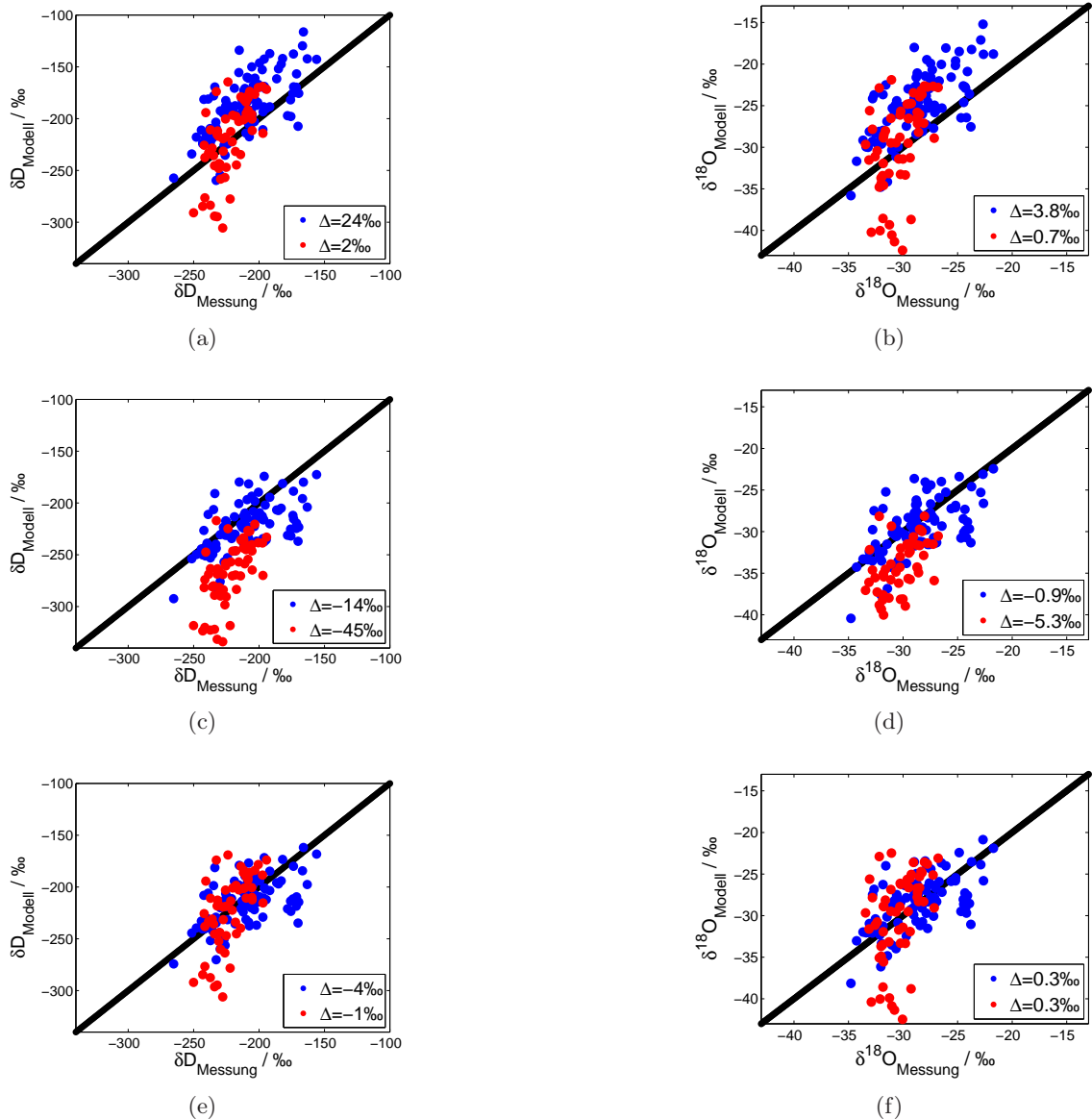


Abbildung 41: Vergleich gemessener und modellierter Isotopologenverhältnisse während winterliche Kälteperioden für unterschiedliche Beschreibungen der Schneeverdunstung. Δ zeigt die mittlere Differenz selektierter Modell-Mess-Vergleichspunkte.

rote Punkte (FZNT): Luftmassen, deren modelliertes Isotopologenverhältnis hohe Sensitivität auf die Beschreibung der Feuchtigkeitszunahme unter $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt.

blaue Punkte (FZHT): Luftmassen, deren modelliertes Isotopologenverhältnis höchste Sensitivität auf die Beschreibung von Feuchtigkeitszunahme zwischen -8 und $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt.

(a) und (b): Annahme fraktionierungsfreier Schneesublimation bei Bodentemperatur unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.
(c) und (d): Annahme fraktionierender Schneeverdunstung über eine Flüssigphase bei Bodentemperatur unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(e) und (f): Annahme von Sublimation nur bei Bodentemperatur unter $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Annahme fraktionierender Schneeverdunstung bei Bodentemperatur zwischen -5 und $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

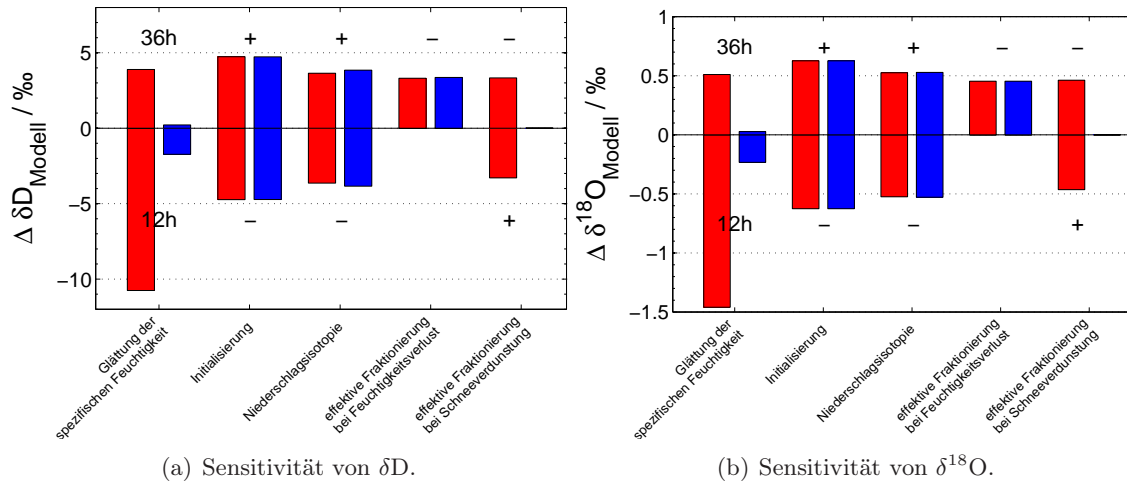


Abbildung 42: Sensitivität der modellierten Isotopie auf Modellannahmen (vgl. dazu Ausführungen in Abschnitt 3.5.2).

blau: Sensitivität der modellierten FZHT-Mittelwerte in den Abbildungen 41 a und b.

rot: Sensitivität der modellierten FZNT-Mittelwerte in den Abbildungen 41 c und d.

Varierte Annahmen:

- (1) Änderung der Glättungszeit der spezifischen Luftfeuchtigkeit entlang der Trajektorien auf 12/36 Stunden.
- (2) Änderung der Isotopie bei der Modellinitialisierung um $\pm 10\text{‰}$ / $\pm \frac{10}{8}\text{‰}$ im δD / $\delta^{18}O$.
- (3) Änderung der Isotopie von Niederschlag um $\pm 5\text{‰}$ / $\pm \frac{5}{8}\text{‰}$ im δD / $\delta^{18}O$.
- (4) Reduktion der effektiven Fraktionierung bei Feuchtigkeitsverlust: $\alpha_{\text{effektiv}} - 1 = 0,9 \cdot (\alpha - 1)$.
- (5) Labormessungen von Ekaykin et al. [2009] deuten auf simultan ablaufende Sublimations- und Resublimationsprozesse an der Schneeoberfläche hin. Dies könnte die effektive Fraktionierung zwischen Wasserdampf und Schnee verändern. Gezeigt ist die Sensitivität auf Änderung der effektiven Fraktionierung bei der Verdunstung von Schnee auf: $\alpha_{\text{effektiv}} - 1 = x \cdot (\alpha - 1)$, $x=0,9$ bzw. $1,1$.

ders niedrigen Temperaturen³⁷ (FZNT, rot) und Luftmassen bei denen die Feuchtigkeitszunahme bei höheren Temperaturen näher unter dem Gefrierpunkt stattfand (FZHT, blau). Die FZNT-Gruppe besteht aus 58 Modell-Mess-Vergleichspunkten von 11 Tagen, die FZHT-Gruppe besteht aus 98 Punkten, die über 29 Tage verteilt sind.

Die Annahme fraktionierungsfreier Schneesublimation (Abbildungen 41a und b) führt zu einer guten Reproduktion der Isotopie von FZNT-Trajektorien (rot). Für diese Trajektorien beträgt die Abweichung zwischen Modell und Messung lediglich $2 \pm 4\text{‰}$ / $0,7 \pm 0,6\text{‰}$ im δD / $\delta^{18}O$ ³⁸. Die modellierte Isotopie von FZHT-Trajektorien (blau) liegt im Mittel mit $24 \pm 2\text{‰}$ / $3,8 \pm 0,3\text{‰}$ im δD / $\delta^{18}O$ signifikant über der Messung.

Abbildung 42 (blau) zeigt die Sensitivität der modellierten Isotopie von FZHT-Trajektorien auf verschiedene Modellannahmen und Randbedingungen³⁹. Durch Variation der Randbedingungen im plausiblen Wertebereich lässt sich die mittlere Differenz zwischen Modell und

³⁷FZNT: Die kombinierte Sensitivität des Modells auf die Annahmen fraktionierender Verdunstung bei Bodentemperaturen unter -8°C gegenüber fraktionierungsfreier Sublimation bei Bodentemperaturen unter -8°C ist größer als 20‰ .

FZHT: Die Isotopie der übrigen selektierten Trajektorien hat eine niedrigere kombinierte Sensitivität als 20‰ auf die zwei Verdunstungsszenarien bei Bodentemperaturen unter -8°C , aber eine größere Sensitivität als 20‰ auf die zwei Verdunstungsszenarien bei Bodentemperaturen unter 0°C (Abbildung 40b).

Die Parameter -8°C und 20‰ zur Bildung der zwei Gruppen wurden willkürlich gewählt und dienen in erster Linie Illustrationszwecken.

³⁸ \pm gibt die statistische Unsicherheit der Mittelwerte (σ/\sqrt{N}).

³⁹Eine Diskussion der Randbedingungen findet sich in Abschnitt 3.5.2.

Messung für die FZHT-Gruppe um maximal 10 ‰ / 1,4 ‰ im $\delta D / \delta^{18}O$ reduzieren. Bei Annahme fraktionierungsfreier Schneesublimation ist das Modell daher nicht in der Lage, die Beobachtungen für FZHT-Rücktrajektorien zu reproduzieren. Dies impliziert auch bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt regelmäßig stattfindende fraktionierende Verdunstung über die Bildung einer Flüssigphase.

Wird fraktionierende Verdunstung von Schnee über die Bildung einer Flüssigphase angenommen, sinkt die modellierte Isotopie für die gesamten Messungen (Abbildungen 41c und d). Die Isotopologenverhältnisse der FZHT-Trajektorien lassen sich nun auf mittlere -14 ± 2 ‰ / $-0,9 \pm 0,3$ ‰ im $\delta D / \delta^{18}O$ reproduzieren. Die modellierte Isotopie von FZNT-Trajektorien (rot) liegt nun im $\delta D / \delta^{18}O$ um mittlere -45 ± 3 ‰ / $-5,3 \pm 0,6$ ‰ unter der Messung. Die mittlere Differenz der Modell-Mess-Vergleichspunkte von FZNT-Trajektorien lässt sich bei Variation von Randbedingungen um lediglich 19 ‰ / 2,6 ‰ im $\delta D / \delta^{18}O$ reduzieren. FZNT-Beobachtungen lassen sich daher ohne Annahme der fraktionierungsfreien Schneesublimation nicht reproduzieren.

Dies impliziert zwei Temperatur-Regimes mit unterschiedlicher Form der Schneesublimation. Die Isotopie des kälteren Regimes lässt sich unter Annahme fraktionierungsfreier Sublimation modellieren. Die Isotopie des Regimes mit wärmeren Temperaturen näher unter dem Gefrierpunkt impliziert die Bildung einer Flüssigphase und fraktionierende Verdunstung.

Im Modell werden nun die zwei Verdunstungsregimes unabhängig voneinander beschrieben. Dafür wird eine maximale Bodentemperatur $T_{\text{Sub,max}}$ für fraktionierungsfreie Schneesublimation definiert. Bei Bodentemperaturen⁴⁰ unter $T_{\text{Sub,max}}$ wird im Modell nun fraktionierungsfreie Sublimation angenommen. Bei Bodentemperaturen zwischen $T_{\text{Sub,max}}$ und 0°C wird Feuchtigkeitseintrag als fraktionierende Schneesublimation beschrieben. In Abbildung 43a ist die mittlere kombinierte Differenz von δD und $\delta^{18}O$ zwischen Modell und Messung für unterschiedliche $T_{\text{Sub,max}}$ gezeigt⁴¹. Bei der optimalen $T_{\text{Sub,max}} = -5,0^\circ\text{C}$ ist diese Differenz minimal. Die Abbildungen 41 e und f zeigen den Vergleich von Modell und Messung für $T_{\text{Sub,max}} = -5^\circ\text{C}$. Die mittlere Differenz zwischen modellierter und gemessener Isotopie sinkt für diese optimale $T_{\text{Sub,max}}$ in beiden Gruppen (FZHT (blau) bzw. FZNT(rot)) auf $-4(+0,3)$ bzw. $-1(+0,3)$ ‰ im $\delta D(\delta^{18}O)$.

Abbildung 43b zeigt die Sensitivität der optimalen $T_{\text{Sub,max}}$ für minimale Abweichung zwischen Modell und Messung auf verschiedene Modellannahmen. Für maximal ungünstig kombinierte isotopie-senkende Annahmen kann die optimale $T_{\text{Sub,max}}$ auf $-2,4^\circ\text{C}$ steigen. Da die Sensitivität der mittleren Differenz zwischen Modell und Messung auf die Beschreibung der Schneesublimation mit höherer $T_{\text{Sub,max}}$ steigt, ist der kombinierte Effekt isotopie-senkender Annahmen niedriger als die Summe der einzelnen Sensitivitäten. Für eine maximal ungünstige Kombination der Annahmen mit isotopie-steigerndem Effekt lassen sich die Messungen der FZHT-Trajektorien nicht mehr reproduzieren. Diese Annahme ist zur Abschätzung einer minimal möglichen optimalen $T_{\text{Sub,max}}$ daher zu konservativ. Wird zum Beispiel eine systematische Abweichung der Niederschlagsisotopie zu GNIP-Mittelwerten in der ungünstigsten Kombination vernachlässigt, lassen sich FZHT-Werte gerade reproduzieren und eine minimal mögliche optimale $T_{\text{Sub,max}}$ von $-9,2^\circ\text{C}$ bestimmen.

Die Kombination aus Messung und Modell deutet damit auf gering fraktionierende Sublimation bei GDAS-Bodentemperaturen unterhalb von $T_{\text{Sub,max}} \approx -5^\circ\text{C}$ ($-9,2$ bis $-2,4^\circ\text{C}$)

⁴⁰Als Bodentemperatur wird die mit der Verdunstungsrate gewichtete GDAS-Bodentemperatur $T_{\text{0m,eff}}$ verwendet (Abschnitt 3.4.2).

⁴¹Datenbasis sind die gesamten FZHT- und FZNT-Vergleichspunkte in Abbildung 41.

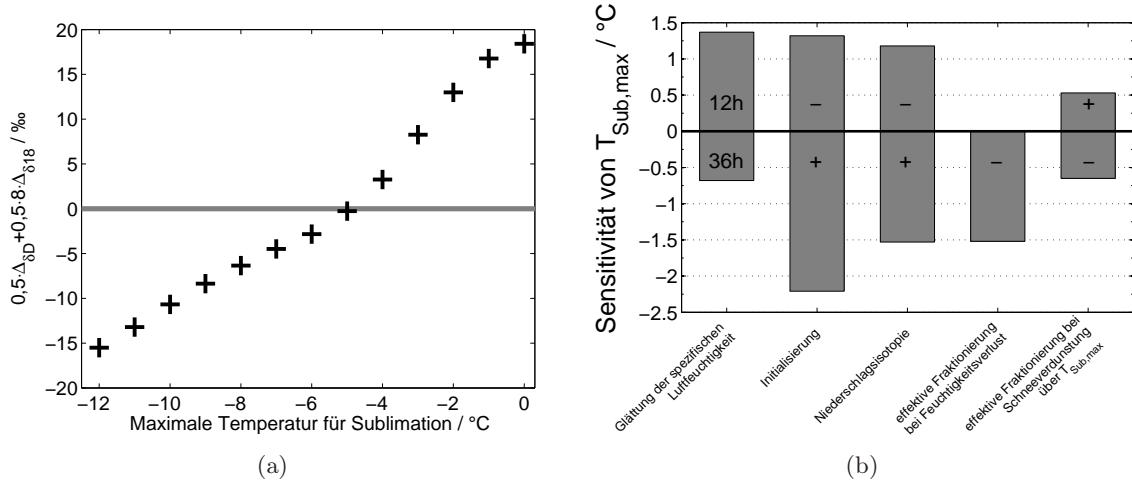


Abbildung 43: Bestimmung der maximalen GDAS-Bodentemperatur für Sublimation $T_{Sub,max}$. (a) Mittlere Differenz der selektierten Modell-Mess-Vergleichspunkte unter Annahme verschiedener $T_{Sub,max}$. Gezeigt ist die kombinierte Differenz von δD und $\delta^{18}O$:

$\Delta_{\text{kombiniert}} = 0,5 \cdot \Delta_{\delta D} + 0,5 \cdot 8 \cdot \Delta_{\delta^{18}O}$. (b) Abhängigkeit der optimalen $T_{Sub,max}$ für minimale Differenz zwischen Modell und Messung von Modellannahmen:

- (1) Änderung der Glättungszeit der spezifischen Luftfeuchtigkeit entlang der Trajektorien auf 12/36 Stunden.
- (2) Änderung der Isotopie bei der Modellinitialisierung um $\pm 10 \text{‰}$ / $\pm \frac{10}{8} \text{‰}$ im δD / $\delta^{18}O$.
- (3) Änderung der Isotopie von Niederschlag um $\pm 5 \text{‰}$ / $\pm \frac{5}{8} \text{‰}$ im δD / $\delta^{18}O$.
- (4) Reduktion der effektiven Fraktionierung bei Feuchtigkeitsverlust: $\alpha_{\text{effektiv}} - 1 = 0,9 \cdot (\alpha - 1)$.
- (5) Labormessungen von Ekaykin et al. [2009] deuten auf simultan ablaufende Sublimations- und Resublimationsprozesse an der Schneeoberfläche hin. Dies könnte die effektive Fraktionierung zwischen Wasserdampf und Schnee verändern. Gezeigt ist die Sensitivität auf Änderung der effektiven Fraktionierung bei der Verdunstung von Schnee auf: $\alpha_{\text{effektiv}} - 1 = x \cdot (\alpha - 1)$, $x=0,9$ bzw. $1,1$. Bei maximal positiver Kombination der Modellannahmen kann die optimale $T_{Sub,max}$ auf $-2,4 \text{°C}$, steigen. Für maximal negative Kombination der Effekte beträgt die optimale $T_{Sub,max}$ $-9,2 \text{°C}$.

hin. Dies stimmt mit der Annahme fraktionierungsfreier Schneesublimation von Dansgaard [1964] überein und impliziert relativ geringe Anreicherung schwerer Wasserisotopologe in der Schneedecke unterhalb von $T_{Sub,max}$. Die Grenzwertannahme der 'vollständig fraktionierungsfreien Sublimation' kann aber auch mit diesem Verfahren nicht widerlegt oder bestätigt werden. Labormessungen von Ekaykin et al. [2009] implizieren zum Beispiel post-depositionale Isotopologeneffekte in der Schneedecke noch unter -35°C .

Für GDAS-Bodentemperaturen zwischen $T_{Sub,max}$ und 0°C impliziert der Vergleich von Messung und Modell systematische Isotopologenfraktionierung und Verdunstung aus einem Flüssigkeitsfilm. Die GDAS-Bodentemperaturen (T_{0m}) wurden zur Modellierung mit der GDAS-Verdunstungsrate innerhalb von 24 Stunden gewichtet ($T_{0m,eff}$), um Unsicherheit durch zeitlich fehlerhafte Zuordnung von Feuchtigkeitsanstieg und Bodentemperatur bei der Verdunstung zu reduzieren (Abschnitt 3.4.2). $T_{Sub,max}$ bezieht sich daher bereits auf die erhöhten Bodentemperaturen am Tage. Wird die ungewichtete GDAS-Bodentemperatur T_{0m} verwendet, sinkt die optimale $T_{Sub,max}$ für minimale Differenz zwischen Modell und Messung um $2,0 \text{°C}$. Die verwendeten GDAS-Bodentemperaturen stehen mit einer Auflösung von $1 \times 1 \text{°}$ zur Verfügung. Sie entsprechen daher großskaligen Mittelwerten der Bodentemperatur, die aber lokal z.B. an sonnenschein-exponierten Stellen höher liegen können. Möglicherweise bezeichnet $T_{Sub,max}$ daher die GDAS-Bodentemperatur, bei der die Schneedecke lokal anzuschmelzen beginnt und Verdunstung im Vergleich zur Sublimation überwiegt.

Der Befund systematischer Isotopologenfraktionierung bei der Verdunstung von Schnee bei GDAS-Bodentemperaturen zwischen $T_{\text{Sub,max}}$ und 0°C impliziert im Umkehrschluss eine Anreicherung schwerer Isotopologe innerhalb der Schneedecke. Die Folgerung der Anreicherung schwerer Isotopologe in der Schneedecke ordnet sich ein in Analysen von Schneeproben [Moser und Stichler 1974; Stichler et al. 2001; Gurney und Lawrence 2004; Sinclair und Marshall 2008; Sokratov und Golubev 2009], die aber wegen unterschiedlicher Untersuchungsgebiete nur bedingt mit den Ergebnissen aus Karlsruhe vergleichbar sind.

Im Vergleich zur Untersuchung von Isotopologenverhältnissen in Schnee ermöglicht der beschriebene Ansatz eine detailliertere Berücksichtigung meteorologischer Bedingungen in der Historie der untersuchten Luftmassen und die Identifikation zweier Verdunstungsregimes in Abhängigkeit von der Bodentemperatur. Die Verdunstung beider Regimes ist durch unterschiedliche Isotopie gekennzeichnet. Sublimation bei Bodentemperaturen unter $T_{\text{Sub,max}}$ findet mit geringer Fraktionierung statt. Verdunstung bei Temperaturen über $T_{\text{Sub,max}}$ kann durch starke Isotopologenfraktionierung das Isotopologenverhältnis der Schneedecke verschieben.

Die Beschreibung des Effekts ist von Interesse für verschiedene Forschungsbereiche. Beispielsweise können saisonale Ablationsperioden in Grönland oder Antarktika eine Asymmetrie des isotopischen Jahresgangs erzeugen und systematisch die Isotopie von Eisarchiven verschieben. Eine Berücksichtigung der Ablation in Gebirgsregionen kann die Genauigkeit von Isotopologenproxies in der Hydrologie und Paläoaltimetrie erhöhen.

3.7. Zusammenfassung der Beobachtungen in Karlsruhe

Die 18-monatige Messreihe von δD und $\delta^{18}\text{O}$ des Wasserdampfs in Karlsruhe zeigt deutliche tageszeitabhängige, wetterbedingte und saisonale Variationen.

Der Tagesgang war vor allem in den Sommermonaten ausgeprägt und wurde durch eine lokale Feuchtigkeitsquelle in Bodennähe verursacht. Stark erhöhtes $\delta^{18}\text{O}$ von Wasserdampf in der Nacht lässt sich durch tageszeitabhängige Akkumulation schwerer Isotopologe in Pflanzenblättern erklären.

Wetterfronten über Karlsruhe stehen in signifikantem Zusammenhang mit niedrigen Isotopologenverhältnissen in Wasserdampf und Werten im Super-Rayleigh Bereich. Der Vergleich von δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen ermöglichte die Identifikation von Isotopenaustausch zwischen fallendem Niederschlag und Wasserdampf als Hauptursache für diese Variationen.

Um ein qualitatives Verständnis der Saisonalität der Isotopologenverhältnisse von Wasserdampf in Karlsruhe zu erlangen, wurde ein trajektorien-basiertes Isotopologen-Modell entwickelt. Ausregnung aus Luftmassen in Verbindung mit Feuchtigkeitseintrag durch kontinentale Evapotranspiration wurde als Hauptursache für die Saisonalität identifiziert. Eine Saisonalität der Isotopologenverhältnisse von Bodenfeuchtigkeit verstärkt die Saisonalität der Isotopologenverhältnisse des Wasserdampfs.

Pflanzentranspiration erhöht δD und $\delta^{18}\text{O}$ von Wasserdampf in Karlsruhe. Die Sensitivität der modellierten Isotopologenverhältnisse auf den Anteil (FT) der Pflanzentranspiration an der kontinentalen Evapotranspiration wurde genutzt, um ein mittleres saisonales FT von Westeuropa zu bestimmen. Für Frühjahr/Sommer/Herbst liegt es zwischen 0,49-0,81 / 0,52-0,86 / 0,61-0,89. Die Unsicherheit der neuen Methodik zur Bestimmung des Verhältnisses FT bewegt sich im Bereich der Unsicherheit publizierter Werte. Schnell vorschreitende Isotopologenforschung hat das Potential durch besser bestimmte Randdaten die Modellierung zu verbessern und damit die Genauigkeit des vorgestellten Verfahrens zur Bestimmung von FT deutlich zu erhöhen.

Winterliche Kälteeinbrüche bewirkten in Karlsruhe starke Variationen der Isotopologenverhältnisse von Wasserdampf. Sie werden von dem Isotopologen-Modell reproduziert und sind Folge einer Umkehr der zonalen Zirkulation und niedriger kontinentaler Isotopologenverhältnisse. Der Vergleich von Messung und Modell ermöglichte die Identifikation zweier Verdunstungsregimes bei GDAS-Bodentemperaturen unter dem Gefrierpunkt. Ein kaltes Regime ging einher mit geringer Isotopologenfraktionierung, die auf Sublimation hindeutet. Ein wärmeres Regime näher unter dem Gefrierpunkt war gekennzeichnet von starker Isotopologenfraktionierung, welche Verdunstung aus einer Flüssigphase impliziert.

4. Charakterisierung des ISOWAT I-Spektrometers zur flugzeuggestützten Messung von $\delta D(H_2O)$

Bereits 1936 wurden mittels Dichtemessungen Analysen von $H_2^{16}O$, HDO und $H_2^{18}O$ in Regenwasser durchgeführt [Riesenfeld und Chang 1936] und seit 1961 untersucht das Global Network of Isotopes in Precipitation der IAEA δD und $\delta^{18}O$ in global verteilten Niederschlägen mit der Isotopen-Massenspektrometrie. Auch Messungen atmosphärischen Wasserdampfs mittels kryogener Probensammlung und nachfolgender Labormessung wurden bereits vor einigen Dekaden realisiert [Taylor 1968].

Mit Fortschritten in der Laserabsorptionstechnik (vgl. z.B. Review in [Werle 1998]) wurden zeitlich höher aufgelöste in-situ Messungen von δD in atmosphärischem Wasserdampf möglich. Webster und Heymsfield [2003] veröffentlichten erste in-situ Messungen von δD der UT/LS (obere Troposphäre und untere Stratosphäre von Upper Troposphere / Lower Stratosphere). Wegen der geringen Konzentrationen von HDO in der UT/LS von wenigen hundert ppt sind in-situ Messungen in der UT/LS sehr anspruchsvoll, so dass bis heute nur ein äußerst kleiner in-situ Datensatz existiert [Webster und Heymsfield 2003; Hanisco et al. 2007; Sayres et al. 2010].

Vor diesem Hintergrund entwickelten Dyroff et al. [2010] ISOWAT I, ein kompaktes und vollständig automatisiertes durchstimmbares Diodenlaser-Absorptions-Spektrometer (TDLAS: Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer) zur flugzeuggestützte Messungen von $H_2^{16}O$, HDO und $H_2^{18}O$.⁴² Es misst Rotations-Schwingungsübergänge der Isotopologe bei einer Wellenlänge um $2,66 \mu m$ und nutzt Wellenlängen-Modulations-Spektroskopie (WMS) für ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis [Werle et al. 2004]. Eine Ausführliche Beschreibung der technischen Umsetzung findet sich in [Dyroff et al. 2010]. In Abschnitt 4.2.2 wird ein kurzer Überblick zur technischen Realisierung gegeben. Abschnitt 4.2.1 beschreibt Charakteristika des von ISOWAT I untersuchten Spektralbereichs und die WMS. Seit 2010 wird ISOWAT I regelmäßig im Rahmen des Projekts CARIBIC [Brenninkmeijer et al. 2007] auf einem Passagierflugzeug installiert und misst δD auf bis zu vier Langstreckenflügen pro Monat.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde

1. ein robustes Isotopie-Kalibrationsverfahren für den Labor- und Feldeinsatz entwickelt (Abschnitt 4.1). Es ist Grundlage für die Charakterisierung von ISOWAT I.
2. die Absolutkalibration des ISOWAT I-Prototypen durchgeführt (Abschnitt 4.2).
3. das nichtlineare Verhalten des Instrumentes in Abhängigkeit von der gemessenen Feuchtigkeit charakterisiert (Abschnitt 4.2).
4. eine Routine zur Reduktion von optischen Interferenzen in der Postprozessierung entwickelt. Die Routine erhöht die Messgenauigkeit des Instruments um einen Faktor 2 und ermöglicht Messungen bei niedrigerer Feuchtigkeit (Appendix A).
5. die Messgenauigkeit des ISOWAT I-Spektrometers charakterisiert. In der Postprozessierung wird sie für jede Messung automatisiert bestimmt. Dies erlaubt eine objektive Qualitätsfilterung der Messungen und ist Voraussetzung für die Interpretation des CARIBIC-Datensatzes (Abschnitt 4.2).

⁴²Im Prinzip erlaubt die Messung der drei Isotopologe die Untersuchung von δD und $\delta^{18}O$. Da die natürliche Variabilität von δD etwa 8 mal größer ist als die von $\delta^{18}O$, sich die Messunsicherheit aber nur um einen Faktor von etwa 2 unterscheidet, wird hier nur δD zur wissenschaftlichen Analyse genutzt.

Im Rahmen des Projekts CARIBIC ist so ein einzigartiger in-situ Datensatz von δD der oberen Troposphäre entstanden. Er enthält Messungen bis hinab zu Feuchtigkeiten von 40 ppm bei einer Gesamtunsicherheit von δD unter 80‰ und gibt neue Einblicke in den Transport von Wasser in die obere Troposphäre. Eine Interpretation des Datensatzes findet sich in Abschnitt 5.

Basierend auf den Erfahrungen mit ISOWAT I wurde der verbesserte Prototyp ISOWAT II entwickelt. Abschnitt 4.3 gibt einen kurzen Überblick über die konzeptionelle Weiterentwicklung⁴³ und den erfolgreichen Einsatz von ISOWAT II in der Satelliten-Validierungskampagne MUSICA 2013⁴⁴.

4.1. Kalibration

In der Wellenlängen-Modulations-Spektroskopie sind gemessene Absorptionsstrukturen in vielfältiger Weise von Lasercharakteristika und den gewählten Modulationsparametern (Modulationsfrequenz, Filtertypen) abhängig. Daher lässt sich nicht direkt von Absorptionssignalen auf Konzentrationen schließen. Grundlage einer genauen HDO/H₂¹⁶O-Messung in Wasserdampf ist daher eine exakte Kalibration mittels Wasserdampf-Standards. Ein Wasserdampf-Standard lässt sich durch Befeuchtung von Trockenluft mit Wasser definierter Isotopie generieren. Die Befeuchtung kann dabei in einem fraktionierungsfreien oder in einem fraktionierenden Verfahren erfolgen. Beide Verfahren werden im Folgenden kurz skizziert. Da in der Praxis beide Verfahren Einschränkungen unterliegen, wurde ein neues bubbler-basiertes⁴⁵ Kalibrationsverfahren entwickelt, das unter Feldbedingungen eine zügige und verlässliche Kalibration von 10 bis 30.000 ppm bei einer absoluten δD -Unsicherheit <1,5‰ ermöglicht .

4.1.1. Fraktionierungsfreie Verfahren

Eine fraktionierungsfreie Befeuchtung von Trockenluft (Abbildung 44a) lässt sich durch vollständige Verdunstung von Wasser realisieren. Zur kontinuierlichen Injektion von Flüssigstandard in einen Trockenluftstrom lassen sich präzise Mikroliter-Pumpen [Wen et al. 2008] oder piezobasierte Tropftechnik [Iannone et al. 2009a; Sturm und Knohl 2010] verwenden. Da bei vollständiger Verdunstung die Isotopie des erzeugten Wasserdampfstandards genau der des Flüssigstandards entspricht, sind sehr genaue Kalibrationen möglich.

Zur regelmäßigen Kalibration der Karlsruher Messreihe (Abschnitt 3) wurde das fraktionierungsfreie Standard Delivery Module (SDM, A0101) von Picarro genutzt. Es injiziert kontinuierlich einen Wasserstandard mittels Mikroliterpumpe mit 0,02 bis 0,08 $\mu\text{l}/\text{min}$ in einen Ofen (Picarro Vaporizer A0211). Dort verdunstet der Wasserstandard bei 140 °C vollständig und damit fraktionierungsfrei in einem ebenfalls kontinuierlichen Trockenluftstrom von 0,3 slpm⁴⁶.

Experimentelle Herausforderung ist die Gewährleistung eines kontinuierlichen und sehr geringen Wasserflusses. Luft in den Wasserleitungen kann zu unzeitigem Fluss und zur Ablösung großer Tröpfchen im Verdampferofen führen. Bei unvollständiger Verdunstung können diese zu Fraktionierungseffekten führen und die Kalibrationsunsicherheit erhöhen. Aus gleichem Grund können auch starke Vibrationen und Erschütterungen problematisch für das System sein. Weiter können schon minimale Verunreinigungen oder Ablagerungen zur kompletter Verstopfung des empfindlichen Systems führen.

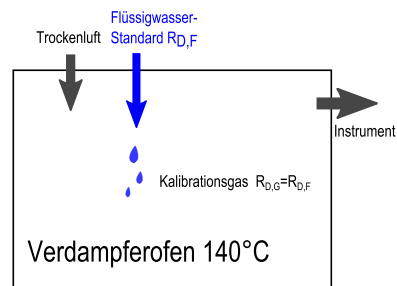
⁴³Dyroff, Sanati, Christner et al., 2015, Airborne in situ vertical profiling of HDO/H₂¹⁶O in the subtropical troposphere during the MUSICA remote sensing validation campaign, AMTD.

⁴⁴Schneider, Gonzalez, Dyroff, Christner et al., 2015, Empirical validation and proof of added value of MUSICA's tropospheric δD remote sensing products, AMT.

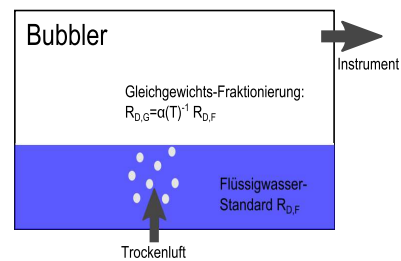
⁴⁵Verdampfer

⁴⁶slpm: Standardliter pro Minute

a) Fraktionierungsfreie Verdampfung



b) Idealer Bubbler



c) Störungsresistenter Bubbler

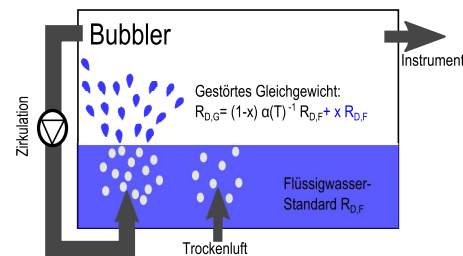


Abbildung 44: Eingesetzte Verdampfer für Wasserisotopologen-Kalibrierungen.

(a) Fraktionierungsfreie Standarderzeugung in einem Verdampferofen.

(b) Dampfdruckbedingte Fraktionierung in einem idealen Bubbler.

(c) Modifizierter Bubbler für den Feldeinsatz. Sprühwasser kann in diesem Aufbau die Isotopie des erzeugten Wasserdampfs nicht verfälschen. Spezifikationen: Volumen 1,5l, Füllung 450 ml, Überdruck 1,8 bar, Zirkulationsfluss 4 bis 7 slpm, Entnahme bis 2 slpm, Systemtemperatur 25 bis 43 °C. $R_{D,G}$: Isotopologenverhältnis der Dampfphase; $R_{D,F}$: Isotopologenverhältnis der Flüssigphase; $\alpha(T)$: die temperaturabhängige Gleichgewichtsfraktionierung; x : unfraktionierter Spritzwasseranteil.

Für den Feldeinsatz oder den vollautomatischen Einsatz in Flugzeugen ist das System daher ungeeignet. Unter stabilen Laborbedingungen hat sich das Konzept aber als stabil erwiesen und gute Reproduzierbarkeit bei der Kalibration der 1,5 Jahres-Messreihe von δD und $\delta^{18}O$ bewiesen.

4.1.2. Fraktionierende Verfahren

Bei der fraktionierenden Befeuchtung (Abbildung 44b) wird Luft in ein isotopisches Gleichgewicht mit einem Wasserreservoir gebracht [Lee et al. 2005; Wang et al. 2009; Dyroff et al. 2010; Steen-Larsen et al. 2014]. Bei definierter Systemtemperatur und bekannter Isotopie des Wasserbades lässt sich unter Annahme von Gleichgewichtsfractionierung mit Gleichung 4 die Isotopie der Gasphase berechnen: $R_{\text{Gas}}(T) = \alpha(T)^{-1} \cdot R_{\text{Reservoir}}$.

Isotopische Drift von $R_{\text{Reservoir}}$ in Folge der Verdunstung lässt sich durch Nutzung großer Reservoirmengen reduzieren und aus der Massenbilanz des Reservoirs korrigieren.

Die zur Equilibrierung notwendige Zeit ist durch den Transport (molekulare und turbulente Diffusion) in der oberflächennächsten Luftschicht bestimmt (Abschnitt 2.1.3). Zur kontinuierlichen Erzeugung eines Gasstandards empfiehlt sich daher ein Bubbler (Verdampfer), in dem trockene Luft durch einen Wasserstandard geleitet und dabei befeuchtet wird.

In der Praxis kommt es zu Nicht-Gleichgewichts-Fraktionierung und damit schlecht definierter Wasserdampfisotopie, wenn

1. der Trockenluftfluss so hoch gewählt wurde, dass sich kein vollständiges Gleichgewicht einstellen kann und daher kinetische Fraktionierung eine Rolle spielt und/oder
2. der Luftfluss so hoch gewählt wurde, dass sich Sprühwasser bildet, das vollständig und damit unfraktioniert verdunstet,
3. Spritzwasser oder Kondensat zu Feuchtigkeitstropfen an den Wänden führen. Mit zunehmendem Verdunstungsgrad der Tropfen unterscheidet sich ihre Isotopie von $R_{\text{Reservoir}}$. Damit wird auch die Isotopie der Gasphase undefiniert verändert.
4. der Aufbau erschüttert wird, so dass Spritzwasser zur Bildung von Tropfen an den Wänden führt.

Herkömmliche Bubbler-Systeme empfehlen sich ebenfalls für Kalibrationen unter stabilen Bedingungen im Labor. Da sie keine Störanfälligkeit hinsichtlich Verstopfung oder Luft im System haben, sind sie zudem gut für den automatisierten Einsatz geeignet.

4.1.3. Entwicklung eines neuartigen Kalibrationssystems

Voraussetzung für die Charakterisierung der am IMK-ASF entwickelten ISOWAT-Systeme ist ein verlässliches Kalibrationssystem. Erfordernisse sind:

1. die Möglichkeit zur Kalibration über einen großen Feuchtigkeitsbereich, d.h. von 5 ppm, wie sie in der Stratosphäre auf der CARIBIC-Plattform (Abschnitt 5) vorkommen, bis 30.000 ppm, wie sie in der marinen Grenzschicht während der MUSICA Validierungskampagne (Abschnitt 4.3) auftraten.
2. Erzeugung von Kalibrationsluft mit einem Fluss von mindestens 1,5slpm (Durchflussvolumen ISOWAT).
3. Hohe Robustheit, Zuverlässigkeit und einfache Handhabung für den Feldeinsatz auf Messkampagnen.

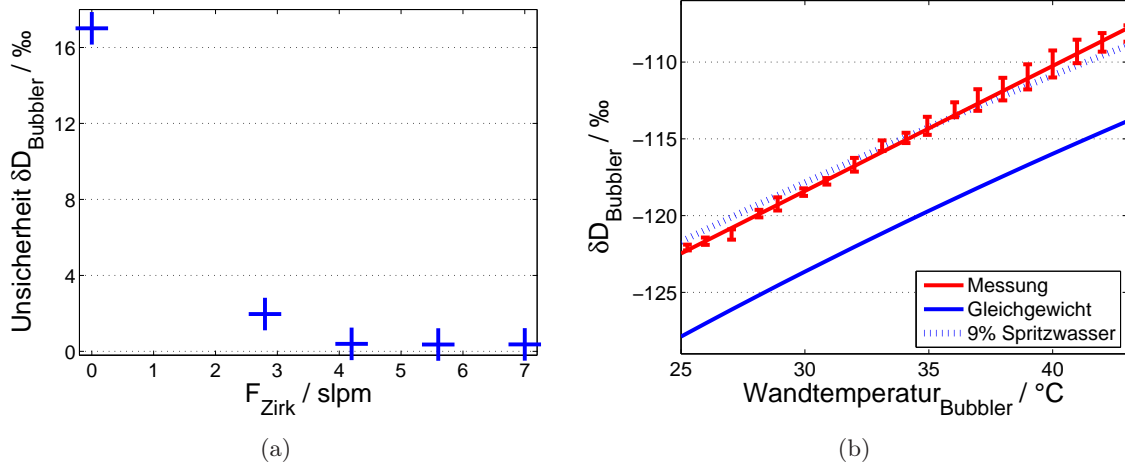


Abbildung 45: Charakterisierung des neuen Kalibrationssystems. (a) Unsicherheit von δD des erzeugten Wasserdampfs in Abhängigkeit von dem Zirkulationsfluss. Ab ~ 4 slpm Zirkulationsfluss stellt sich ein stabiles Isotopologenverhältnis in Wasserdampf ein. (b) Temperaturabhängigkeit und Reproduzierbarkeit von δD des Wasserdampfs aus dem neuen Kalibrationssystem. δD -Messung an 6 Tagen unter extremen Bedingungen (Heizen, Kühlen, Schütteln) zeigen eine Reproduzierbarkeit besser als 0,5 ‰. blaue durchgezogene Linie: δD im Fall von Gleichgewichtsfractionierung. blaue gestrichelte Linie: δD im Fall von 9%-Feuchtigkeit aus unfraktionierter Spritzwasserverdunstung. rot: Regressionsgerade durch δD -Messungen.

4. Schnelle Einsatzfähigkeit für zeitkritische Kalibrationen z.B. auf dem Rollfeld.

Grundsätzlich ist es möglich, sowohl mit fraktionierungsfreien als auch mit fraktionierenden Kalibrationssystemen bei niedrigen und hohen Feuchtigkeiten zu kalibrieren. Auch hohe Luftflüsse können prinzipiell mit beiden Verfahren erzeugt werden, für das kommerziellen Picarro-SDM sind diese jedoch auf $\sim 0,3$ slpm begrenzt. Im Falle eines Bubblersystems sind bei hohem Durchfluss zur Minimierung von Störeffekten beachtliche Bubbler-Volumina (mehrere Liter) und Reservoiremengen notwendig.

Für einfachen, robusten und schnellen Einsatz sind beide Systeme nicht ideal, da Aufbau und Inbetriebnahme des SDM sensible Prozeduren sind und ein Bubbler nach dem Transport genügend Zeit benötigt, bis Spritzwasser von den Wänden vollständig verdunstet ist. Um die Erfordernisse zu erfüllen, wurde daher das herkömmliche Bubblerkonzept um eine Zirkulationsspülung erweitert. Mit Hilfe einer zusätzliche Pumpe wird in dem modifizierten Bubbler Luft mit Fluss F_{Zirk} durch die Flüssigphase zirkuliert. Die Realisierung des Konzepts ist in Abbildung 44c illustriert.

Durch wiederholte Zirkulation der Luft durch die Flüssigphase wird der Isotopenaustauschprozess zwischen Gas- und Flüssigphase beschleunigt. Weiter werden die Bubblerwände durch die Zirkulation permanent großzügig mit Spritzwasser benetzt. Vom Reservoir isolierte Flüssigkeit mit driftender Isotopie wird so verhindert.

Die Charakterisierung des Kalibrationssystems wurde mit Hilfe eines Picarro Analyzers durchgeführt, der zuvor mit einem Picarro-SDM kalibriert wurde. Abbildung 45a zeigt die gemessene Standardabweichung von δD des aus dem Bubbler entnommenen Wasserdampfs in Abhängigkeit von F_{Zirk} . Ohne Zirkulation änderte sich die Isotopie des Bubblers undefiniert mit der Zeit und die Standardabweichung von δD in Bubblerluft betrug 17 ‰. Ab einem kritischen Fluss F_0 von etwa 4 slpm sank die Standardabweichung auf 0,5 ‰. Für $F_{\text{Zirk}} > F_0$ führten Erschütterungen oder eine weitere Erhöhung von F_{Zirk} zu keinen nennenswerten Effekten auf δD der Gasphase mehr. Das deutet darauf hin, dass ab diesem Zirkulationsfluss die Bildung isolierten Kondensats vollständig unterdrückt wurde.

Abbildung 45b zeigt Messungen von 6 Tagen (5 Stunden Messzeit pro Tag, $F_{\text{Zirk}} > 4$ slpm) und die Temperaturabhängigkeit $\delta D(T)$ des Bubblersystems. Balken zeigen den $1-\sigma$ Bereich der Messungen, die unter extremen Testbedingungen (schnelle starke Temperaturänderungen bis zu 20°C / in 30 Minuten und Erschütterungen) durchgeführt wurden. Die Reproduzierbarkeit von δD lag im Mittel bei $0,5\text{‰}$. Hinzu kommt eine absolute Unsicherheit des Flüssigwasserstandards bei der Vermessung mit IRMS von $0,7\text{‰}$. Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich liegt δD des Bubblers etwa um 6‰ über dem durch Gleichgewichtsfractionierung erwarteten δD . Dies impliziert einen Anteil vollständiger unfraktionierter Sprühwasserverdunstung. Die Abweichungen sind jedoch über einen weiten Temperaturbereich von 25 bis 43°C stabil und somit gut charakterisierbar.

Mit einer Zirkulationsspülung und gezielter Störung des Dampfdruckgleichgewichtes lässt sich daher mit einem Bubbler Wasserdampf mit einer sehr gut reproduzierbaren Isotopie erzeugen.

Grundsätzlich ist es möglich, zwischen einem temperatur-stabilisierten Aufbau oder einem Aufbau mit unregelmäßiger Temperatur T aber mit Temperatureinzeichnung zu wählen. Um schnelle Einsatzbereitschaft zu gewährleisten, wurde auf eine Temperaturregelung verzichtet und nach der Messung die Isotopie temperatur-korrigiert. Die δD -Drift des Reservoirs durch Verdunstung bei erzeugter Luftfeuchtigkeit von 20.000 ppm und Systementnahme von 2 slpm beträgt 4‰ in 24 Stunden. Sie wird auf Grundlage der Massenbilanz des Reservoirs korrigiert.

Damit erfüllt dieses System alle gestellten Anforderungen. Ein großer Feuchtebereich bis zu 30.000 ppm bei gleichzeitig hohem Volumenfluss lässt sich effizient abdecken, da der Fluss aus dem Bubbler groß (bis 2 slpm) und variabel gewählt werden kann, ohne die Isotopie zu beeinflussen. Weiter ist der Aufbau unempfindlich gegenüber Rütteln und starken Temperaturänderungen und ohne Einlaufzeit einsatzfähig.

4.1.4. Kalibrationen im Flug

Zur Kompensation instrumenteller Drift während Messflügen wurde von [Dyroff et al. 2010] ein vollautomatisierter, miniaturisierter Bubbler (Volumen 20 ml, Füllung 5 ml, δD des eingefüllten Standards $-62,1\text{‰}$) entwickelt. Er wird auf $40 \pm 0,02^\circ\text{C}$ temperaturstabilisiert. Zur Kalibration werden 4 ml/min Trockenluft (Restfeuchtigkeit < 4 ppm) im Bubbler befeuchtet. In einer nachgeschalteten Verdünnungseinheit wird dieser Fluss in 2 slpm Trockenluft verdünnt.

Trotz Miniaturisierung zeigt dieser Bubbler selbst während des Fluges eine exzellente Reproduzierbarkeit im δD von 3‰ . Dies ist bemerkenswert für ein Bubblersystem, das üblicherweise auf besonders stabile und ruhige Bedingungen angewiesen ist. Vor dem Hintergrund der Ausführung in Abschnitt 4.1.3 liegt die Ursache vermutlich in dem kleinen Verhältnis von Bubblervolumen zu Durchfluss begründet, so dass sich hier allein wegen des Flusses durch den Bubbler ein Spritzwassergleichgewicht mit permanent benetzten Wänden einstellt. Zur Eichung des Bubblers für Kalibrationen im Flug wurde die Bubblerluft mit dem kalibrierten Picarro vermessen. Das δD der Bubblerluft beträgt -109‰ . Damit liegt es 9‰ über der Isotopie des Dampfdruckgleichgewichtes und impliziert einen unfraktionierten Sprühwasseranteil von 16% .

4.2. TDLAS ISOWAT I

4.2.1. Laser-Absorptions-Spektroskopie

In der Laser-Absorptions-Spektroskopie wird die Abschwächung der Intensität einer Strahlung (I_0) beim Durchgang durch eine absorbierende Substanz gemessen. Aus der relativen Intensitätsänderung $\Delta I/I_0$ lässt sich mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes die Konzentration der absorbierenden Probe bestimmen:

$$\frac{\Delta I(\nu)}{I_0(\nu)} = 1 - e^{-\sigma(\nu)Lc} \quad (46)$$

ν : Frequenz des eingestrahnten Lichts
 $\sigma(\nu)$: molekulspezifischer Absorptionskoeffizient
 L : Absorptionsstrecke
 c : Konzentration der absorbierenden Substanz

Bei der Absorption eines Photons durch ein Molekül wird die Photonenergie auf das Molekül übertragen und dieses in einen angeregten Energiezustand gehoben. Molekulare Energiezustände unterliegen einer Quantisierung und entsprechen Zuständen der molekularen Rotation, Vibration oder Elektronenenergie. Wegen dieser Quantisierung findet Absorption nur bei bestimmten molekulspezifischen Photonenergien $h\nu$ statt. Absorptionslinien bei diesen Frequenzen sind wegen der Heisenbergschen Unschärferelation, molekularen Stößen und thermischer Bewegung der Moleküle um $h\nu$ herum verbreitert (Abbildung 46a):

1. Aus der Energie-Zeit-Unschärferelation folgt eine natürliche Linienbreite. Im genutzten Wellenlängenbereich bei $2,66 \mu\text{m}$ und bei dem Druck in der Messzelle des ISOWAT-Spektrometers von 60 hPa ist sie vernachlässigbar.
2. Druckverbreiterung wird durch Stöße zwischen Molekülen verursacht. Sie resultiert in einem Lorentz-Profil [Graybeal 1988]:

$$\Gamma_L(\nu) = \frac{\gamma_L/\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2} \quad (47)$$

ν : Wellenzahl
 ν_0 : Wellenzahl bei Linienmitte
 γ_L : HWHM (Half Width Half Maximum, Tabelle 10)

γ_L wächst mit dem Druck. Um eine schmale Linienbreite und damit hohe Selektivität zu erreichen, wird die Messzelle daher auf einen reduzierten Druck von $60 \pm 0,1 \text{ hPa}$ reguliert.

3. Dopplerverbreiterung wird durch die temperaturbedingte maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle bewirkt. Sie führt zu einer gaußförmigen Absorptionslinie [Demtröder 1996]:

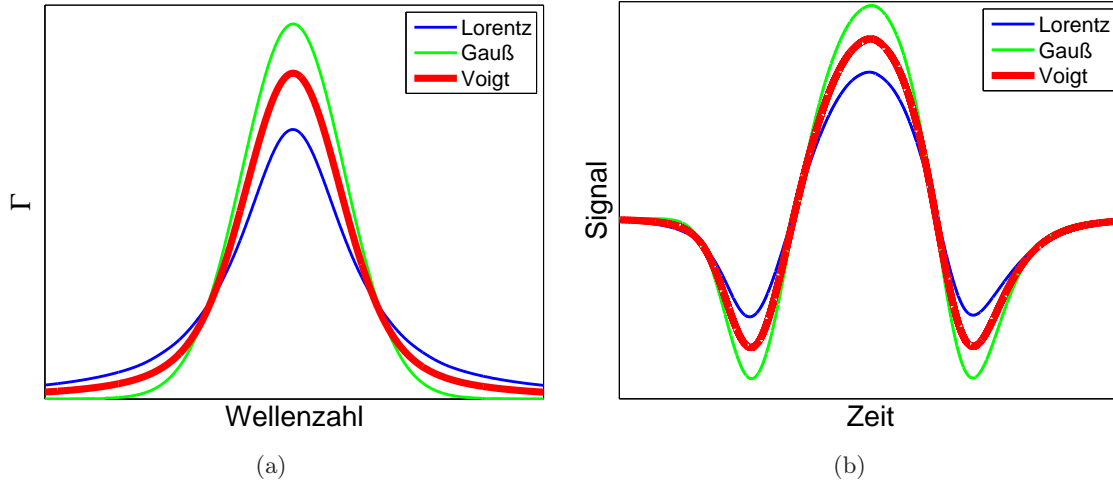


Abbildung 46: Illustration verschiedener Linienprofile und Einfluss der Linienform auf das 2f-Signal. (a) Linienform für Lorentz-, Gauß- und Voigt-Profil bei gleicher integrierter Linienstärke und HWHM. Für das Voigt-Profil wurde ein Druck von 60 hPa und eine Temperatur von 40 °C angenommen. (b) 2f-Signale für die verschiedenen Linienformen. Größe und Form des 2f-Signals sind abhängig von der Linienform.

$$\Gamma_D(\nu) = \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi \cdot \gamma_D^2}} e^{-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}\right)^2 \cdot \ln(2)} \quad (48)$$

mit

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln(2)}{m}} \quad (49)$$

- γ_D : HWHM (Tabelle 10)
- k : Boltzmann-Konstante
- m : Molekülmasse
- c : Lichtgeschwindigkeit
- T : Temperatur

Beim Betriebsdruck des ISOWAT-Spektrometers sind sowohl Druck- als auch Temperaturverbreiterung relevante Prozesse. Dies resultiert in einem Voigt-Profil, einer Faltung aus Lorentz- und Gauß-Profil.

$$\Gamma_V(\nu) = (\Gamma_D * \Gamma_L)(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma_D(\tau) \Gamma_L(\nu - \tau) d\tau \quad (50)$$

Ein durchstimmbares Laser-Absorptionsspektrometer (TDLAS von Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) misst die Absorption von Licht bei molekülspezifischen Wellenlängen. Die Wellenlänge eines Lasers wird dazu variiert und über die Absorptionslinie einer Zielspezies gescannt. In einer Messzelle kommt es zur konzentrationsabhängigen Absorption des Laser-Lichts, welche von einem nachgeschalteten Detektor registriert wird.

Das ISOWAT-TDLAS nutzt als spektralen Messbereich $\nu = \lambda^{-1}$ von 3764,4 bis

Tabelle 10: Charakteristika der untersuchten Absorptionslinien (HITRAN 2012).

ν_0 : Position des Linienmaximums
 S_{ij} : integrierte Linienstärke
 γ_L : HWHM durch Druckverbreiterung in Luft bei einem Druck von 60 hPa
 γ_D : HWHM durch Dopplerverbreiterung bei einer Temperatur von 40 °C
 γ_V : HWHM des Voigt-Profiles bei einem Druck von 60 hPa und einer Temperatur von 40 °C
 E'' : Grundzustandsenergie
 ε_T : Temperaturabhängigkeit der Linienstärke

	ν_0 (cm^{-1})	S_{ij} (cm/Molekül)	γ_L (cm^{-1})	γ_D (cm^{-1})	γ_V (cm^{-1})	E'' (cm^{-1})	ε_T (%/K)
H ₂ ¹⁶ O	3764,599 13	$9,347 \cdot 10^{-22}$	0,0042	0,0060	0,0085	931,237	+5,7
HDO	3764,876 29	$1,648 \cdot 10^{-23}$	0,0055	0,0058	0,0093	91,330	-6,6
H ₂ ¹⁸ O	3765,090 81	$8,284 \cdot 10^{-23}$	0,0058	0,0056	0,0093	0,000	-7,9

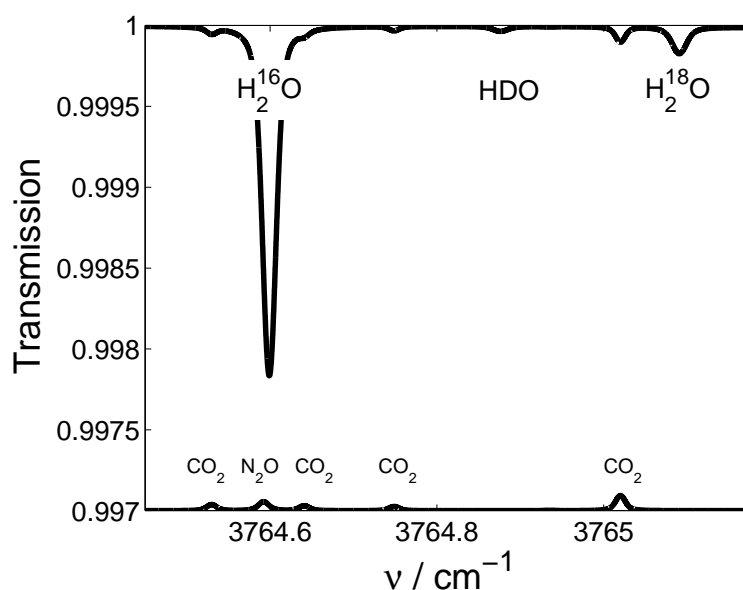


Abbildung 47: Berechnetes Transmissionsspektrum bei 10 ppm H₂O, $\delta D = -113$ ‰, $\delta^{18}O = -12,9$ ‰, 380 ppm CO₂, 0,33 ppm N₂O, 60 hPa, 40 °C, Absorptionsstrecke 40 m.

$3765,3 \nu/cm^{-1}$ ($\sim 2,66 \mu m$)⁴⁷ [Dyroff et al. 2010]. Er enthält Absorptionslinien durch Rotations-Schwingungs-Übergänge der Isotopologe H₂¹⁶O, HDO und H₂¹⁸O und wurde so gewählt, dass (1) die drei Linien in einem einzelnen Scan vermessen werden können, (2) die Linien ähnliche Absorption bei typischen Konzentration, hohe Linienstärke⁴⁸ und ähnliche Grundzustandsenergie haben, (3) Interferenzen mit anderen atmosphärischen Absorbern gering sind und (4) keine kryogen gekühlten Laser und Detektoren notwendig sind [Dyroff et al. 2010]. Die Linienparameter der beprobten Absorptionslinien sind in Tabelle 10 aufgeführt. Abbildung 47 zeigt ein theoretisches Transmissionsspektrum für 10 ppm Feuchtigkeit.

⁴⁷ ν : Wellenzahl, λ : Wellenlänge

⁴⁸ Wegen Druck- und Temperaturabhängigkeit der Linienform werden Absorptionslinien meist durch eine linienform-unabhängige integrierte Linienstärke S_{ij} beschrieben.

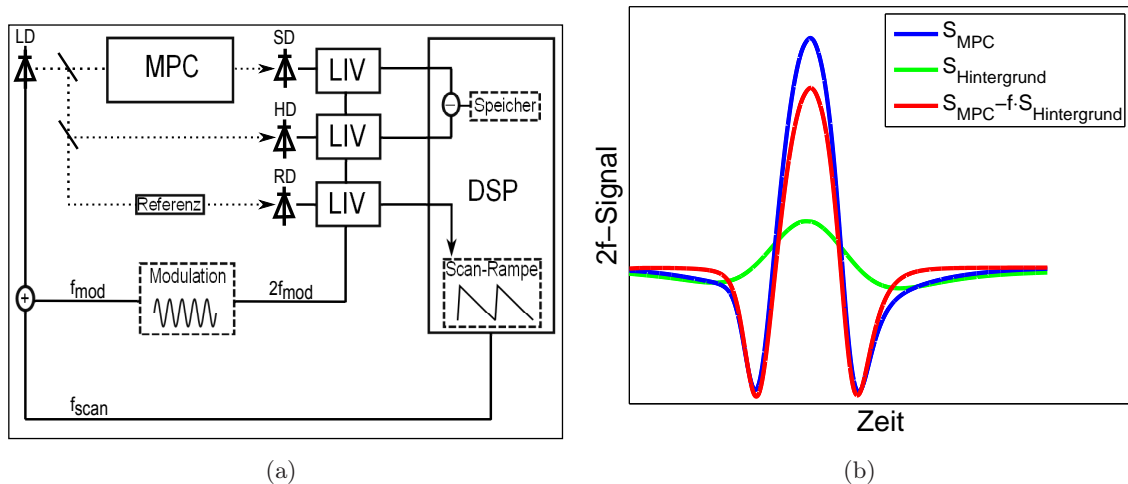


Abbildung 48: (a) Schematische Darstellung des Messprinzips adaptiert aus [Dyroff et al. 2010]. LD: Laserdiode, MPC: multi-pass cell, SD: (MPC)-Signaldetektor, HD: Hintergrunddetektor, RD: Referenzsignaldetektor. Die Detektorsignale werden mit Hilfe von Transimpedanz-Verstärkern verstärkt und bei $2f_{mod}$ mit Lock-in Verstärkern (LIV) demoduliert. In der DSP-Einheit werden hintergrund-bereinigte Spektren durch Subtraktion von SD und HD-Spektren erzeugt und gespeichert. Mit Hilfe der Referenzspektren wird eine aktive Frequenzstabilisierung durchgeführt. (b) Korrektur von Absorption durch Feuchtigkeit außerhalb der Messzelle. Absorption durch Hintergrundfeuchtigkeit außerhalb der Messzelle wird mit Hilfe eines separaten Hintergrunddetektors gemessen und durch Subtraktion korrigiert. Dazu wird der Skalierungsfaktor f im Labor durch Nullluftmessung bestimmt. Unberührt von der Korrektur bleiben Änderungen der einfallenden Lichtintensität durch breitbandige Hintergrundabsorption und ihr Einfluss auf die $2f$ -Amplituden.

4.2.2. Aufbau des ISOWAT I-Spektrometers

Dieser Abschnitt skizziert den Aufbau des TDLAS ISOWAT I (Abbildung 48a). Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [Dyroff 2008] und [Dyroff et al. 2010]. Der Strahl einer distributed-feedback (DFB) Laser-Diode wird mit Hilfe einer Teleskop-Optik fokussiert und in eine Multi-Reflexions-Zelle (MPC, 32 cm, Aerodyne Inc., USA, Volumen 0,5 l) eingekoppelt. Nach 128 Reflexionen zwischen zwei astigmatischen Spiegeln verlässt der Strahl die Messzelle und wird auf einen Detektor (SD: Ziel-Signaldetektor) fokussiert. 8% der Strahlungsleistung werden vor der Messzelle mit einem Strahlteiler abgezweigt. Ein Teil davon wird direkt auf einen zweiten Detektor geleitet (HD: Hintergrunddetektor) und zur Korrektur von Absorption durch Feuchtigkeit außerhalb der Messzelle genutzt. Die übrige Strahlung geht durch eine Referenzzelle mit hoher Feuchtigkeit und wird von einem dritten Detektor (RD: Referenzdetektor) gemessen. Auf Grundlage der Position der $H_2^{16}O$ -Absorptionslinie in RD-Spektren wird mit Hilfe des Laser-Injektionsstroms eine aktive Wellenlängen-Stabilisierung durchgeführt. Ein V25-Kontrollcomputer (Max Planck Institut Mainz) wird zur Steuerung und Überwachung verschiedener Housekeeping-Parameter genutzt. Er reguliert den MPC-Druck auf $60 \pm 0,1$ hPa, die MPC-Temperatur auf $40 \pm 0,05$ °C, steuert Heizungen, Flüsse und eine Kalibrationssequenz zur automatischen Kalibration während eines Messflugs. Weil bei typischen Messbedingungen in der oberen Troposphäre geringe Konzentrationen des seltenen Isotopologs HDO (bis 3 ppb) gemessen werden sollen, wurde Wert auf eine möglichst hohe Messempfindlichkeit bzw. ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR: Signal-to-Noise-Ratio) des Aufbaus gelegt. Für eine starke Absorption wird mit der Multi-Reflexions-Zelle die effektive Absorptionsstrecke vergrößert. Zur Rauschminimierung ver-

wenden [Dyroff et al. 2010] rauscharme Detektoren und Verstärker. Für eine weitere Erhöhung des SNR wird Wellenlängen Modulations Spektroskopie (WMS) mit 2f-Detektion verwendet, die Signaldetektion bei hohen Frequenzen mit signifikant reduziertem Laser-Rauschen erlaubt [Werle 1998].

Die Wellenlänge des Lasers wird dazu mit $f_{mod}=57$ kHz moduliert (Abbildung 49b). Da auch die zweite Harmonische des Transmissionssignals (Abbildung 49c) in Beziehung zur Absorberkonzentration steht (Abschnitt 4.2.3), kann sie zur Konzentrationsbestimmung genutzt werden. Mit Hilfe eines Lock-in Verstärkers (LIV) bei $2f_{mod}$ wird die zweite Harmonische aus dem Detektorsignal gefiltert. In einem LIV wird das Messsignal mit einem Demodulationssignal (Frequenz $2f_{mod}$) multipliziert und anschließend tiefpass-gefiltert. Damit entspricht der LIV einem Bandpassfilter mit Zentrierung um $2f_{mod}$ [Meade 1983], das aber im Gegensatz zum passiven Bandpassfilter durch das Demodulationssignal driftstabilisiert ist.

Ein digital-signal processing (DSP) Computer wird zur Steuerung der Laserfrequenz verwendet. Er stellt eine 10 Hz Spannungs-Rampe zum durchfahren des spektralen Messbereichs und das 57 kHz-Modulationssignal zur Verfügung. Anhand der $H_2^{16}O$ -Linienposition des Referenzspektrums führt der DSP eine aktive Frequenz-Stabilisierung durch, indem er über den Injektionsstrom den Laserarbeitspunkt anpasst. 10 Hz Spektren werden im DSP zu 1 Hz-Spektren gemittelt und Hintergrund-Spektren werden von MPC-Spektren subtrahiert (Abbildung 48b). Anschließend speichert der DSP die gemittelten und hintergrund-korrigierten Spektren für eine spätere Postprozessierung ab.

4.2.3. Wellenlängen Modulations Spektroskopie (WMS) mit 2f-Detektion

ISOWAT I misst die Absorption im untersuchten Wellenlängenbereich mit einer Wiederholrate $f_{scan}=10$ Hz. Zusätzlich wird die Laserwellenlänge mit der Frequenz $f_{mod}=57$ kHz moduliert. Mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers wird das Detektorsignal gefiltert, sodass die zweite Harmonische ($2f_{mod}$ -Komponente) übrig bleibt. Das 2f-Signal ähnelt der zweiten Ableitung des Absorptionssignals (Abbildung 46b) und seine Amplitude ist eine Funktion der Absorber-Konzentration. Mathematisch ergibt sich der Zusammenhang zwischen Amplitude des 2f-Signals und Absorberkonzentration wie folgt⁴⁹:

Wird ein Laser um eine feste⁵⁰ Wellenlänge λ_L (Kreisfrequenz ω_L)⁵¹ mit der Modulationsfrequenz $\omega_{mod} = 2\pi f_{mod}$ und der Modulationsamplitude M_{mod} moduliert, lässt sich die zeitabhängige Laserfrequenz als $\omega(t) = \omega_L + M_{mod} \cdot \cos(\omega_{mod}t)$ beschreiben. Die transmittierte Strahlungsintensität lässt sich als eine Kosinus-Fourier-Reihe darstellen:

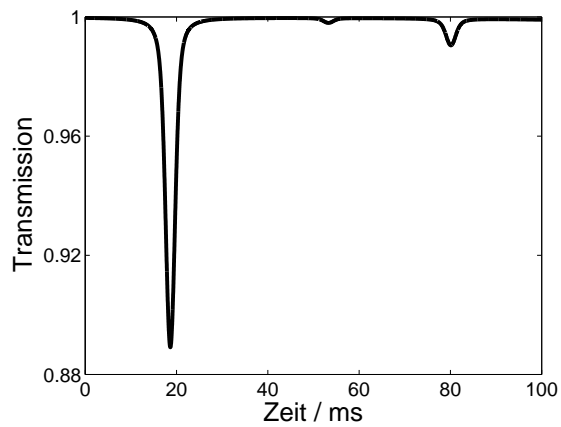
$$I(\omega_L, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\omega_L) \cos(n\omega_{mod}t) \quad (51)$$

Die harmonischen Komponenten A_n für $n>0$ können mit Hilfe eines Bandpass-Filters oder Lock-in-Verstärker gemessen werden und lauten:

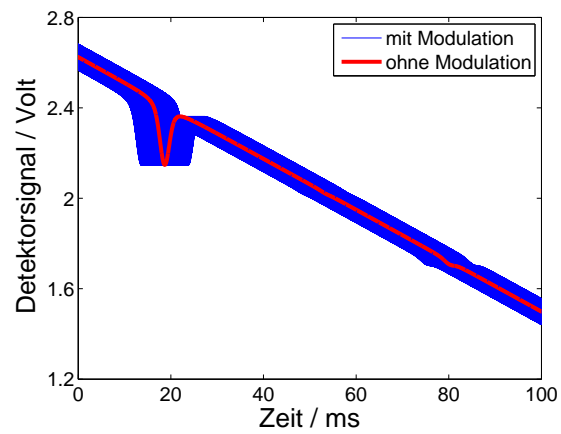
⁴⁹Eine ausführliche Herleitung findet sich in [Werle 1998]

⁵⁰ $f_{scan} \ll f_{mod}$

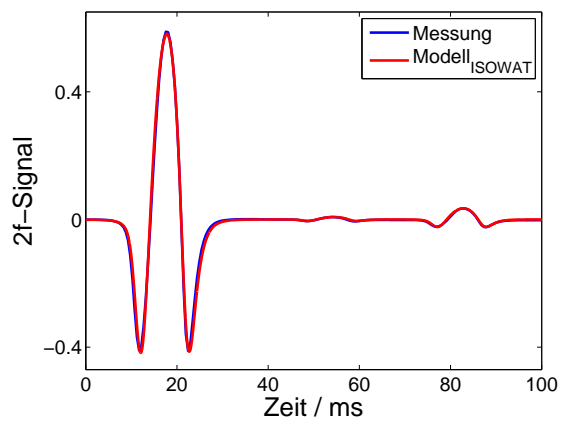
⁵¹Kreisfrequenz der Wellenlänge: $\omega_L=2\pi f_L=2\pi c/\lambda_L$; λ_L : Laserwellenlänge; c : Vakuumlichtgeschwindigkeit



(a)



(b)



(c)

Abbildung 49: Simulation des ISOWAT I-Spektrums bei 550 ppm H_2O , $\delta\text{D}=-113\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}=-12,9\text{‰}$, 60 hPa, 40 °C, Absorptionsstrecke 40 m, Scanrate 10 Hz, Modulationsfrequenz 57 kHz, Modulationsindex 4,4.

(a) Transmissionssignal.

(b) Detektorsignal.

(c) 2f-Signal der Simulation im Vergleich zur Messung.

$$A_n(\omega_L) = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi I_0(\omega_L + M_{mod} \cos \Theta) e^{-\sigma L c (\omega_L + M_{mod} \cos \Theta)} \cos(n\Theta) d\Theta \quad (52)$$

$\Theta = \omega_{mod} t$
 σ : molekilspezifischer Absorptionskoeffizient
 L : Absorptionsstrecke
 c : Absorberkonzentration

Eine Näherung von Gleichung 52 für den Bereich geringer Absorption, d.h. $\sigma L c \ll 1$ und konstantes $I_0(\omega)$ zeigt eine Proportionalität zwischen Konzentration und 2f-Amplitude:

$$A_n(\omega_L) = \frac{2I_0 L c}{\pi} \int_0^\pi -\sigma [\omega_L + M_m \cos \Theta] \cos(n\Theta) d\Theta \quad (53)$$

Für die zweite Harmonische, d.h. $n=2$ ist A_n in Gleichung 53 abhängig von der Linienform $\sigma(\Gamma_V(\omega))$ und der Modulationsamplitude M_{mod} . Abbildung 46 illustriert dies mit dem 2f-Signal $A_2(\omega)$ für verschiedene Linienformen und $M_{mod}=4,4 \cdot \text{HWHM}$ ⁵².

4.2.4. Charakterisierung von ISOWAT I und Verbesserung der Messgenauigkeit

In diesem Abschnitt werden Nichtlinearitäten und Messunsicherheiten des ISOWAT I-Spektrometers charakterisiert. Weiter wird ein Algorithmus vorgestellt, der es erlaubt, in der Postprozessierung die Messunsicherheit durch optische Interferenzfringes um einen Faktor 2 zu reduzieren.

Simulation

Um ein grundlegendes Verständnis des ISOWAT I-Spektrometers zu garantieren, wurde eine Simulation der ISOWAT I-Spektren angefertigt. Die Simulation wurde in MATLAB realisiert und modelliert die Signalkette vom Laser bis zum 2f-Signal mit einer Auflösung der simulierten Messzeit von 10 ns. Die Simulation wird verwendet, um:

- den Einfluss spektroskopischer Nichtlinearitäten auf das 2f-Signal zu bestimmen (Seite 98).
- den Einfluss der Fremdgase N_2O und CO_2 auf das Messsignal zu untersuchen (Seite 100).

Die Simulation umfasst in folgender Reihenfolge:

1. Berechnung der Voigt-Linienprofile (Parameter: Druck, Temperatur, Molekülmasse, Druckverbreiterungskoeffizienten, Apparateprofil, Linienposition)
2. Generierung des Transmissionssignals ohne Modulation (Abbildung 49a): (Parameter: Konzentrationen, Linienstärken, Länge des Absorptionsweges, Laserfrequenz-Zeit-Rampe)
3. Bestimmung des Detektorsignals mit Modulation (Abbildung 49b): (Parameter: Laserfrequenz-Zeit-Rampe, Laserfrequenz-Leistungs-Rampe, Modulationsfrequenz, Modulationsindex)
4. Transimpedanzverstärker mit Tiefpasscharakteristik (Parameter: Grenzfrequenz $f_g=315 \text{ kHz}$, Typ: 1. Ordnung Butterworth-Filter (1BW))

⁵²Definiere: Modulationsindex= M_{mod}/HWHM

5. Bandpassfilter zur Entfernung der Rampe (Parameter: $f_{g,tief}=10$ kHz, $f_{g,hoch}=1$ MHz, 1BW))
6. Lock-in Verstärker zur Filterung der zweiten Harmonischen (Parameter: Modulationsfrequenz, Tiefpasscharakteristika (159 Hz, 1BW))

Die Simulation ist in der Lage, das gemessene 2f-Signal gut zu reproduzieren (Abbildung 49c). Auf den Seiten 98 und 100 wird die Simulation zur Beschreibung von Nichtlinearitäten und zur Untersuchung der Empfindlichkeit auf die Fremdgase N_2O und CO_2 genutzt.

Konversion der 2f-Signale in Konzentrationen und Isotopologen-Verhältnisse

Zielgröße einer Messung ist R_D , das Verhältnis der Konzentrationen von HDO und $H_2^{16}O$. Bei niedrigen Konzentrationen sind die Amplituden⁵³ der 2f-Absorptionsstrukturen $A_{H_2^{16}O}$ bzw. A_{HDO} in erster Näherung proportional zur Konzentration der Isotopologe $c_{H_2^{16}O}$ bzw. c_{HDO} und zur einfallenden Lichtintensität bei ihren Absorptionslinien $I_{0,H_2^{16}O}$ bzw. $I_{0,HDO}$ (vgl. Gleichung 53):

$$c_{H_2^{16}O} = k_{H_2^{16}O} \cdot \frac{A_{H_2^{16}O}}{I_{0,H_2^{16}O}}$$

$$c_{HDO} = k_{HDO} \cdot \frac{A_{HDO}}{I_{0,HDO}}$$
(54)

$k_{H_2^{16}O}$, k_{HDO} : Proportionalitätsfaktoren, die von Linienform, Modulationscharakteristika, instrumentenspezifischen Filtercharakteristika und Verstärkerpegeln abhängen.

Zur genauen Absolutmessung der Konzentrationen $c_{H_2^{16}O}$ und c_{HDO} ist eine Bestimmung der Proportionalitätsfaktoren $k_{H_2^{16}O}$ und k_{HDO} durch Kalibration und eine Leistungsnormalisierung auf $I_{0,H_2^{16}O}$ bzw. $I_{0,HDO}$ notwendig.

Da Zielgröße der Messungen ein Konzentrationsverhältnis ist und keine Absolutkonzentration, lassen sich die Größen zusammenfassen:

$$R_D = \frac{1}{\tilde{R}_{D,VSMOW}} \frac{c_{HDO}}{c_{H_2^{16}O}} = K \cdot \frac{A_{HDO}}{A_{H_2^{16}O}}$$
(55)

$\tilde{R}_{D,VSMOW}$: Konzentrationsverhältnis im VSMOW-Standard (Abschnitt 2.1)

$K = \frac{k_{HDO}}{k_{H_2^{16}O}} \cdot \frac{I_{0,H_2^{16}O}}{I_{0,HDO}}$: Kalibrationsfaktor

Die Bestimmung von K erfolgt durch Vermessung eines Wasserdampfstandards bekannter Isotopie (R_D) aus $\frac{A_{HDO}}{A_{H_2^{16}O}}$ bei der Kalibrationsmessung. Gegenüber $k_{H_2^{16}O}$, k_{HDO} hat die Verwendung von K mehrere Vorteile:

1. Die Erzeugung eines Wasserdampfstandards bekannter Isotopie kann mit einem Bubbler realisiert werden. Eine absolut genaue Bestimmung der Feuchtigkeit des Gasstandards z.B. mit einem Taupunkt-Hygrometer ist nicht notwendig.
2. Durch thermische Dejustage optischer Komponenten ändert sich die einfallende Lichtleistung während eines Messfluges um bis zu 6%. Da justagebedingte relative

⁵³Die Bestimmung der Spitze-Spitze-Amplituden wird in Appendix A.2 erläutert.

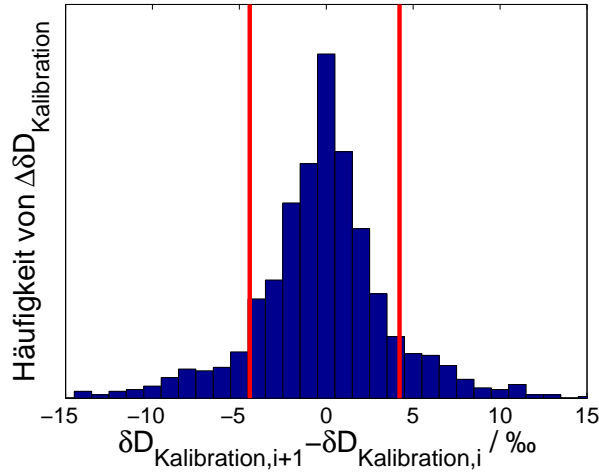


Abbildung 50: Häufigkeitsverteilung von Differenzen des in aufeinander folgenden Kalibrationen gemessenen δD . Die Häufigkeitsverteilung basiert auf den Kalibrationen, die während der Messflüge mit CARIBIC von 2010 bis 2014 durchgeführt wurden.

$\Delta\delta D_{Kalibration} = \delta D_{Kalibration,i+1} - \delta D_{Kalibration,i}$: Differenz des gemessenen δD aufeinander folgender Kalibrationen während des Fluges. rot: Standardabweichung von $\Delta\delta D_{Kalibration}$.

Änderungen von $I_{0,H_2^{16}O}$ und $I_{0,HDO}$ gleiche groß sind, kürzen sie sich in K vollständig.

3. Durch Temperaturabhängigkeiten der analogen WMS-Filterkomponenten kann es zu leichten Formänderungen der 2f-Strukturen und zu Änderungen von $k_{H_2^{16}O}$ und k_{HDO} kommen. Auch diese Änderungen kompensieren sich in K weitgehend.

Änderungen der Kabinentemperatur während eines Messfluges können die Temperatur des Lasers verschieben. Zur aktiven Wellenlängenstabilisierung werden Temperaturänderungen des Lasers durch Anpassung des Laser-Injektionsstroms kompensiert. Dies entspricht einer Verschiebung des Laserarbeitspunktes und führt zu unterschiedlichen relativen Änderungen von $I_{0,H_2^{16}O}$ und $I_{0,HDO}$. Auch breitbandige Absorption durch Luftfeuchtigkeit außerhalb der Messzelle beeinflusst $I_{0,H_2^{16}O}$ und $I_{0,HDO}$. Ändert sich die Hintergrundfeuchtigkeit, führt dies zu unterschiedlicher relativer Änderung von $I_{0,H_2^{16}O}$ und $I_{0,HDO}$. Beide Effekte führen zu driftendem K während eines Messfluges. Durch regelmäßige Kalibrationen während des Fluges lässt sich diese Drift kompensieren.

Automatische Kalibration während des Fluges

Um instrumentelle Drift zu kompensieren, wird all 30 Minuten eine 5-minütige Kalibration bei einer Feuchtigkeit von 500 ± 50 ppm und δD von -109 ± 3 ‰ durchgeführt. Die Feuchtigkeit wurde so gewählt, dass Interferenzfringes im Vergleich zur Absorption der Linien eine geringe Rolle spielen und die Kalibrationsfeuchtigkeit innerhalb der erwarteten Bedingungen während der Messflüge liegt (4 bis 800 ppm). Das Bubblersystem zur Erzeugung des Wasserdampfs zur Kalibration ist in Abschnitt 4.1.4 beschrieben.

Im Labor ist die Reproduzierbarkeit der δD -Kalibrationen besser als 2‰. Ohne isotopische Absolutreferenz während des Fluges wird die Reproduzierbarkeit der Isotopie der flugzeuggestützten Kalibrationsmessungen aus der Streuung von K abgeschätzt.

Drift durch Änderung von $I_{0,H_2^{16}O}/I_{0,HDO}$ und auch wandernde optische Interferenzen führen zur Änderung von K . Diese Änderungen entsprechen jedoch keiner Unsicherheit der Isotopie des erzeugten Kalibrationsstandards. Um einer Überschätzung der Kalibrationsunsicherheit zu reduzieren, wird daher die Reproduzierbarkeit nicht aus der Standardab-

weichung von K , sondern aus der weniger driftnächtigen mittleren Abweichung aufeinander folgender Kalibrationen bestimmt (Abbildung 50). Dazu wird folgende Beziehungen verwendet:

$$S(X) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (56)$$

S: Standardabweichung der Messreihe $X = (X_1, X_2, \dots, X_n)$ mit Mittelwert \bar{X}

Ohne Drift gilt:

$$S(X) \approx \sqrt{0,5} \cdot S(\Delta X) \quad (57)$$

mit $\Delta X = X_2 - X_1, X_3 - X_2, \dots, X_n - X_{n-1}$.

Die Standardabweichung der Differenzen des in aufeinander folgenden Kalibrationen gemessenen δD beträgt 4,31 ‰. Die Reproduzierbarkeit für Kalibrationsmessungen im Flug wird daher auf $\sqrt{0,5} \cdot 4,31 \text{ ‰} = 3,05 \text{ ‰}$ geschätzt. Hinzu kommt die Unsicherheit der IRMS-Vermessung des verwendeten Flüssigstandards von 0,7 ‰.

Für die einzelne Messung wird die resultierende Messunsicherheit durch Unsicherheit von K bestimmt als:

$$U_K = (3,05 + 0,7) \cdot R_{D,Messung} \text{ [in ‰]} \quad (58)$$

Bei üblichen Bedingungen in der oberen Troposphäre mit $R_{D,Messung} \sim 0,5$ liegt die kalibrationsbedingte Messunsicherheit damit bei lediglich 2 ‰.

Drift

Instrumentelle Drift der Laserleistung führt zur Änderung von K zwischen zwei Kalibrationen. Zwischen zwei Kalibrationen wird K linear mit der Zeit interpoliert. Verhält sich die Drift nichtlinear mit der Zeit, erhöhet dies die Messunsicherheit. Entsprechende Unsicherheit wird für eine Messung aus vorausgehender und folgender Kalibration abgeschätzt und liegt meist bei wenigen ‰:

$$U_D = \frac{1}{2} \cdot \left| \frac{K_{i+1}}{K_i} - 1 \right| \cdot 1000 \cdot R_{D,Messung} \text{ [in ‰]} \quad (59)$$

Nichtlinearität

Wegen geringer Konzentrationen von HDO in der oberen Troposphäre beschreibt die lineare Näherung (53) gut die Messungen dieses Isotopologs (Unsicherheit $< \pm 0,7 \text{ ‰}$ zwischen 4 und 800 ppm). Für $H_2^{16}O$ -Messungen mit deutlich höherem σLc wird Näherung (53) ungenau.

Es ist daher für H_2^{16}O eine feuchtigkeitsabhängige Korrektur der Messungen notwendig. Die Gleichungen (54) und (55) erweitern sich damit um den Korrekturfaktor $f_c(c_{\text{H}_2^{16}\text{O}})$:

$$c_{\text{H}_2^{16}\text{O}} = f_c(c_{\text{H}_2^{16}\text{O}})^{-1} \cdot k_{\text{H}_2^{16}\text{O}} \cdot \frac{A_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{I_{0,\text{H}_2^{16}\text{O}}}$$

bzw.

$$R_D = f_c(c_{\text{H}_2^{16}\text{O}}) \cdot K \cdot \frac{A_{\text{HDO}}}{A_{\text{H}_2^{16}\text{O}}} \quad (60)$$

$f_c(c_{\text{H}_2^{16}\text{O}})$ ist instrumentenspezifisch und korrigiert Nichtlinearitäten aus verschiedenen Quellen:

1. spektroskopisch (Lambert-Beer, H_2O -Eigendruckverbreiterung)
2. WMS-Charakteristika (Verhältnis Modulationstiefe zu HWHM; Form der Absorptionslinien)
3. Bauteile (realisierte Filter, etc.).

Eine analytische Beziehung zwischen $f_c(c_{\text{H}_2^{16}\text{O}})$ und $c_{\text{H}_2^{16}\text{O}}$ lässt sich nicht direkt ableiten. Für ein grundlegendes Systemverständnis von ISOWAT I wurde $f_c(c_{\text{H}_2^{16}\text{O}})$ mit bekannten instrumentenspezifischen Systemparametern simuliert und zusätzlich durch Labormessung verifiziert. Für Feuchtigkeiten unter 800 ppm entspricht die simulierte Nichtlinearität der 2f-Amplitude von H_2^{16}O in guter Näherung (Abweichung $< 0,5\%$):

$$A_{\text{H}_2^{16}\text{O}}(c_{\text{H}_2^{16}\text{O}}) = A_{0,\text{H}_2^{16}\text{O}} \cdot (1 - f_c(c_{\text{H}_2^{16}\text{O}})) \approx A_{0,\text{H}_2^{16}\text{O}} \cdot \left(1 - e^{-c_{\text{H}_2^{16}\text{O}} \cdot L \cdot \frac{S_{ij}}{\gamma_V \cdot 2x}}\right) \quad (61)$$

$A_{\text{H}_2^{16}\text{O}}$:	Amplitude der 2f-Struktur von H_2^{16}O
$A_{0,\text{H}_2^{16}\text{O}}$:	Amplitude der 2f-Struktur von H_2^{16}O bei maximaler Absorption
$c_{\text{H}_2^{16}\text{O}}$:	Konzentration von H_2^{16}O
L :	Absorptionsstrecke
S_{ij} :	integrierte Linienstärke der H_2^{16}O -Linie (HITRAN 2012)
γ_V :	HWHM der H_2^{16}O -Linie bei 40°C und 60 hPa
$x=1,55$:	instrumentenspezifischer Faktor

Abbildung 51 zeigt die bestimmte Nichtlinearitätskorrektur im Vergleich zu Labormessungen. Im Messbereich zwischen 4 und 800 ppm erfordert die Nichtlinearität eine relative R_D -Korrektur von etwa $\pm 30\%$. Durch optische Interferenzen streut das gemessene δD um die bestimmte Korrektur, bestätigt aber im Mittel die modellierte Nichtlinearität. Da bei ISOWAT I die Leistung des einfallenden Lichts $I_{0,\text{H}_2^{16}\text{O}}$ nicht gemessen werden kann, ist $c_{\text{H}_2^{16}\text{O}}$ nur auf $\sim 20\%$ genau bestimmt. Durch Kalibration gegen ein parallel messendes Gefrierpunkt-Hygrometer auf der CARIBIC-Plattform lässt sich die Unsicherheit von $c_{\text{H}_2^{16}\text{O}}$ auf 6% reduzieren. Resultierende Unsicherheit der Linearisierungskorrektur $f_c(c_{\text{H}_2^{16}\text{O}})$ wird abgeschätzt als:

$$U_F = |f(c_{\text{H}_2^{16}\text{O}}) - f(c_{\text{H}_2^{16}\text{O},D})| \cdot R_{D,\text{Messung}} \cdot 1000 \text{ [in } \% \text{]} \quad (62)$$

mit $c_{\text{H}_2^{16}\text{O},D} = c_{\text{H}_2^{16}\text{O}} + 1,06 \cdot (c_{\text{H}_2^{16}\text{O},\text{Kalibration}} - c_{\text{H}_2^{16}\text{O}})$

U_F ist 0 bei der Kalibrationsfeuchtigkeit $c_{\text{H}_2^{16}\text{O},\text{Kalibration}}$ von etwa 500 ppm und steigt für

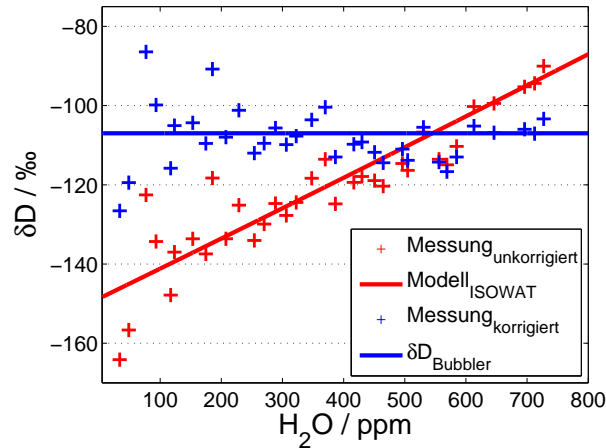


Abbildung 51: Korrektur der Nichtlinearität von H_2^{16}O . Kreuze: Labormessungen von Wasserdampf mit konstanter Isotopie bei unterschiedlicher Feuchtigkeit. rot: Simulierte Nichtlinearität und unkorrigierte Messungen. blau: Messungen nach Anwendung der Nichtlinearitätskorrektur.

trockenere und feuchtere Messungen. Bei typischem R_D von 0,5 in der UT liegt U_F selbst für den äußersten Messbereich unter 2 ‰.

δD -Messungen mit ISOWAT I bei Feuchtigkeiten über 800 ppm sind im Moment nicht möglich, da ab dieser Schwelle die Messsignale ihren Maximalpegel erreichen.

Einfluss von N_2O und CO_2

Bei niedrigen Feuchtigkeiten besteht eine Querempfindlichkeit durch die Absorption von N_2O und CO_2 . Abbildung 47 zeigt das analysierte Transmissionspektrum für typische Gaskonzentrationen der oberen Troposphäre mit 10 ppm H_2O , 380 ppm CO_2 und 0,32 ppm N_2O . Abbildung 52 zeigt das entsprechende simulierte 2f-Spektrum. Bei niedriger Feuchtigkeit ist die Querempfindlichkeit des Instruments wegen hoher Messunsicherheit messtechnisch nur schwer zu beziffern. Mit Hilfe der 2f-Simulation wurde sie dennoch bestimmt, um eine Systematik möglichst gering zu halten. Bei niedriger Feuchtigkeit führt N_2O zu einer Überschätzung bzw. Unterschätzung von $c_{\text{H}_2^{16}\text{O}}$ bzw. R_D . Absorption durch CO_2 führt zu einer Überschätzung bzw. Unterschätzung von $c_{\text{H}_2^{18}\text{O}}$ bzw. R_{18} , welche den N_2O -Einfluss überkompensiert. Abbildung 52b zeigt die entsprechend durchgeführte Korrektur der Messungen.

Korrektur von Fringes und Störungen

Die Ausbildung optischer Stehwellen (Interferenzfringes) lässt sich in einem optischen Aufbau nicht vollständig unterdrücken. Neben harmonischen Störungen der Absorptions-Nulllinie führt breitbandige Absorption durch Hintergrundfeuchtigkeit bei höherem Druck außerhalb der Messzelle zu Krümmungen der Absorptions-Nulllinie. Beide Effekte limitiert die Messgenauigkeit vor allem bei niedrigen Feuchtigkeiten. Die hieraus resultierende Messunsicherheit wird hier in U_I zusammengefasst.

Um Messungen in der trockenen oberen Troposphäre zu ermöglichen, wurden verschiedene Maßnahmen getroffen um Fringes zu reduzieren.

Es wurden besonders hochwertige antireflex-beschichtete Spiegel verwendet. Zudem wurde Wert auf leicht achsen-asymmetrische Justage gelegt. Es wurde ein optimal fringe-unterdrückender Modulationsindex gewählt [Dyroff 2008] und ein Spiegel der Multi-Reflexions-Zelle wird mit einem Piezo moduliert. Überbleibende Fringes ändern sich justagebedingt mit der Zeit. In der Regel entspricht ihre Größe einer optischen Dichte von $\sim 7,1 \cdot 10^{-5}$

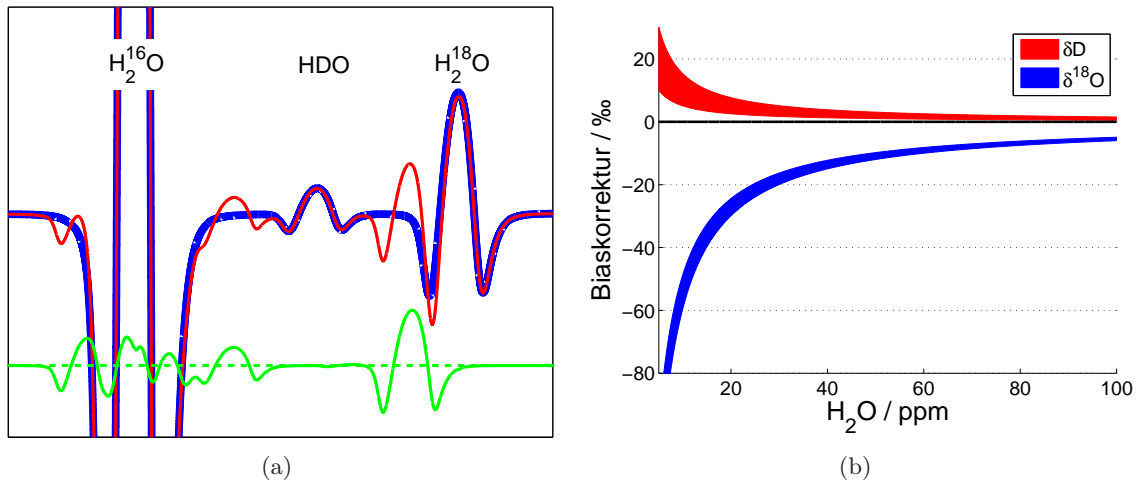


Abbildung 52: Einfluss von Absorption durch CO₂ und N₂O im untersuchten Spektralbereich. (a) 2f-Spektrum bei 10 ppm H₂O, 380 ppm CO₂, 0,33 ppm N₂O. blau: Nur H₂O. rot: Mit Fremdgasen. grün: Residuum zwischen den 2f-Spektren mit und ohne Fremdgasen. (b) Notwendige Korrekturen für δD wegen H₂¹⁶O-Interferenz mit 0,32 ppm N₂O und für δ¹⁸O wegen zusätzlicher H₂¹⁸O-Interferenz mit 380 ppm CO₂. Schraffierte Flächen illustrieren die Unsicherheit der Korrekturen bei Variation von N₂O um ±50 % [Strahan 1999; Dyroff et al. 2010] und CO₂ um ±10 % [Gurk et al. 2008].

(Spitze-Spitze-Amplitude). Dies entspricht der HDO-Absorption bei 14 ppm und δD=0 ‰ und damit bei ungünstiger Phasenlage der Fringes einer δD-Messunsicherheit von bis zu 1000 ‰ bei 14 ppm oder 140 ‰ bei 100 ppm. Im Mittel über alle δD-Messungen mit CARIBIC beträgt die Messunsicherheit von δD durch Fringes bei 100 ppm ±85 ‰. Eine Beschreibung der Unsicherheitsabschätzung findet sich in Appendix A.6. Bei niedrigerer Feuchtigkeit steigt die Messunsicherheit durch Fringes schnell entsprechend des sinkenden Signal-zu-Fringe-Verhältnisses an.

Um die Genauigkeit der Einzelmessung weiter zu verbessern, werden während der Postprozessierung der Mess-Spektren Fringes und Störungen analysiert und soweit möglich weiter unterdrückt. Die Strategie richtet sich dabei nach der Breite der Fringes im Vergleich zur 2f-Linienbreite.

Breite Störungen werden über möglichst weite Teile des Spektrums durch ein quadratisches Polynom gefittet und subtrahiert. Hochfrequente Störungen werden mit einem Tiefpass aus dem Spektrum herausgefiltert. Störungen, die in ihrer Breite der 2f-Linienbreite ähneln, sind einerseits schwer von Messsignal zu unterscheiden, andererseits nur mit wenig Wiederholungen im Spektrum zu sehen und daher schlecht zu identifizieren. Im Fall wandernder Fringes werden diese Fringes während der Postprozessierung in den Spektren der Kalibrationsmessungen im Abstand von 30 Minuten bestimmt, zeitlich zur Einzelmessung interpoliert und subtrahiert. Eine ausführliche Beschreibung des Korrekturalgorithmus findet sich in Appendix A. Abbildung 53 zeigt die mit dem Algorithmus identifizierten Fringes während eines Messfluges von 9 Stunden. Sie wandern langsam über die HDO-Absorptionslinie und können ohne Korrektur die Messungen stark verfälschen. Abbildung 54a illustriert die Fringe-Korrektur an einem typisches Messresiduum. Abbildung 54b zeigt die erhebliche Verbesserung der Messgenauigkeit um einen Faktor von etwa 4 am Beispiel einer längeren Labormessung.

Zeitstabile Fringekomponenten im Bereich der HDO-Absorptionslinie entsprechen einem flugspezifischen oder möglicherweise sogar datensatzspezifischen Bias der HDO-2f-Amplitude (HDO-Bias). Für Messungen im Labor lässt er sich durch Trockenluftmessung

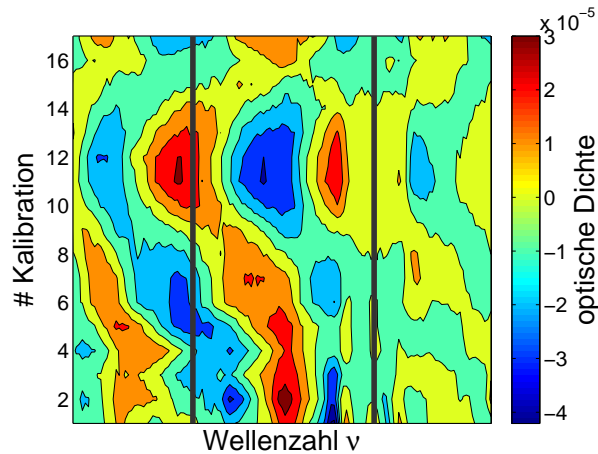


Abbildung 53: Wandernde Fringes während eines Messfluges mit CARIBIC vom 12.12.2010. Wandernde Fringes werden während der Kalibrationen im Abstand von 30 Minuten bestimmt. Y-Achse: Nummer der jeweiligen Kalibrationen. Graue Linien zeigen von links nach rechts die Positionen der HDO- und H_2^{18}O -Absorptionslinien. Voraussetzung zur Fringebestimmung ist eine virtuelle Leistungsnormierung der Kalibrationsspektren mit Hilfe der Amplituden von H_2^{16}O und H_2^{18}O (Appendix A.4). Besonders sensitiv ist das Verfahren daher im Bereich der HDO-Linie, bei H_2^{18}O sind die bestimmten Fringes kaum noch sichtbar.

bestimmen und korrigieren. Da während eines Messfluges momentan keine Nullluftmessung möglich ist, wird der HDO-Bias während eines Fluges aus Vergleich der Isotopie der trockensten Messungen mit dem UT/LS-Erwartungswert von $\delta\text{D} \sim -600\text{‰}$ [Moyer et al. 1996; Kuang 2003; Hanisco et al. 2007; Sayres et al. 2010; Steinwagner et al. 2010; Randel et al. 2012] abgeschätzt. Mögliche systematische Unsicherheit, die auch noch nach der Korrektur bestehen kann, wird in Appendix A.7 diskutiert. Die trockensten Messungen erhalten nach dieser Korrektur per Definition keine nützliche Information mehr und die Effizienz des Fringe-Reduktions-Algorithmus sinkt durch diese Annahme für Flugmessungen auf einen Faktor von etwa 2 (Abbildung 57). Dennoch ermöglicht auch eine um den Faktor zwei verbesserte Messgenauigkeit eine signifikante Ausweitung des Limits für verwertbare Messungen bei trockenen Bedingungen.

Die Abschätzung der nach Fringekorrektur bleibenden Messunsicherheit durch optische Interferenzen wird in Appendix A.5-A.7 beschrieben. Im Mittel aller δD -Messungen mit CARIBIC beträgt sie 47‰ bei 100 ppm. Enthalten in der Unsicherheit von 47‰ ist eine mögliche Datensatzsystematik von bis zu 20‰ bei 100 ppm, die sich auch nach Anwendung der Korrekturen nicht ausschließen lässt. Durch künftige Implementierung einer Nullluft-Messung im Flug kann sie signifikant reduziert werden.

Durch die Verbesserung der Messgenauigkeit um einen Faktor 2 wird die Identifikation isotopischer Muster in den mit CARIBIC durchgeführten δD -Messungen möglich. Ein Beispiel für die Effizienz der Fringekorrektur ist in Abbildung 55 gezeigt.

Messunsicherheit

Weiterer Bestandteil der Postprozessierung ist eine automatisierte Unsicherheitsabschätzung für jede Einzelmessung. Sie bietet die Möglichkeit instabile Systemzustände zu erkennen und entsprechende Messungen objektiv aus der Analyse auszuschließen.

Ein Maß für die Güte einer Messung sind deren Precision und Accuracy. Dabei beschreibt die Precision die zufällige Variabilität einer Messreihe x_i . Diese zufällige Messunsicherheit $U_P(x_i)$ lässt sich durch wiederholte Messung (N) und Mittelwertbildung (\bar{x}) reduzieren:

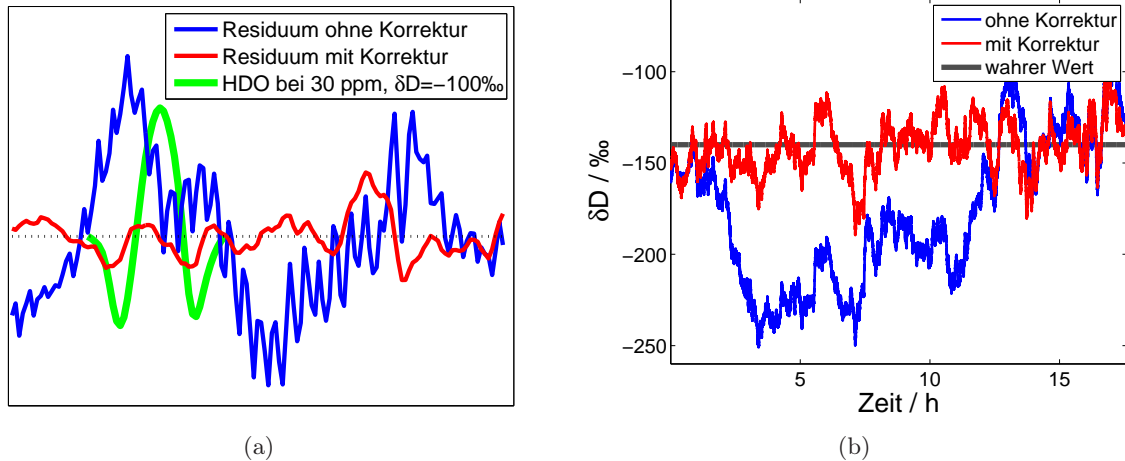


Abbildung 54: (a) Messresiduen im Bereich der HDO-Linie mit und ohne Fringe-Korrektur. blau: typisches Residuum mit einem hochfrequenten Anteil aus der MPC. rot: Residuum nach Anwendung des Korrektur-Algorithmus. grün: HDO-2f-Signal bei 30 ppm H₂O und δD von -100 ‰. (b) 18-stündige Labormessung von Wasserdampf mit 120 ppm H₂O und δD = -140 ‰ mit und ohne Fringe-Korrektur. Die mittlere Abweichung der Messungen vom Erwartungswert reduziert sich durch Anwendung des Korrekturalgorithmus von 46 ‰ auf 12 ‰, die maximale Abweichung sinkt (nach Bereinigung um Messrauschen) von 104 ‰ auf 45 ‰.

$$U_P(\bar{x}) = U_P(x_i) / \sqrt{N} \quad (63)$$

Die Accuracy U_A ist ein Maß für die systematische Unsicherheit einer Messung. Sie wird durch Mittelwertbildung nicht verringert.

Precision

Die 1-Sekunden-Precision von ISOWAT I im Flug wurde aus der Variabilität von δD in Feuchtigkeitsintervallen von 1 ppm bestimmt. Dazu wurde nach Gleichung 57 die Standardabweichung der Differenz aufeinander folgender δD-Messungen in einem Feuchtigkeitsintervall gebildet und mit $\sqrt{\frac{1}{2}}$ multipliziert. Wegen der natürlichen Variabilität der Atmosphäre ist die bestimmte Precision dabei etwas zu konservativ.

$$U_P(F) = \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \sigma(\Delta x_i) \quad (64)$$

σ : Standardabweichung
 $\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$ mit x_i aus dem Feuchteintervall F

Wegen des starken Abfalls des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bei niedrigen Feuchtigkeiten ist sie doppellogarithmisch in Abbildung 56 dargestellt. Am aktuellen Messlimit von ~40 ppm für 80 ‰ Messunsicherheit von δD beträgt die 1-Sekunden-Precision 158 ‰. Bei Mittelung über drei Minuten (siehe Auswertung in Kapitel 5) geht sie mit maximal 12 ‰ in die Unsicherheit eines Messpunktes ein. Bei 100 ppm sinkt die 3-Minuten-Precision bereits unter 5 ‰.

Accuracy U_A

Neben dem Messrauschen wird die Messunsicherheit bestimmt durch die Unsicherheit der Kalibration U_K , instrumentelle Leistungsdrift U_D , die Unsicherheit der Nichtlinearitätskor-

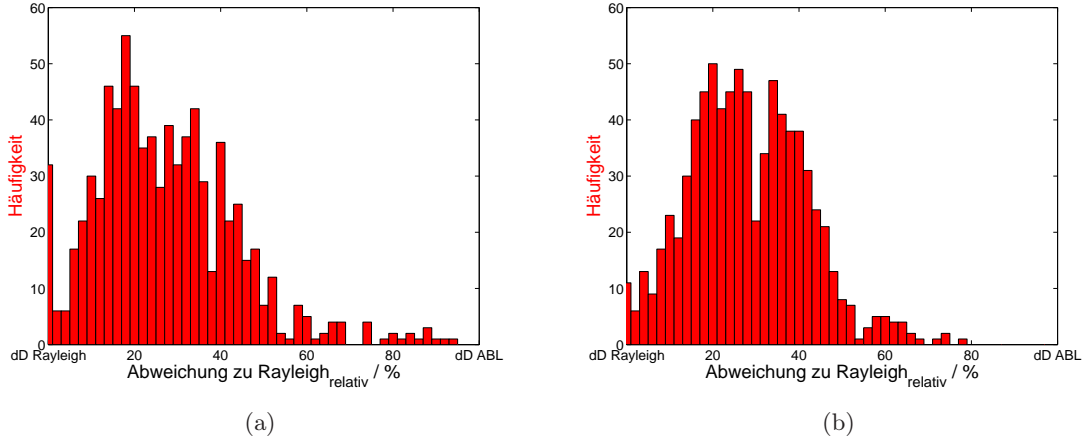


Abbildung 55: Effizienz der Fringe Korrektur am Beispiel von δD -Messungen die mit CARIBIC durchgeführt wurden. Der Fringe Korrektur-Algorithmus ermöglicht die Unterscheidung isotopischer Strukturen in den mit CARIBIC durchgeführten δD -Messungen. Illustriert wird dies hier am Beispiel der relativen Abweichung der δD -Messungen zu einer Rayleigh-Kurve (Gleichung 78) in Luftmassen mit tropischer Herkunft (Abschnitt 5). **(a)** Häufigkeitsverteilung der Messungen ohne Fringe Korrektur. Ohne Fringe Korrektur sind keine Strukturen unterscheidbar. **(b)** Häufigkeitsverteilung der Messungen nach Fringe Korrektur. Nach Fringe Korrektur werden in der Häufigkeitsverteilung zwei isotopische Moden sichtbar. Abbildung 76 zeigt, dass es sich bei der bimodalen Verteilung um ein robustes Merkmal handelt.

rektur U_F und die Unsicherheit durch optische Interferenzen U_I . Vor allem bei niedrigen Feuchtigkeiten ist U_I dabei der weitaus dominierende Beitrag.

Unter der Annahme geometrischer Fehleraddition für messtechnische Unsicherheiten, wird die Gesamtaccuracy einer δD -Messungen bestimmt als:

$$U_A = \sqrt{U_K^2 + U_D^2 + U_F^2 + U_{I,1}^2 + U_{I,2a}^2} + U_{I,2b} \quad (65)$$

- U_K : Unsicherheit der Kalibration
- U_D : Unsicherheit durch instrumentelle Leistungsdrift
- U_F : Unsicherheit der Nichtlinearitätskorrektur wegen Leistungsdrift
- $U_{I,1}$: Unsicherheit durch wandernde Fringes (Appendix A)
- $U_{I,2a}$: Unsicherheit durch zeitstabile Fringes; messtechnische Unsicherheit bei der Bestimmung von δD der trockensten Messungen während eines Fluges (Appendix A)
- $U_{I,2b}$: Unsicherheit durch zeitstabile Fringes; Unsicherheit durch Annahme eines isotopischen Endwertes für die trockensten Messungen während eines Fluges (Appendix A)

U_A gibt die Gesamtaccuracy einer δD -Messung an. Zeitstabile Fringes können zu einer flugspezifischen Systematik führen ($U_{I,2a}$). Durch Mittelwertbildung über Messung aus mehreren Messflügen lässt sich diese Unsicherheit reduzieren. Nicht reduzieren lässt sich eine möglicherweise flugübergreifende Datensatzsystematik $U_{I,2b}$. Diese systematische Unsicherheit ist Teil von U_I , wird aber zur Verdeutlichung separat ausgewiesen.

Abbildung 57 zeigt den mittleren Beitrag der einzelnen Fehlerterme bei unterschiedlichen Feuchtigkeiten. Er beruht auf den gesamten δD -Messungen, die mit CARIBIC von 2010 bis 2014 durchgeführt wurden.

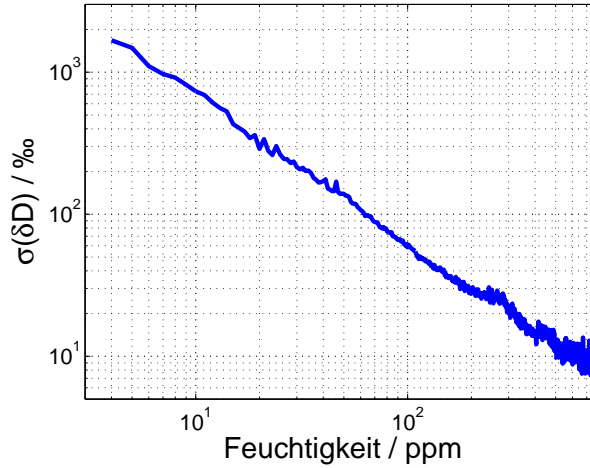


Abbildung 56: Messprecision von ISOWAT I im Flug bei verschiedenen Feuchtigkeiten.

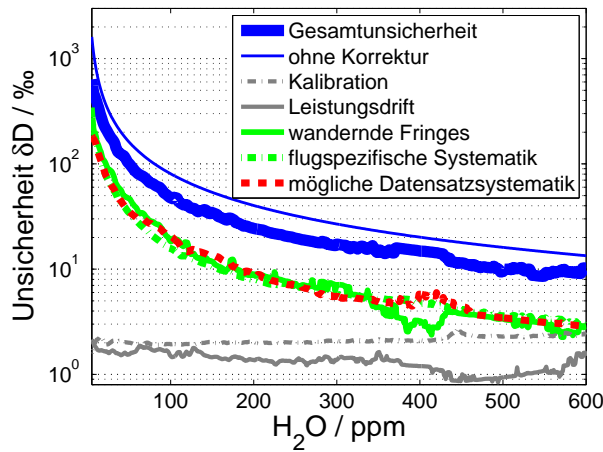


Abbildung 57: Zusammensetzung der Messaccuracy von ISOWAT I. Die Messaccuracy von ISOWAT I hängt ab von wandernden optischen Interferenzen $U_{I,1}$, zeitstabilen optischen Interferenzen (flugspezifische Systematik ($U_{I,2a}$), mögliche Datensatzsystematik ($U_{I,2b}$)), Kalibrationsunsicherheit (U_K) und Messunsicherheit durch Leistungsdrift (U_D, U_F)

Gesamte Messunsicherheit

Als Gesamtunsicherheit U_G einer Messung wird angegeben:

$$U_G = \sqrt{U_A^2 + U_P^2} \quad (66)$$

4.3. Ausblick und Weiterentwicklung zu ISOWAT II

Auf Grundlage der Erfahrungen mit ISOWAT I wurde am Institut der verbesserte Prototyp ISOWAT II entwickelt. 2013 wurde ISOWAT II im Rahmen der Kampagne MUSICA (Multi-platform remote Sensing of Isotopologues for investigating the Cycle of Atmospheric water) [Schneider et al. 2014] für die flugzeuggestützte in-situ Validierung von HDO-Fernerkundungsmessungen eingesetzt.

Essentielle Anforderung an ISOWAT II war die Möglichkeit vertikale Profile zwischen



Abbildung 58: CASA C-212 des Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial während der Vorbereitungen für den ersten Messflug der MUSICA-Kampagne.

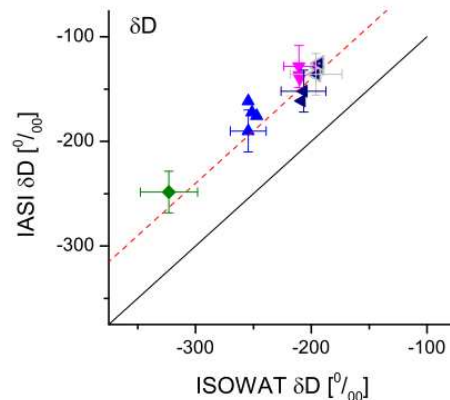


Abbildung 59: Vergleich der IASI-Fernerkundungsmessungen mit in-situ δD -Messungen von ISOWAT II aus [Schneider et al. 2014].

0 und 7000 m über dem Meeresspiegel aufzuzeichnen, d.h. in einem großen Feuchtigkeitsbereich von etwa 500 bis 30.000 ppm zu messen.

Über 1000 ppm verhält sich die untersuchte $H_2^{16}O$ Linie stark nichtlinear, bei 12.000 ppm ist sie fast vollständig gesättigt. Für eine exakte Messung muss die Nichtlinearitätskorrektur $f(c_{H_2^{16}O})$ daher sehr genau durchgeführt werden. Um δD über den angegebenen Feuchtigkeitsbereich mit einer Unsicherheit besser als 10 ‰ zu messen, muss $c_{H_2^{16}O}$ auf 1 ‰ genau bestimmt sein. Unkorrigierte Leistungsdrift wie bei ISOWAT I muss in dieser Folgeversion daher ausgeschlossen werden. Es wurden darum implementiert:

1. die kontinuierliche Aufzeichnung des unmodulierten Detektorsignals (Frequenz-Laserleistungs-Rampe) sowie die regelmäßige Aufzeichnung des Detektor-Nullsignals zur Leistungsnormierung.
2. eine hermetisch geschlossene Optik mit einer kontinuierlichen Zirkulationstrocknung zur Reduktion von Leistungsänderungen durch Änderungen der Hintergrundabsorption.
3. Analyse einer zusätzlichen, schwächeren $H_2^{16}O$ -Linie zur Erweiterung des möglichen Messbereichs über 12.000 ppm hinaus.

Der Messbereich wurde mit diesen Maßnahmen bis über 30.000 ppm erweitert⁵⁴. Eine ausführliche Beschreibung und Charakterisierung des neuen Systems findet sich in [Dyroff et al., 2014]⁵⁵. Im Rahmen der Kampagne MUSICA wurde ISOWAT II in einer CASA C-212

⁵⁴ δD -Messgenauigkeiten < 10 ‰ (über 1000 ppm).

⁵⁵Dyroff, Sanati, Christner et al., 2015, Airborne in situ vertical profiling of HDO/ $H_2^{16}O$ in the subtropical troposphere during the MUSICA remote sensing validation campaign, AMTD.

installiert. Abbildung 58 zeigt das Flugzeug während der Vorbereitungen zum ersten Messflug. Während der Kampagne wurden während sieben Flügen auf den Kanarischen Inseln erfolgreich δD -Vertikalprofile mit einer Messgenauigkeit besser als 10 ‰ gemessen. In [Schneider et al. 2014]⁵⁶ dienen sie zur Validierung von δD -Fernerkundungsmessungen. Abbildung 59 zeigt satellitengestützte δD -Fernerkundungsmessungen, die mit IASI (Infrared Atmospheric Sounding Interferometer) während der Kampagne durchgeführt wurden. Mithilfe der in-situ Messungen konnten die Fernerkundungsmessungen validiert werden. Weiter ermöglichten es die in-situ Messungen, einen systematischen δD -Bias von 50 ‰ in den Fernerkundungsmessungen zu identifizieren.

Eine Implementierung der neuen ISOWAT II-Technik auf der CARIBIC-Plattform ist für 2015 vorgesehen. Der CARIBIC-Datensatz soll so um regelmäßige Messung von δD der mittleren Troposphäre ergänzt werden. Eine deutliche Erweiterung des bis heute überschaubaren Datensatzes an in-situ δD -Messungen der mittleren Troposphäre ist von hohem Interesse für eine weitere Validierung von Fernerkundungsmessungen in verschiedenen Klimazonen, zur Validierung von Konvektionsparametrisierungen in Atmosphärenmodellen [Field et al. 2014] und wird tieferen Einblick in Regenverdunstung [Worden et al. 2007] und Isotopenaustausch in Wetterfronten geben.

Eine hermetisch abgeschlossene, getrocknete und temperatur-stabilisierte Optik reduziert zudem die Leistungsdrift durch veränderliche Hintergrundfeuchtigkeit und Verschiebungen des Laserarbeitspunktes. Dies erhöht die Effizienz des entwickelten Fringe Korrektur-Algorithmus. Die künftige Implementierung einer Nullluftmessung wird zudem die Bestimmung möglicher Biases und den Ausschluss einer Datensatzsystematik erlauben. Somit bietet der neue Prototyp auch bei trockenen Bedingungen das Potential das aktuelle Messlimit deutlich zu verbessern.

⁵⁶Schneider, Gonzalez, Dyroff, Christner et al., 2015, Empirical validation and proof of added value of MUSICA's tropospheric δD remote sensing products, AMT.

5. Weltweit erste regelmäßige in-situ Messungen von $\delta D(H_2O)$ in der oberen Troposphäre (UT)

Ca. 75 % des natürlichen Treibhauseffekts von 33 K wird durch Wasser in der Atmosphäre verursacht [Schmidt et al. 2010]. Voraussetzung für verlässliche Klimaprojektionen ist daher ein gutes Verständnis der troposphärischen Feuchtigkeitsverteilung und dominanter Dehydrierungs-Mechanismen [Forster 2002; Solomon et al. 2010; Riese et al. 2012; Sherwood et al. 2014].

In erster Ordnung lässt sich die troposphärische Feuchtigkeitsverteilung mithilfe des 'last saturation'-Konzepts beschreiben [Sherwood und Risi 2012], das Dehydrierung entsprechend der niedrigsten Temperatur in der Geschichte einer Luftmasse annimmt. Da die Troposphäre von sinkenden Temperaturen mit der Höhe gekennzeichnet ist, fällt die spezifische Luftfeuchtigkeit um mehrere Größenordnungen von etwa 1.000 bis 30.000 ppm am Boden bis auf ungefähr 3 bis 100 ppm an der Tropopause. Prozesse wie Luftmassenmischung oder Kondensatverdunstung führen zu Luftfeuchtigkeit, die von dem 'last saturation'-Konzept abweicht. Luftmassenmischung und Kondensatverdunstung sind in Atmosphärenmodellen durch Parametrisierungen repräsentiert. Durch die Komplexität der Prozesse sind entsprechende Parametrisierungen uneindeutig und aus Feuchtigkeitsmessungen allein nur schwer validierbar [Field et al. 2014].

Wasserisotopologe stellen in diesem Zusammenhang einen aussagekräftigen Parameter dar, der es erlaubt Dehydrierung durch Kondensation von anderen Prozessen wie Luftmassenmischung zu unterscheiden. In verschiedenen GCMs (General Circulation Models) wurde in den letzten Jahren daher die Simulation von Isotopologenverhältnissen implementiert. Wright et al. [2009] untersuchen mit Hilfe von Wasserisotopologen den Einfluss von Kondensatverdunstung im GISS-Modell. Risi et al. [2012] nutzen Wasserisotopologe, um überschätzte Diffusion als Ursache für einen Feuchtigkeitsbias des LMDZ4-Modells zu identifizieren. Field et al. [2014] bewerten mit Hilfe von Wasserisotopologen unterschiedliche Parametrisierungen konvektiver 'entrainment-strength' im GISS E2-Modell.

Zur Validierung der Modelle stehen Isotopologen-Messungen verschiedener Datensätze zur Verfügung. GNIP bietet umfangreiche Messungen der Isotopie von Niederschlägen. Satellitengestützte Messungen ermöglichen großräumige δD -Beobachtungen der unteren Troposphäre (SCIAMACHY, [Frankenberg et al. 2009]), mittleren Troposphäre (TES, [Worden et al. 2007]; IASI, [Schneider und Hase 2011]), TTL/LMS/LS (Tropical Tropopause Layer / LowerMost Stratosphere / Lower Stratosphere) (ACE-FTS, [Randel et al. 2012]; MIPAS, [Steinwagner et al. 2010]). Da Fernerkundungsmessungen mit hoher systematischer Unsicherheit behaftet sein können, stellen in-situ-Messungen der mittleren Troposphäre [Schneider et al. 2014]⁵⁷ und oberen Troposphäre (UT von Upper Troposphere) [Webster und Heymsfield 2003; Hanisco et al. 2007; Iannone et al. 2009b; Sayres et al. 2010] eine wertvolle Ergänzung der Fernerkundungsmessungen dar.

Besonders in der UT hat das modellierte δD eine hohe Sensitivität auf unterschiedliche Modellparametrisierungen [Schmidt et al. 2005; Sherwood und Risi 2012]. Messungen von δD der UT haben daher hohes Potential Modellparametrisierungen zu validieren. Satellitenmessungen haben jedoch nur eine geringe Messsensitivität auf δD in der UT. Wegen

⁵⁷Schneider, Gonzalez, Dyroff, Christner et al., 2015, Empirical validation and proof of added value of MUSICA's tropospheric δD remote sensing products, AMT.

geringer HDO-Konzentrationen stellen in-situ Messungen von δD der UT zudem solch eine große technische Herausforderung dar, dass bis heute nur wenige δD -in-situ-Messungen der UT von wenigen flugzeuggestützten Messkampagnen existieren [Webster und Heymsfield 2003; Hanisco et al. 2007; Iannone et al. 2009b; Sayres et al. 2010].

In dieser Doktorarbeit werden die weltweit ersten regelmäßigen in-situ Messungen von δD der UT vorgestellt. Sie wurden von 2010 bis 2014 im Rahmen des Projekts CARIBIC während 49 Interkontinentalflügen auf einem Passagierflugzeug gemessen und stellen eine einzigartige Erweiterung des existierenden Datensatzes dar.

In den folgenden Abschnitten wird

1. beschrieben, wie δD -Messungen von ISOWAT I mit hoher Messunsicherheit im CARIBIC-Datensatz identifiziert werden. Diese Messungen werden bei der folgenden Interpretation der Beobachtungen ausgeschlossen (Abschnitt 5.1.2).
2. der weltweit erste Datensatz mit regelmäßigen in-situ δD -Messungen der oberen Troposphäre vorgestellt.
3. ein Vergleich der δD -Messungen von CARIBIC mit publizierten Messungen durchgeführt (Abschnitt 5.2).
4. untersucht, ob unterschiedliche Transportpfade einen Einfluss auf δD der UT haben (Abschnitt 5.3).
5. in der tropischen UT beobachtetes hohes δD im Hinblick auf tropische Transportprozesse analysiert (Abschnitt 5.4).

5.1. CARIBIC: Regelmäßige in-situ Messung von $\delta D(H_2O)$

5.1.1. CARIBIC

In Rahmen des europäischen Forschungsprojekts CARIBIC (Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container) [Brenninkmeijer et al. 2007] werden regelmäßig ca. hundert Spurengaskonzentrationen und Aerosolparameter in der UT/LS analysiert. Ein Luftfrachtcontainer (3,1 m x 1,5 m x 1,6 m, 1,6 t, Abbildung 60) wurde dazu mit 15 wissenschaftlichen Messinstrumenten ausgerüstet. Während üblicherweise vier Langstreckenflügen pro Monat wird der Container im Frachtraum eines Lufthansa Airbus A340-600 installiert und über mehrere Leitungen mit einem fest installierten Einlasssystem verbunden. Von 2004 bis 2014 wurden von Frankfurt (Deutschland) aus Destination in Afrika, Ostasien, Süd- und Nordamerika angefliegen und Messungen auf über 300 Flügen durchgeführt.

Eines der Instrumente an Bord ist das ISOWAT I-Spektrometer. Es wurde von Dyroff et al. [2010] für vollautomatische flugzeug-gestützte Messungen von $H_2^{16}O$ und HDO bei niedrigsten Konzentrationen entwickelt (Abschnitt 4.2). Im April 2010 wurde das Instrument in die CARIBIC-Plattform integriert und misst seitdem regelmäßig das $HDO/H_2^{16}O$ -Verhältnis in der oberen Troposphäre. Über ein vorwärts gerichtetes, sub-isokinetisches Einlasssystem wird das Spektrometer mit Außenluft versorgt, die abgesehen von regelmäßigen Kalibrationssequenzen kontinuierlich vermessen wird. Um den Einfluss von Adsorption und Desorption von Wassermolekülen in der Einlassleitung zu minimieren, wurde die Verbindung zwischen Einlass und Instrument mit elektropoliertem Edelstahlrohr realisiert, das zusätzlich auf 60 °C geheizt wird. Durch den Staudruck am Einlass von 70-100 hPa wird ein

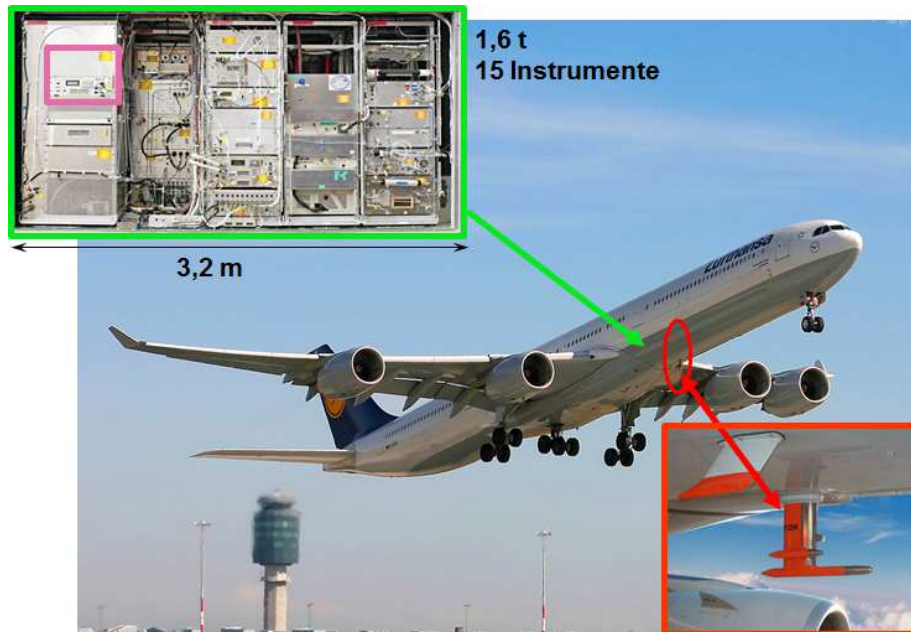


Abbildung 60: CARIBIC-Passagierflugzeug und Container mit Messtechnik. Auf vier Langstreckenflügen pro Monat wird das CARIBIC-Messlabor (links oben) im Laderaum eines Airbus A340-600 von Lufthansa installiert. grün: Container mit Messtechnik. rot: Lufterlasssystem (rechts unten). magenta: ISOWAT I-Spektrometer zur Messung von δD .

Fluss von 60-80 vol-l/min durch die Messleitung erreicht. Innerhalb des Containers werden davon 1,5 slpm abgezweigt und zur Analyse durch das ISOWAT I-Instrument geleitet. Alle 30 Minuten wird das Instrument automatisch für 5 Minuten bei einer Feuchtigkeit von ~ 500 ppm und einem δD von -109 ± 3 ‰ kalibriert (Abschnitt 4.1.4).

5.1.2. Messunsicherheit

Die Gesamtunsicherheit U_G einer einzelnen δD -Messung mit ISOWAT I wird während der Postprozessierung der Messspektren abgeschätzt (Abschnitt 4.2.4). Der größte Teil der Messunsicherheit wird durch optische Interferenzfringes im Messspektrum verursacht (U_1). U_1 hängt ab von dem Verhältnis der Amplitude dieser Fringes zur Amplitude der HDO-Absorption. Im Rahmen einer Korrektur der Fringes während der Postprozessierung lässt sich die Messunsicherheit um einen Faktor 2 reduzieren. Für eine effiziente Korrektur sind Messungen bei möglichst trockenen Bedingungen während eines Fluges nötig, die zur Bestimmung zeitstabiler Fringes genutzt werden. Abbildung 57 zeigt die mittlere δD -Messaccuracy von ISOWAT I, die auf Grundlage aller δD -Messungen mit CARIBIC bestimmt wurde. Bei Feuchtigkeiten unter 100 ppm steigt sie durch das zunehmende Fringe-zu-Signal-Verhältnis schnell an. Die Flughöhe des CARIBIC-Passagierflugzeugs bewegt sich üblicherweise zwischen 10 und 12 km. Damit befindet sich das Flugzeug in der trockenen Region der UT/LS und die gemessene Feuchtigkeit liegt zu 88 % unterhalb von 100 ppm im Bereich hoher δD -Messunsicherheit. Da die Messunsicherheit flugspezifische und möglicherweise auch datensatzspezifische Systematik ($U_{1,2}$) enthalten kann, erlaubt Mittelwertbildung nur eine eingeschränkte Senkung der Messunsicherheit (Abbildung 57).

Entsprechend der in-situ Messungen in Hanisco et al. [2007], Iannone et al. [2009] und Sayres et al. [2010] liegt der erwartete Messbereich von δD der UT/LS zwischen -800 bis -400 ‰. Um Signaturen im gemessenen δD unterscheiden und bewerten zu können, werden δD -Messungen mit einer Unsicherheit über 80 ‰ aus der Analyse ausgeschlossen.

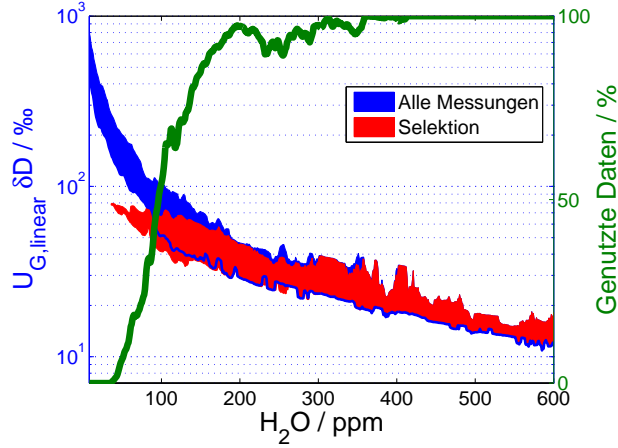


Abbildung 61: Interquartil der Messunsicherheit $U_{G,\text{linear}}$ von δD -Messungen mit ISOWAT I. blau: Alle δD -Messungen, die mit CARIBIC durchgeführt wurden. Bei etwa 100 ppm Feuchtigkeit übersteigt die mittlere $U_{G,\text{linear}}$ die Messunsicherheit von 100 %. rot: Selektierte Messungen. Für die selektierten Messungen liegt die geschätzte Messunsicherheit unter 80 %. grün: Anteil genutzter Daten. Durch die Qualitätsselektion sinkt der Anteil genutzter Daten bei Feuchtigkeit von 107 ppm unter 50 %. Unter 40 ppm Feuchtigkeit werden keine Messungen mehr verwendet.

U_G in Abbildung 57 gibt die mittlere Unsicherheit der δD -Messungen mit CARIBIC an und wurde unter Annahme statistischer Addition verschiedener Unsicherheitsterme berechnet. In Abschnitt 4.2.4 werden die Unsicherheitsterme beschrieben und charakterisiert. Für einzelne Messungen können sich die dominierenden Unsicherheitsterme $U_{I,1}$ und $U_{I,2}$ ungünstig, d.h. linear aufsummieren. Für eine eindeutige Interpretation auch selten beobachteter meteorologischer Ereignisse, wie z.B. Luft aus tropischen Zyklonen, wird zur Selektion von Messungen mit geringer Messunsicherheit daher eine konservativere $U_{G,\text{linear}}$ verwendet, die lineare Fehleraddition annimmt:

$$U_{G,\text{linear}} = U_K + U_D + U_F + U_{I,1} + U_{I,2} + U_P \quad (67)$$

- U_K : Unsicherheit der Kalibration
- U_D : Unsicherheit durch Leistungsdrift
- U_F : Unsicherheit der Nichtlinearitätskorrektur
- $U_{I,1}$: Unsicherheit durch wandernde Fringes
- $U_{I,2}$: Unsicherheit durch zeitstabile Fringeanteile
- U_P : Messprecision

Die dominierenden Unsicherheiten $U_{I,1}$ und $U_{I,2}$ sind unabhängig von der Isotopie einer Messung (Gleichungen 81 und 86)⁵⁸. Sie führen daher nicht zur bevorzugten Selektion von Messungen mit besonders hohem oder niedrigem δD . U_K , U_D und U_F sind klein aber isotope-abhängig. Um eine Systematik durch die Selektion ganz auszuschließen, wurden die drei Unsicherheiten nicht mit der gemessenen Isotopie sondern mit $R_D=0,5$ berechnet (siehe Berechnung der Unsicherheiten in Abschnitt 4.2.4).

Abbildung 61 zeigt den Gesamtfehler $U_{G,\text{linear}}$ der CARIBIC-Messungen mit und ohne Qualitätsselektion. Bis hinab zu Feuchtigkeiten von 200 ppm werden durch die Selektion mehr als 80 % der Messungen für die Analyse ausgewählt. Für niedrigere Feuchtigkeiten sinkt der Anteil nutzbarer Messungen und bei Feuchtigkeiten kleiner als 40 ppm werden durch die Filterung alle Messungen verworfen. Im Gegenzug sinkt vor allem bei niedriger

⁵⁸Das Fringe-zu-Signal-Verhältnis steigt bei sehr negativem δD . Unsicherheiten beziehen sich aber auf die Amplitude von HDO bei $\delta D=0$, d.h. Unsicherheiten sind in Einheiten von VSMOW- δD angegeben.

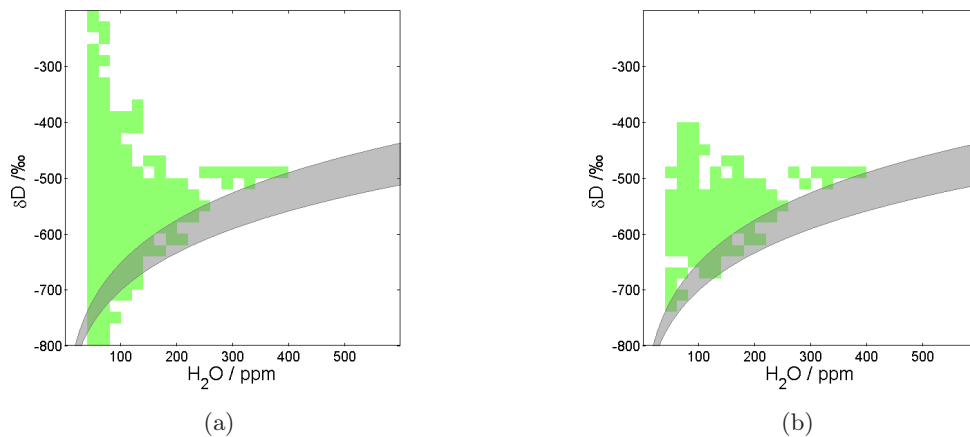


Abbildung 62: Demonstration der Verbesserung der Datenqualität durch Selektion von δD -Messungen mit hoher Messgenauigkeit. Der Nutzen der Datenselektion wird hier am Beispiel von δD -Messungen in Luftmassen extratropischer Herkunft demonstriert. graue Linie: Rayleigh-Kurven für unterschiedliche Bedingungen am Boden (Appendix B). Zur besseren Vergleichbarkeit der gesamten Messungen mit den selektierten Messungen sind nur Messungen bei Feuchtigkeiten über 40 ppm gezeigt. (a) δD extratropischer Luftmassen ohne Selektion. Ohne Selektion streuen die Messungen bei trockenen Bedingungen über den gesamten möglichen Messbereich. (b) δD extratropischer Luftmassen nach der Selektion. Nach der Selektion reduziert sich die Streuung der δD -Messungen bei niedrigen H_2O -Mischungsverhältnissen deutlich.

Feuchtigkeit die mittlere Messunsicherheit der verwendeten Messungen. Abbildung 62 zeigt den hohen Nutzen der Qualitätsfilterung am Beispiel der gemessenen Variabilität von δD in extratropischen Luftmassen.

Von 187 Flügen seit 2010 verliefen 67 wegen Dejustage der Optik ohne verwertbare δD -Messungen. δD -Messungen von weiteren 71 Flügen fallen nach der Qualitätsfilterung vollständig aus der Analyse. Diese Flüge bewegten sich in hohen geographischen Breiten und damit zum großen Teil in der trockenen Stratosphäre. Übrig bleiben Messungen von 49 Flügen, die vorwiegend Destinationen in den feuchteren Tropen ansteuerten. Für diese Flüge beträgt die Datenausbeute 19% der Messzeit. Dies entspricht 75 Stunden an δD -Messungen mit einer Zeitauflösung von 1 Hz.

Der Datensatz von δD -Messungen mit CARIBIC übertrifft damit die Summe aller auf Forschungsflugzeugen durchgeführten in-situ Messungen von δD der oberen Troposphäre. Zudem ermöglicht die große räumliche und zeitliche Verteilung der Daten repräsentativere Informationen zu extrahieren, als es aus wenigen vor allem auf Mittelamerika konzentrierten Messkampagnen [Webster und Heymsfield 2003; Hanisco et al. 2007; Sayres et al. 2010] bisher möglich war.

5.1.3. Wolkenpartikel

Der Einlass für die Versorgungsleitung des ISOWAT I-Spektrometers ist in Flugrichtung orientiert. In Wolken (31% der selektierten Messungen) wird daher die Gasphase mitsamt Wolkenpartikeln gemessen (H_2O_{Messung} , $\delta D_{\text{Messung}}$). CARIBIC- δD Messungen beziehen sich damit auf die gesamte Feuchtigkeit einer Luftmasse, d.h. auf die Summe von Wasserdampf und Wolkenpartikeln. (a) Luftverdrängung des Flugzeugs führt abhängig vom Anstellwinkel zu einer Erhöhung der Partikelzahl an der Einlassposition um 12-19%. (b) Das sub-isokinetische Einlasssystem (Durchmesser der Öffnung 4 mm) bewirkt abhängig

von der Flugzeuggeschwindigkeit (v_{Flugzeug}) und der Flussgeschwindigkeit in der Einlassleitung (v_{Gas}) eine weitere Erhöhung der Partikelzahl im Einlass um 220-500 % [Brenninkmeijer et al. 2007]. Für Teilchen mit Durchmesser größer als $10 \mu\text{m}$ entspricht die Erhöhung der Partikelzahl durch das sub-isokinetischen Einlass ungefähr dem Verhältnis von v_{Flugzeug} zu v_{Gas} [Liu et al. 1989]. Die Annahme eines Partikeldurchmessers über $10 \mu\text{m}$ ist in der UT/LS und vor allem von den Wolkenteilchen mit der größten Wassermenge meist erfüllt ([Dyroff et al. 2014] und Zitate darin). Für jede Messung wird ein Partikelanreicherungsfaktor [AF , Erhöhung der Partikelzahl wegen (a) und (b)] berechnet [Brenninkmeijer et al. 2007]. Da sich δD von Wasserdampf und Wolkenteilchen unterscheidet, wird der Einfluss der erhöhten Partikelzahl im Einlass entsprechend AF korrigiert. Im Folgenden wird die Korrektur und entsprechende Unsicherheit erläutert.

Ein Photoakustik-Diodenlaser-Spektrometer für Feuchtigkeitsmessungen [Dyroff et al. 2014] ist wie auch ISOWAT I an den vorwärts gerichteten Einlass angeschlossen ($\text{H}_2\text{O}_{\text{Messung,PA}}$). Mit einem zweiten Messkanal vermisst es zudem die Feuchtigkeit in der Gasphase ($\text{H}_2\text{O}_{\text{Gas}}$) in Luft aus einem seitwärts gerichteten Einlasssystem. Aus Kombination der beiden Messkanäle wird unter Berücksichtigung des Partikelanreicherungsfaktors (AF) die Menge von Flüssigkeit in Wolkenteilchen bestimmt:

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{Wolke}} = \frac{\text{H}_2\text{O}_{\text{Messung,PA}} - \text{H}_2\text{O}_{\text{Gas}}}{AF} \quad (68)$$

Die ermittelte Gesamtfeuchtigkeit einer Luftmasse nach der Korrektur um AF beträgt:

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{Gesamt}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{Gas}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{Wolke}} \quad (69)$$

Außerhalb von Wolken gilt:

$$\delta D_{\text{Gesamt}} = \delta D_{\text{Gas}} = \delta D_{\text{Messung}} \quad (70)$$

In Wolken ist $\delta D_{\text{Messung}}$ wegen AF übermäßig durch die Isotopie der Wolkenteilchen (δD_{Wolke}) geprägt:

$$\delta D_{\text{Messung}} = \frac{\delta D_{\text{Gas}} \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{Gas}} + \delta D_{\text{Wolke}} \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{Wolke}} \cdot AF}{\text{H}_2\text{O}_{\text{Gas}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{Wolke}} \cdot AF} \quad (71)$$

Bei Temperaturen typischerweise unter -40°C ist $\text{H}_2\text{O}_{\text{Wolke}}$ gefroren. Als Ursprung der Wolkenteilchen kommt in-situ Kondensation in Cirrus-Wolken oder Eishebung in starker Konvektion in Frage. Im Fall von in-situ-Bildung liegt δD_{Wolke} aufgrund der dampfdruckbedingten Gleichgewichtsfractionierung höher als δD_{Gas} . Im Fall konvektiver Eishebung kann δD_{Wolke} den hohen Anteil schwerer Wasserisotopologe niedrigerer Höhen archivieren [Webster und Heymsfield 2003] und noch weiter über δD_{Gas} liegen. $\delta D_{\text{Messung}}$ ist in Wolken daher zu hoch und muss entsprechend AF und δD_{Wolke} korrigiert werden. Da Linienflug-

zeuge direkte Konvektion vermeiden und konvektiv gehobenes Eis wegen größerem Partikeldurchmesser schneller sedimentiert als Eis in Cirrus-Wolken, wurde zur Abschätzung von δD_{Wolke} Eisbildung im isotopischen Gleichgewicht mit dem Wasserdampf angenommen:

$$R_{\text{Wolke}} = R_{\text{Gas}} \cdot \alpha_{\text{D,Eis,Gas}}(T) \quad (72)$$

$\alpha_{\text{D,Eis,Gas}}(T)$: temperaturabhängiger Gleichgewichts-Fraktionierungsfaktor über Eis nach Jancso und Van Hook [1974]

Aus der δ -Definition folgt:

$$\delta D_{\text{Wolke}} = \left(\left(\frac{\delta D_{\text{Gas}}}{1000} + 1 \right) \cdot \alpha_{\text{D,Eis,Gas}}(T) - 1 \right) \cdot 1000 \quad (73)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 73 in Gleichung 71 und unter Verwendung von $\text{H}_2\text{O}_{\text{Gas}}$ und $\text{H}_2\text{O}_{\text{Wolke}}$ des Photoakustik-Spektrometers sowie $\delta D_{\text{Messung}}$ von ISOWAT I lassen sich δD_{Gas} und δD_{Wolke} berechnen.

Aus δD_{Gas} und δD_{Wolke} folgt schließlich δD_{Gesamt} :

$$\delta D_{\text{Gesamt}} = \frac{\delta D_{\text{Gas}} \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{Gas}} + \delta D_{\text{Wolke}} \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{Wolke}}}{\text{H}_2\text{O}_{\text{Gas}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{Wolke}}} \quad (74)$$

δD_{Gesamt} bezeichnet also das δD der gesamten Feuchtigkeit einer Luftmasse nach Korrektur erhöhter Partikelzahl im Einlasssystem. Für die Analysen der δD Messungen mit CARIBIC in den folgenden Abschnitten wird das korrigierte δD_{Gesamt} und $\text{H}_2\text{O}_{\text{Gesamt}}$ verwendet. Selektierte Messungen ohne Wolken (69 %) sind von dieser Korrektur nicht beeinflusst. Um die Unsicherheit der AF -Korrektur (U_{AF}) für δD_{Gesamt} in Wolken abzuschätzen, wurde $\delta D_{\text{Gesamt, konvektiv}}$ für konvektiv gehobenes Eis berechnet:

$$\delta D_{\text{Wolke, konvektiv}} = \delta D_{\text{Wolke}} + 200\text{‰} \quad (75)$$

U_{AF} wird dann berechnet als:

$$U_{AF} = |\delta D_{\text{Gesamt}} - \delta D_{\text{Gesamt, konvektiv}}| \quad (76)$$

U_{AF} ist gering für Beobachtungen mit sehr kleinem oder sehr hohem Eisgehalt. Messungen mit mittlerem Eisgehalt und resultierender $U_{AF} > 30\text{‰}$ werden aus der Analyse ausgeschlossen.

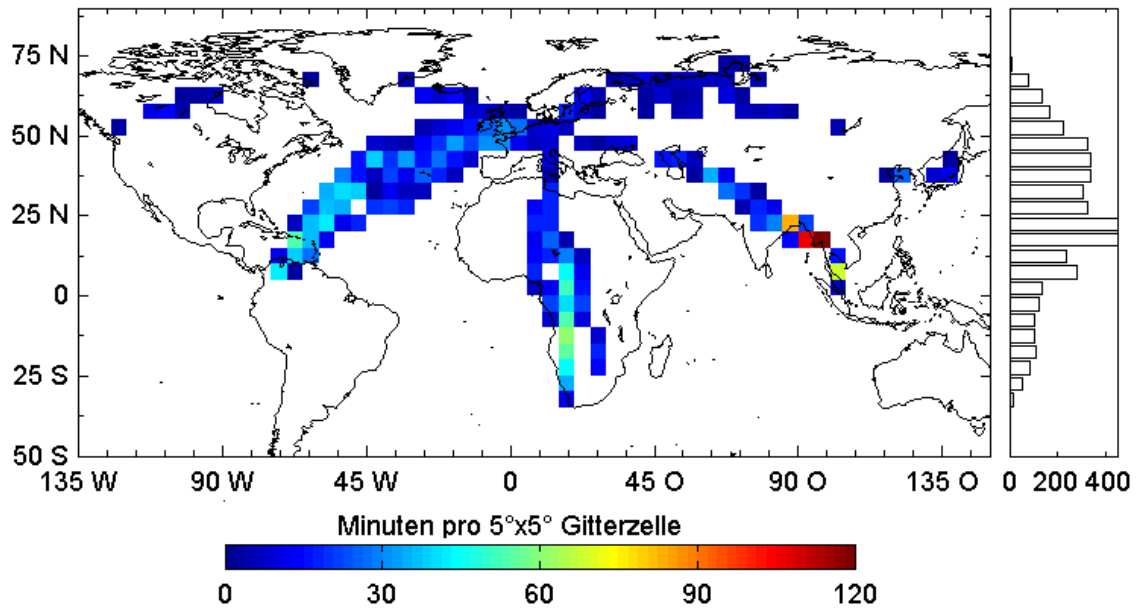


Abbildung 63: Verteilung der Messzeit von δD . Von 2010 bis 2014 wurde während 75 Messstunden (43 Stunden davon in den Tropen) auf 49 Flügen δD mit einer Messgenauigkeit besser als 80 % gemessen. Der Farbcode zeigt die Messminuten pro $5^\circ \times 5^\circ$ -Gitterzelle. Das Histogramm auf der rechten Seite zeigt die Messminuten in 5° -Intervallen geographischer Breite. Wegen der hohen Messunsicherheit bei trockenen Bedingungen konzentriert sich der Hauptteil der selektierten Messungen auf äquatornahe Breiten (57 % zwischen $30^\circ N/S$).

5.1.4. Flugrouten

Seit 2010 werden regelmäßig δD -Messungen auf der CARIBIC-Plattform durchgeführt. Flugrouten liegen zwischen Frankfurt und Südamerika (Caracas, Bogota), Südafrika (Kapstadt, Johannesburg), Ostasien (Bangkok, Kuala Lumpur, Osaka) und Nordamerika (Vancouver). Abbildung 63 zeigt die globale Verteilung der Messungen von δD .

Insgesamt wurden 75 Stunden an Messungen mit einer Gesamtunsicherheit besser als 80 % aufgezeichnet. Wegen der höheren Feuchtigkeit in 10 bis 12 km Höhe in den Tropen stammen 43 Stunden von Breiten zwischen $\pm 30^\circ N/S$. In höheren Breiten mit häufigem Vorkommen trockener Stratosphärenluft (~ 5 ppm) und größerer Messunsicherheit ist die Datenausbeute gering und auf Ereignisse mit frisch aufsteigender, feuchter Luft beschränkt. 65 % der Messungen fallen in das boreale Winterhalbjahr (Oktober-März) und 35 % in die Sommerhälfte (April-September).

5.2. Vergleich der $\delta D(H_2O)$ -Messungen mit existierenden Beobachtungen

Zur Einordnung der CARIBIC-Messungen wird nun ein kurzer Überblick zum Stand der Isotopologen-Forschung in der UT/LS-Region (obere Troposphäre/untere Stratosphäre von Upper Troposphere/Lower Stratosphere) gegeben.

Der zunehmende Dehydrierungsgrad mit der Höhe in der Troposphäre lässt stark negatives δD von Wasserdampf in der Höhe erwarten. Rozanski und Sonntag [1982] und Taylor [1984] bestätigten diesen Zusammenhang mittels flugzeuggestützter Sammlung von Wasserdampfproben in Kühlfallen und anschließender Vermessung der Proben mit IRMS. Abbildung 64 illustriert das abfallende δD mit der Höhe mit Rayleigh-Kurven für kondensationsbedingte Dehydrierung. Im Gegensatz zu dem theoretischen Kondensations-Modell zeigten ATMOS-Fernerkundungsmessungen [Moyer et al. 1996] ein δD von Wasserdampf der LS, das mit -650 ‰ ein etwa dreimal so hohes $HDO/H_2^{16}O$ -Verhältnis aufweist, als durch Kondensa-

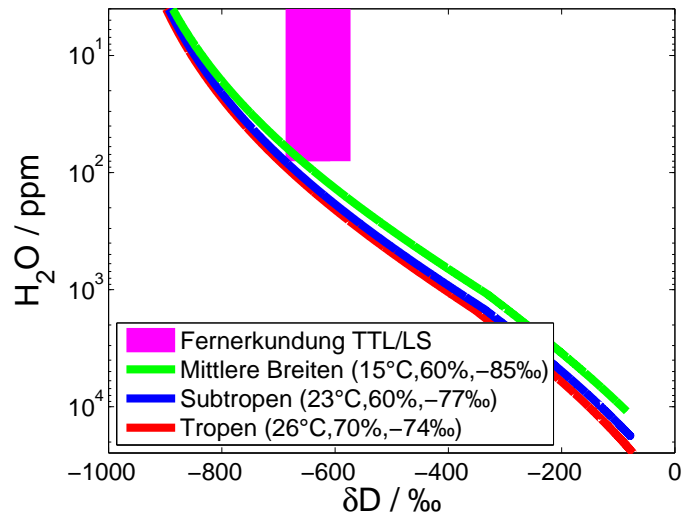


Abbildung 64: Rayleigh-Modell und veröffentlichte δD -Werte von Wasserdampf der TTL und LS. Rayleigh-Kurven beschreiben das sinkende δD mit steigendem Dehydrierungsgrad. Durch unterschiedliche Feuchtigkeit am Boden und die Abhängigkeit des Fraktionierungsfaktors von der Temperatur unterscheiden sich die Kurven leicht für die verschiedenen Klimazonen. rot/blau/grün: Rayleigh-Kurven für unterschiedliche Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit und Isotopie am Boden und thermodynamische Profile unterschiedlicher Klimazonen (Appendix B). magenta: Fernerkundungsmessungen von δD der TTL/LS [Moyer et al. 1996; Johnson et al. 2001b; Kuang 2003; Steinwagner et al. 2010]. Die Fernerkundungsmessungen liegen deutlich über der Vorhersage des Rayleigh-Kondensations-Modells.

tion zu erwarten ist. FIRS-2-Fernerkundungsmessungen [Johnson et al. 2001b] bestätigten die Beobachtungen und Kuang [2003] identifizierten in ATMOS-Messungen einen geringen δD -Gradienten über die gesamte TTL (Tropical Tropopause Layer). In-situ Messungen von Hanisco et al. [2007] und Sayres et al. [2009] untermauerten in den folgenden Jahren das hohe δD der Fernerkundungsmessungen. Steinwagner et al. [2010] identifizierten mit MIPAS-Fernerkundungsmessungen eine Saisonalität von δD der TTL, die als isotopisches 'Tape-Recorder'-Signal in der Stratosphäre zu beobachten ist.

Um die Beobachtungen zu erklären, wurden verschiedene Prozesse vorgeschlagen und in Modelle implementiert. Moyer et al. [1996] diskutieren konvektive Eishebung und Injektion von Eis mit hohem δD in die TTL oder Stratosphäre. Keith [2000] schlägt eine Kombination aus konvektiver Eishebung und kinetischer Isotopenfraktionierung durch Cirrus-Bildung bei Eisübersättigung in der TTL vor. Johnson et al. [2001] reproduzieren die Beobachtung mit einem Luftmassen-Mischmodell. Da sich Beobachtungen im Wesentlichen auf die LMS (Lowermost Stratosphere), LS und untere bis mittlere Troposphäre beschränken, ist eine eindeutige Zuordnung zu einem der Prozesse bis heute nicht möglich.

In-situ δD -Messungen in der UT/LS sind wegen der geringen HDO-Konzentrationen (ppt) äußerst anspruchsvoll. Der bis heute existierende Datensatz von in-situ δD -Messungen in der UT/LS ist daher sehr begrenzt und auf wenige Forschungskampagnen beschränkt. Webster und Heymsfield [2003] veröffentlichten δD -Messungen, die mit dem ALIAS-Instrument (Aircraft Laser Infrared Absorption Spectrometer) von Florida aus durchgeführt wurden (28 Messstunden). In der Kampagne wurden gezielt konvektive Ereignisse durchflogen und das hohe δD von konvektiv gebildetem Eis untersucht. Mit CARIBIC-Beobachtungen sind diese Messungen daher nur eingeschränkt vergleichbar.

Während der Kampagnen AVE-WIIF, CR-AVE, TC4 führten Hanisco et al. [2007] und Say-

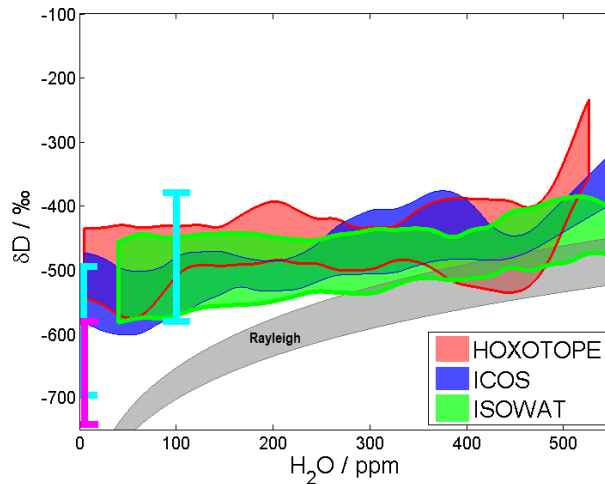


Abbildung 65: δD -Messungen mit ISOWAT I im Vergleich zu δD -Messungen anderer Instrumente. Farbige Flächen zeigen das Interquartil der δD -Messungen in Intervallen der Luftfeuchtigkeit mit einer Breite von 20 ppm. Die Instrumente ICOS (IC) und HOXOTOPE (HO) wurden während der Messkampagnen AVE-WIIF (IC, HO), CR-AVE (IC), TC4 (IC, HO) für δD -Messungen in der UT/LS über Mittelamerika (0 - $35^\circ N$) eingesetzt [Hanisco et al. 2007; Sayres et al. 2009]. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Messkampagnen sind nur ISOWAT I-Messungen zwischen $35^\circ N/S$ gezeigt. magenta: Fernerkundungsmessungen mit ALIAS [Moyer et al. 1996; Kuang 2003]. cyan: Fernerkundungsmessungen mit ACE-FTS [Randel et al. 2012]. grau: Rayleigh-Kondensations-Modell für unterschiedliche Bedingungen am Boden (oberste Kurve: $20^\circ C$, 60% relative Luftfeuchtigkeit, -80% im δD am Boden; unterste Kurve $26,5^\circ C$, 80% relative Luftfeuchtigkeit, -130% im δD am Boden, Appendix B.2).

res et al. [2009] δD -Messungen mit den Instrumenten HOXOTOPE und ICOS durch (Abbildung 65) und erweiterten den Datensatz an δD der UT/TTL/LMS um 40 Messstunden. 7 Stunden der Messungen wurden in der UT bei Feuchtigkeit von über 40 ppm gemessen. Vor diesem Hintergrund erweitert CARIBIC mit 75 Stunden δD -Messung erheblich den bestehenden Datensatz von δD der UT. Abbildung 65 zeigt die CARIBIC-Messungen im Vergleich mit den veröffentlichten Beobachtungen. Im Rahmen der beobachteten Variabilität stimmen die CARIBIC-Messungen gut mit den veröffentlichten Werten von ICOS und HOXOTOPE [Hanisco et al. 2007; Sayres et al. 2009] überein. δD der drei Instrumente liegt im feuchteren Bereich relativ nahe am δD des Rayleigh-Modells ($\sim +100\%$ bei 550 ppm). Zu niedrigerer Feuchtigkeit hin zeigen die Beobachtungen der drei Instrumente Änderungen im δD , die deutlich geringer sind, als durch graduelle Dehydrierung nach Rayleigh zu erwarten. Der UT/LS-Endwert bei etwa 5 ppm kann von ISOWAT I wegen steigender Messunsicherheit bei niedrigen Feuchtigkeiten nicht bestimmt werden. ICOS und HOXOTOPE beziffern ihn auf $-500 \pm 50\%$.

Die in-situ Messungen von ICOS und HOXOTOPE zeigen $HDO/H_2^{16}O$ -Verhältnisse in der TTL/LMS, die 3 bis 4 mal über der Erwartung nach Rayleigh liegen. Dies stimmt qualitativ mit δD -Fernerkundungsmessungen der TTL/LS von ATMOS (-660% , [Moyer et al. 1996; Kuang 2003]), FIRS-2 (-660% , [Johnson et al. 2001b]), MIPAS (-598% , [Steinwagner et al. 2010]) und ACE-FTS (-595% , [Randel et al. 2012]) überein. Abbildung 65 zeigt das UT/LS- δD von ATMOS und ACE-FTS. Fehlerbalken geben eine mögliche systematische Unsicherheit der Mittelwerte an. ACE-FTS stellt zudem δD -Messungen für die Flughöhe von 10 bis 12 km zur Verfügung [Randel et al. 2012]. Das mittlere von ACE-FTS bei 100 ppm gemessene δD ([Randel et al. 2012], Fig. 13) ist daher ebenfalls in Abbildung 65 dargestellt. Im Rahmen der Unsicherheiten stimmt es gut mit den δD -Messungen von CARIBIC überein.

5.3. Hat der Transportpfad Einfluss auf $\delta D(H_2O)$ der UT?

Ca. 75 % des natürlichen Treibhauseffekts von 33 K wird durch Wasser in der Atmosphäre verursacht [Schmidt et al. 2010]. Trotz geringer Konzentrationen hat besonders Feuchtigkeit in der UT/LS (obere Troposphäre/untere Stratosphäre von Upper Troposphere/Lower Stratosphere) einen starken Einfluss auf das Strahlungsgleichgewicht der Atmosphäre [Colman 2004]. Forster [2002], Solomon et al. [2010] und Riese et al. [2012] zeigen mit Klimasimulationen eine positive Rückkopplung der Feuchtigkeit an der Tropopausen auf die globalen Temperaturen. Ein genaues Verständnis der Dehydrierungs-Prozesse und der Transportpfade in die UT/LS ist daher eine Voraussetzung für die verlässliche Vorhersagen künftiger globaler Temperaturen.

Während Messungen mit CARIBIC in der UT/LS werden regelmäßig Luftmassen aus unterschiedlichen Dehydrierungs-Kanälen beobachtet. Zahn et al. [2014]⁵⁹ identifizieren für die Feuchtigkeit in 10 bis 12 km Höhe mithilfe von potentieller Temperatur, relativer Luftfeuchtigkeit und Rücktrajektorien Transportmechanismen wie tropische Konvektion, Hadley-Zirkulation, extratropische WCBs (Warm Conveyor Belts) und die stratosphärische Brewer-Dobson-Zirkulation. GCMs prognostizieren besonders für die UT eine besonders hohe Sensitivität der Isotopie auf unterschiedliche Dehydrierungs-Mechanismen [Schmidt et al. 2005; Sherwood und Risi 2012]. Aufgrund der geringen Sensitivität von δD -Fernerkundungsmessungen in der extratropischen UT und der begrenzten Zahl an in-situ δD -Messungen in der extratropischen UT ist jedoch nicht belegt, ob die unterschiedlichen Transportpfade und Dehydrierungs-Prozesse eine Signatur im δD der UT hinterlassen, die über eine mittlere Feuchtigkeits- δD -Relation hinausgeht.

Im Folgenden werden δD -Messungen von CARIBIC verwendet, um die Frage zu beantworten, ob unterschiedliche Transportkanäle und Dehydrierungs-Prozesse isotopische Signaturen in der UT hinterlassen. Aufgrund des aktuellen Messlimits von ISOWAT I bei 40 ppm Feuchtigkeit beschränken sich δD -Messungen von CARIBIC auf die UT. Transportkanäle wie die stratosphärische Brewer-Dobson-Zirkulation und Prozesse in der TTL können daher mit den Messungen nicht untersucht werden. Innerhalb des Messbereichs liegen Luftmassen aus extratropischen WCBs, tropischer Konvektion und tropischen Wirbelstürmen. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über mögliche Isotopologen-Prozesse in diesen Transportkanäle gegeben und anschließend gezeigt, dass in δD -Messungen von CARIBIC entsprechende Signaturen zu erkennen sind.

5.3.1. Transportkanäle in die UT

Barokline Zyklone der mittleren Breiten Barokline Zyklone und Antizyklone prägen auf synoptischen Zeitskalen die atmosphärische Variabilität der mittleren Breiten [Trenberth 1991]. Extratropische Zyklone sind verantwortlich für einen großen Teil des Feuchtigkeits-transportes in Richtung der Pole und größere Höhen der Troposphäre [Stewart et al. 1998]. Pauluis et al. [2008] schätzen den Beitrag feucht-adiabatisch aufsteigender Luft in den mittleren Breiten zum gesamten polwärts gerichteten atmosphärischen Energietransport auf bis zu 50 %. Wegen der inhomogenen Landmassenverteilung konzentrieren sich extratropische Zyklone der nördlichen Hemisphäre auf den Atlantischen und Pazifischen Ozean [Gulev et al. 2001] mit verstärkter Auftrettsfrequenz im Winter [Eckhardt et al. 2004]. Typische Transportkanäle in extratropischen Zyklonsystemen sind (1) 'Dry Intrusions' hinter Kaltfronten, in denen Luft von der UT/LS bis zur unteren Troposphäre sinkt, (2) 'Cold

⁵⁹Zahn, A., Christner, E. et al. (2014). Processes controlling water vapor in the upper troposphere/lowermost stratosphere: An analysis of 8 years of monthly measurements by the IAGOS-CARIBIC observatory. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*.

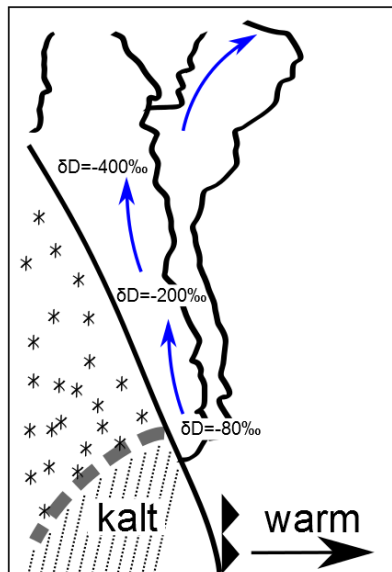


Abbildung 66: Stratiforme Dehydrierung in Warm Conveyor Belts (WCBs). blau: Transportpfad in die obere Troposphäre (UT). WCBs steigen aus dem Warmsektor eines baroklinen Zyklons bis in die UT und stellen einen wichtigen Transportpfad in die UT der mittleren Breiten dar. Im Fall gradueller Dehydrierung durch Kondensation liegt das Isotopologenverhältnis von Wasserdampf aus WCBs nahe am Rayleigh-Kondensations-Modell.

Conveyor Belts', die Luft bis in die mittlere Troposphäre transportieren und (3) 'Warm Conveyor Belts', welche Luft bis in die UT befördern.

WCBs starten im Warmsektor des Zyklonsystems, steigen vor der Kaltfront von der ABL (atmosphärische Grenzschicht von Atmospheric Boundary Layer) bis in die UT auf und sind in Satellitenbildern als charakteristische Wolkenbänder erkennbar. Sie führen große Mengen Feuchtigkeit mit sich [Eckhardt et al. 2004] und stellen einen schnellen Transportkanal dar, der Luft in wenigen Tagen von der ABL bis in die UT und LMS (Lowermost Stratosphere) befördern kann [Wernli 2002].

Eckhardt et al. [2004] zeigen für WCBs eine fast vollständige Konversion der transportierten Feuchtigkeit in Niederschlag. Zur Beschreibung des Transports in WCBs bietet sich daher effiziente Abreicherung an schweren Wasserisotopologen nach Rayleigh an [Gedzelman und Lawrence 1982; Gedzelman und Arnold 1994]. Abbildung 64 illustriert die Abreicherung nach Rayleigh für ein mittleres thermodynamisches Profil der mittleren Breiten. Durch eingebettete flache Konvektion in WCBs [Boutle et al. 2011] sind positive Abweichungen von δD zu Rayleigh denkbar.

Hochreichende Konvektion Hochreichende Konvektion (deep convection, Abbildung 67a) ist ein weiterer wichtiger Kanal für Transport von Feuchtigkeit in die oberen Troposphäre [Gray et al. 1975; Soden und Fu 1995; Horváth und Soden 2008]. Sie wird verursacht durch den hohen Energieinhalt (latente und fühlbare Wärme) bodennaher Luft in geographischen Breiten hohen Strahlungseinfalls und ist deshalb besonders in tropischen Breiten ein ausgeprägtes Phänomen. Mit fallender Intensität und Häufigkeit tritt hochreichende Konvektion über tropischen Kontinentalregionen, in Monsungebieten und über dem tropischen Ozean auf [Xu und Zipser 2012].

Im Vergleich zu baroklinen Zyklonen und Wetterfronten der Extratropen führen die hohen vertikalen Geschwindigkeiten der barotropen tropischen Konvektion zu wesentlich komplexeren Isotopologen-Prozessen:

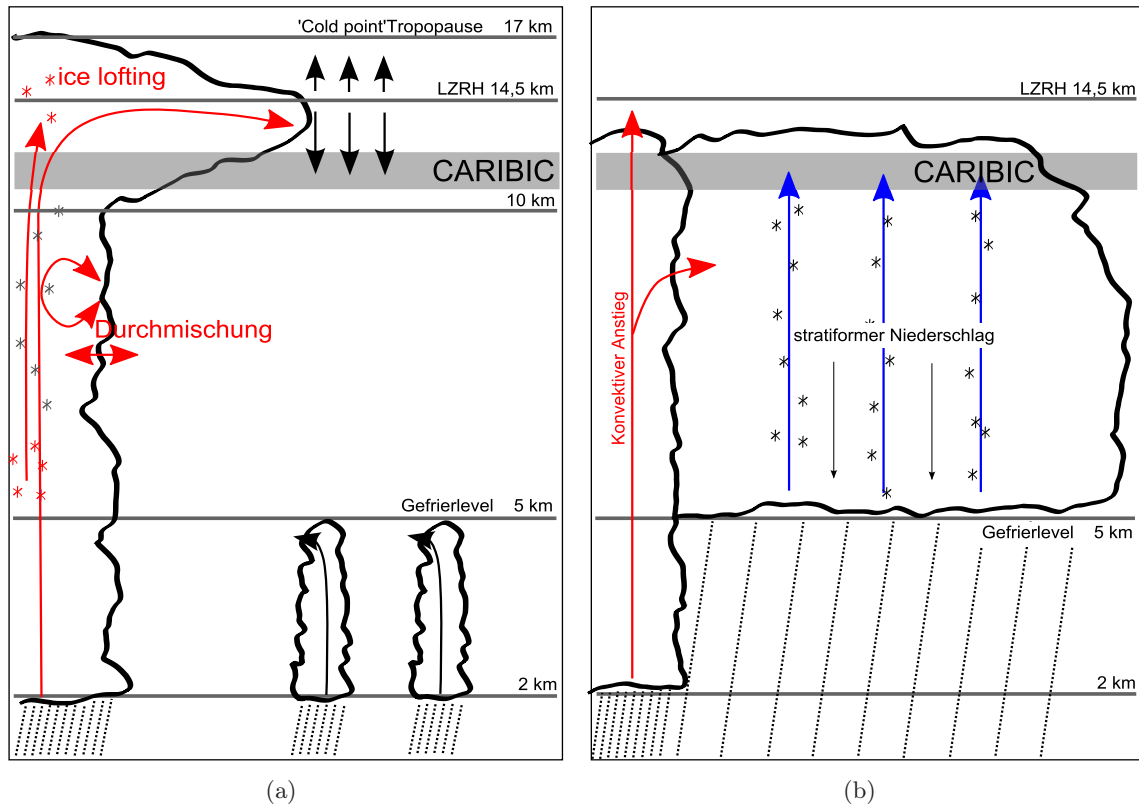


Abbildung 67: Transportpfade in die tropische obere Troposphäre (UT). rot: Konvektiver Transport. blau: Langsame Dehydrierung und stratiformer Niederschlag. **(a)** Konvektion nach Folkins und Martin [2005]. Hochreichende Konvektion hat ihre Hauptausflusshöhe in etwa 13 km Höhe. Luftmassen die unterhalb des LZRH (Level of Zero Radiative Heating) aus der Konvektion ausfließen, sinken im klimatologischen Mittel durch Strahlungskühlung ab und können zwischen 10 und 12 km Höhe von CARIBIC untersucht werden. Prozesse wie konvektive Eishebung oder starke Durchmischung von Luft können starke Abweichungen des Isotopologenverhältnisses von Wasserdampf zum Rayleigh-Modell verursachen. **(b)** Langsam aufsteigende Luftmassen in mesoskaligen Konvektionssystemen führen zu stratiformem Niederschlag und gradueller Dehydrierung.

1. Regenverdunstung und Isotopenaustausch zwischen fallendem Regen und Wasserdampf kann in der unteren Troposphäre zu sinkenden Isotopologen-Verhältnissen von Wasserdampf führen.
2. Hebung von unterkühlter Flüssigkeit (condensate retention) reduziert die Isotopenfraktionierung [Moyer et al. 1996]. Im theoretischen Grenzwertfall kompletter Kondensatrückhaltung und plötzlicher Ausregnung sinkt der Anteil schwerer Wasserisotope der Gasphase nur einmal entsprechend der Gleichgewichtsfraktionierung, anstatt nach Rayleigh graduell an schweren Isotopologen zu verarmen.
3. Abhängig von der Konzentration an Kondensationskeimen können bis zu Temperaturen von etwa -40°C unterkühlte Wassertropfen in Wolken existieren. Sie können ohne Fraktionierung durch homogenes oder heterogenes Gefrieren in die Eisphase übergehen oder durch den Wegener-Bergeron-Findeisen-Prozess (WBF) über die Gasphase auf Eispartikeln deponiert werden. Der WBF ist fraktionierend [Moyer et al. 1996; Bolot et al. 2013] und kann das δD von Wasserdampf gegenüber dem δD des Rayleigh-Modells erhöhen.
4. Luft mit starker Wasserdampfübersättigung gegenüber der Eisphase ist vor allem

bei niedrigen Temperaturen möglich. Sie führt zu kinetischer Fraktionierung bei der Eisbildung [Jouzel und Merlivat 1984] und kann das δD von Wasserdampf gegenüber dem δD des Rayleigh-Modells erhöhen.

5. Mischung von Luftmassen unterschiedlicher Feuchtigkeit und Isotopie führt zu positiven Abweichungen des δD zum Rayleigh-Modell. Im theoretischen Fall der Verdünnung einer Luftmasse mit Trockenluft sinkt deren spezifische Luftfeuchtigkeit, das Isotopologenverhältnis ändert sich jedoch nicht. Die Stärke des Effekts steigt mit dem Feuchtigkeitsunterschied der Endglieder. Besonders starke Abweichungen finden sich daher in der subtropischen unteren Troposphäre durch Mischung absinkender, trockener Luft mit feuchter Luft der planetaren Grenzschicht [Hurley et al. 2012; Schneider et al. 2014]. In tropischer Konvektion können vertikale Durchmischung und Entrainment zunehmende Abweichung von δD zu dem Rayleigh-Modell mit der Höhe bewirken [Sherwood und Risi 2012].
6. Die Bildung von Eis kann zur Archivierung des hohen Anteils schwerer Wasserisotope der mittleren Troposphäre führen. Konvektive Hebung von Eis (Ice Lofting) und Sublimation in untersättigter Luft der UT kann die Isotopie der UT in Richtung der Isotopie von Eis verschieben. Webster und Heymsfield [2003] untersuchten Eis in hochreichender Konvektion und fanden bis in die TTL ein δD_{Eis} von $-100 \pm 100 \%$. Ice Lofting hat daher das Potential isotopische Abreicherung in der UT vollständig zu kompensieren und δD der UT bis hinauf zum δD der ABL zu verschieben [Blossey et al. 2010].

Langsamer Aufstieg in den Tropen mit Bildung stratiformen Niederschlags Konvektion ist der Antrieb tropischen Wettergeschehens. Mit sinkenden vertikalen Geschwindigkeiten in alternder Konvektion kommt es oft zu mesoskaliger Wolkenbedeckung mit Ausdehnungen bis zu 1000 km [Houze 1997] (Abbildung 67b). Unter Kondensation können Luftmassen in den mesoskaligen Wolkensystemen weiträumig von der Wolkenbasis in der mittleren Troposphäre bis in die UT steigen [Houze 1997; Schumacher und Houze 2003; Houze 2004; Liu et al. 2012]. Aufgrund langsamer Aufstiegs geschwindigkeiten unter 1-2 m/s bildet sich während des Aufstiegs oft stratiformer Niederschlag [Houze 1997]. Schumacher und Houze [2003] beziffern den Anteil stratiformen Niederschlags am gesamten Niederschlag der Tropen auf etwa 40 % und den stratiformen Anteil tropischer Wolkenbedeckung auf 70 %. Ob graduelle Dehydrierung durch stratiforme Niederschlagsbildung in mesoskaligen Konvektionssystemen zu fallendem δD nach Rayleigh führt, ist unbelegt.

Tropische Zyklone Tropische Zyklone (Abbildung 68) bezeichnen um Tiefdruckgebiete rotierende tropische Windsysteme. Sie gehen einher mit hohen Windgeschwindigkeiten und schweren Niederschlägen. Kennzeichen sind ein bodennahes radial zum Zentrum gerichtetes rotierendes Windfeld, zentrumsnah aufsteigende Luft im 'Eyewall' sowie aufsteigende Luft in spiralförmigen Regenbänder und Ausfluss in der oberen Troposphäre. Tropische Zyklone können die Feuchtigkeit der oberen Troposphäre weiträumig um bis zu 50 % erhöhen [Ray und Rosenlof 2007] und stellen damit einen relevanten Transportkanal in den Subtropen und Tropen dar.

Durch ihre organisierte Struktur haben tropische Zyklone das Potential als effektive Fraktionierungskammern für Wasserisotope zu fungieren. Isotopenaustausch bodennah konvergierender Luft mit Niederschlägen in den Regenbändern kann zu starker Abreicherung schwerer Isotope in bodennaher Luftfeuchtigkeit führen, die zum Innern eines Wirbelsturms hin zunimmt [Lawrence et al. 1998]. Messungen, die in den Regenbändern tropischer Zyklone bis 6,5 km Höhe durchgeführt wurden, zeigen daher Regen und Wasserdampf mit

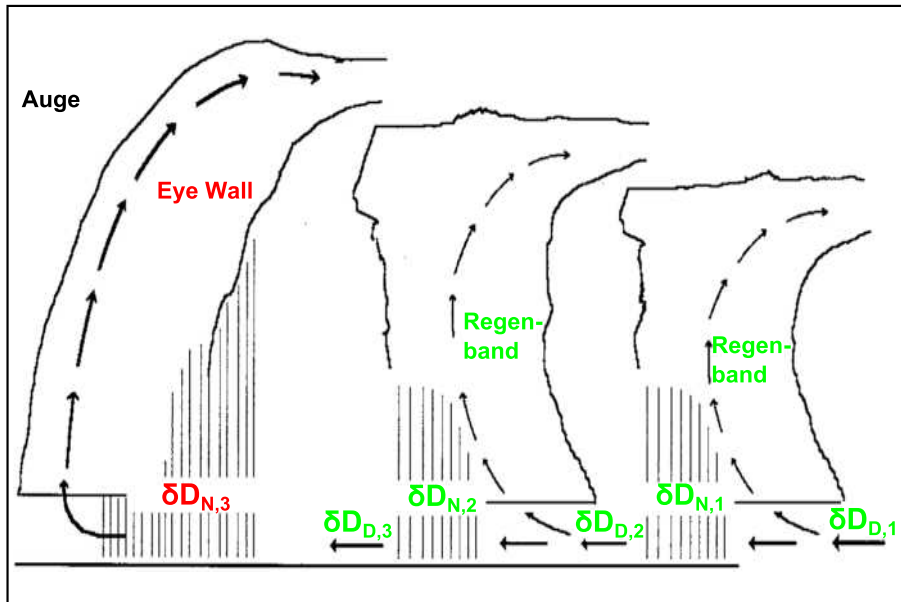


Abbildung 68: Isotopologienverhältnisse in einem tropischen Zyklon, adaptiert aus [Lawrence et al. 2002]. Durch Isotopenaustausch sinkt δD_D des Wasserdampfs und δD_N des Niederschlags zum Inneren eines tropischen Zyklons hin:

$$\delta D_{D,3} < \delta D_{D,2} < \delta D_{D,1}$$

$$\delta D_{N,2} < \delta D_{N,1}$$

Durch hohe Windgeschwindigkeiten im Inneren eines Zyklons kann unfraktionierte Sprühwasserverdunstung aus dem Ozean den Effekt kompensieren und hohe Isotopologienverhältnisse im Eye Wall erzeugen.

Isotopologienverhältnissen weit unterhalb des Rayleigh-Modells [Ehhalt und Östlund 1970; Lawrence und Gedzelman 1996; Lawrence et al. 1998; Lawrence et al. 2002; Gedzelman et al. 2003]. Im Gegensatz zu der starken Abreicherung schwerer Isotopologe in den Regenbändern wurde im zentralen Eye Wall hohes δD beobachtet [Ehhalt und Östlund 1970; Lawrence et al. 2002]. Ein Hurrikan-Modell [Gedzelman et al. 2003] kann diesen Verlauf der Isotopie unter Annahme verstärkter Verdunstung von Ozeansprühwasser im Zentrum eines Hurrikans reproduzieren.

5.3.2. Einteilung der Messdaten nach Luftmassenherkunft

Mithilfe der geographischen Position der CARIBIC-Messungen, der potentiellen Temperatur θ und von Rücktrajektorien werden im Folgenden die δD -Messungen in drei Gruppen unterteilt: Luftmassen tropischer Herkunft, Luftmassen extratropischer Herkunft und Luftmassen, die in der Nähe tropischer Zyklone gemessen wurden.

Die potentielle Temperatur entspricht der Temperatur eines Luftpakets nach adiabatischer Kompression auf Normaldruck:

$$\theta = T \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{R_L}{c_p}} \quad (77)$$

T : absolute Temperatur

p : Druck

p_0 : Normaldruck 1000 hPa

R_L : spezifische Gaskonstante für trockene Luft 287 J/(kg·K)

c_p : spezifische Wärmekapazität von Luft bei konstantem Druck 1003 J/(kg·K)

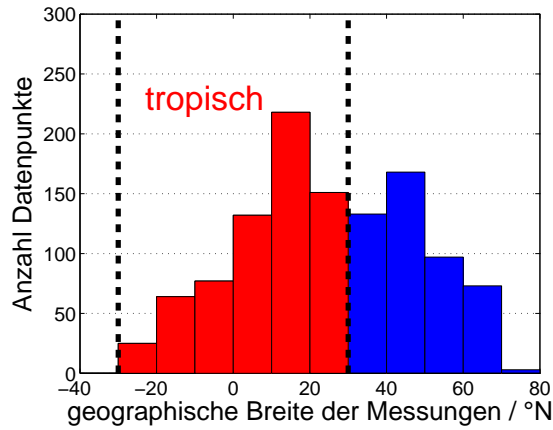
Während trocken-adiabatischen Transports ist θ erhalten und darum eine vergleichbarere Größe als zum Beispiel die Temperatur verschiedener Luftmassen. Am Boden entspricht θ etwa der Temperatur. Mit der Höhe steigt θ durch kondensationsbedingte Freisetzung latenter Wärme. In der UT sind Luftmassen fast vollständig dehydriert. θ spiegelt in der UT daher Temperatur und Feuchtigkeit einer Luftmasse vor dem Aufstieg wider. Da Luftfeuchtigkeit und Lufttemperatur am Boden üblicherweise mit zunehmender geographischer Breite sinken, kann θ in der UT ein Indikator für die Herkunft (geographische Breite) einer Luftmasse sein. Weil diabatische Prozesse wie Strahlungskühlung/-Erwärmung oder Luftmassenmischung die potentielle Temperatur einer Luftmasse ändern, wird diese Information nach mehreren Tagen in der UT jedoch zunehmend ungenau.

Vom KNMI (Königlich-Niederländisches Meteorologisches Institut) wurden mithilfe des TRAJKS-Algorithmus [Scheele et al. 2007] 5-Tage-Rücktrajektorien für die CARIBIC-Messungen berechnet. Sie beginnen entlang der Flugrouten in Abständen von 3 Minuten. Die Zeitauflösung entlang der Trajektorien beträgt 1 Stunde. Grundlage der Berechnung bilden horizontale und vertikale Windkomponenten des ECMWF 'integrated forecasting system' (IFS), die auf hybrid-sigma-Drucklevels mit $1 \times 1^\circ$ horizontaler Auflösung und 6 Stunden Zeitauflösung zur Verfügung stehen.

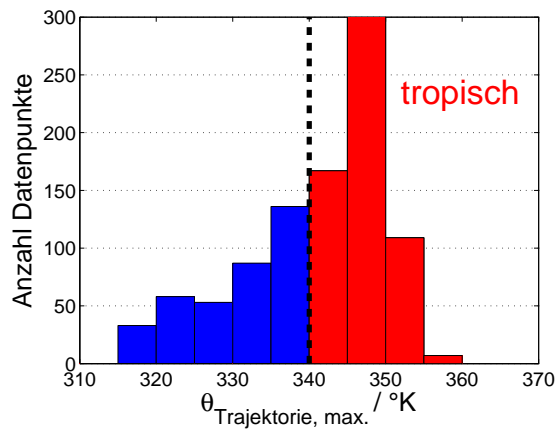
Um die δD -Messungen den Rücktrajektorien zuzuordnen, wurden die selektierten 1-Hz-Isotopologen-Messungen in 3-Minuten-Intervallen zusammengefasst und Intervall-Mittelwerte der Isotopie, Feuchtigkeit und weiterer Parameter gebildet. Im Idealfall enthält ein Datenpunkt daher 180 1-Hz-Messungen. Durch den Ausschluss von Messungen mit hoher Messunsicherheit (Abschnitt 5.1.2) kann die Anzahl auch niedriger sein. Intervalle mit weniger als 30 gültigen Messungen wurden aus der Analyse ausgeschlossen. Insgesamt gehen nach Intervall-Bildung 1507 3-Minuten-Mittelwerte in die Analyse ein.

Gruppe I: Tropische Luftmassen Abbildung 69a zeigt die Häufigkeitsverteilung der hier diskutierten δD -Messungen über die geographische Breite. 57% der Messungen liegen zwischen $30^\circ N/S$. Die mittlere potentielle Temperatur θ dieser Messungen beträgt 345 ± 5 K. Mit Feuchtigkeiten über 40 ppm liegen diese Messungen in der Troposphäre. In der Troposphäre impliziert θ über 340 K tropische Luftfeuchtigkeit vor dem Aufstieg und daher eine tropische Herkunft dieser Luftmassen (vgl. z.B. Fig.1 in [Fueglistaler et al. 2009]). Luftmassen zwischen $30^\circ S$ und $30^\circ N$ (mit Luftfeuchtigkeit über 40 ppm) werden daher tropischer Herkunft zugeordnet. Zwischen 20 und $30^\circ N$ finden sich einige Messungen mit θ unter 340 K (Abbildung 69c). Strahlungskühlung in der tropischen UT von etwa 1 K/Tag [Folkens und Martin 2005] kann die Ursache für die niedrige θ sein. Es ist aber möglich, dass durch das Auswahlkriterium einige Luftmassen extratropischer Herkunft der Gruppe I zugeordnet wurden.

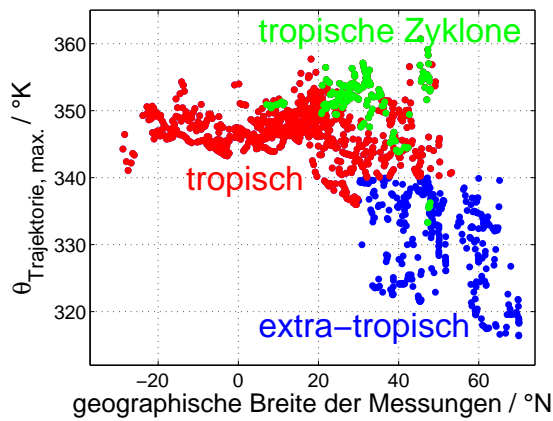
Auch bei geographischen Breiten über $30^\circ N$ wurden regelmäßig Luftmassen mit hoher potentieller Temperatur θ über 340 K angetroffen. Sie implizieren ebenfalls eine Herkunft aus den Tropen oder einen Aufstieg in tropenähnlichen Bedingungen z.B. in Monsungebieten und werden daher der Gruppe tropischer Luftmassen zugeordnet. Während des Exports aus den Tropen kann Strahlungskühlung in diesen Luftmassen eine Rolle spielen. Um die Kühlung zumindest in den letzten Tagen zu berücksichtigen, werden zudem Luftmassen, deren maximale potentielle Temperatur entlang der Rücktrajektorien θ_{\max} über 340 K liegt, der Gruppe tropischer Luftmassen zugeordnet.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 69: Zuordnung der Messungen zu Luftmassen mit Herkunft in den Tropen, Extratropen und tropischen Zyklonen. **(a)** Anzahl der Datenpunkte über geographische Breite während der Messung. Messungen von einer geographischen Breite zwischen 30°N/S werden der tropischen Gruppe zugeordnet. **(b)** Anzahl der Datenpunkte über maximaler potentieller Temperatur in 5-Tage-Rücktrajektorien. Luftmassen, deren Rücktrajektorien eine θ_{max} über 340 K aufweisen, werden ebenfalls tropischer Herkunft zugeordnet. **(c)** Zuordnung der Luftmassen zu Herkunft aus Tropen, Extratropen und tropischen Zyklonen:

Gruppe I (rot): Tropische Herkunft. Geographische Breite zwischen 30°N/S oder θ_{max} über 340 K deuten auf einen tropischen Ursprung hin.

Gruppe II (blau): Extratropische Herkunft. Geographische Breite über 30°N/S und θ_{max} unter 340 K deuten auf einen extratropischen Ursprung hin.

Gruppe III (grün): Tropische Zyklone. Trajektorien implizieren eine Verbindung zu tropischen Zyklonen.

Gruppe II: Extratropische Herkunft Luftmassen die bei geographischen Breiten $<30^{\circ}\text{S}$ oder $>30^{\circ}\text{N}$ mit $\theta_{\max} < 340\text{K}$ beobachtet wurden, werden extratropischer Herkunft zugeordnet. Eine Zuordnung vormals tropischer Luftmassen zu Gruppe II kann nicht ganz ausgeschlossen werden, wenn innerhalb der Hadley-Zirkulation absinkende Luftmassen während des Transports in die Extratropen durch Strahlungskühlung auf θ_{\max} unter 340K abgekühlt wurden.

Gruppe III: Tropische Zyklone Die Gruppe III enthält Luftmassen, die in Verbindung mit drei tropischen Zyklonen gesammelt wurden. Abbildung 70 zeigt entsprechende Flugrouten, Rücktrajektorien und Zyklon-Pfade⁶⁰.

Hurrikan Danielle [2010, Kategorie 4 nach Saffir-Simpson-Hurrikan-Skala (SSHS)] bildete sich als tropisches Tiefdruckgebiet am 21. August 2010 südwestlich der Kapverdischen Inseln. Unter Intensivierung der Windstärken zog das System in den folgenden Tagen Richtung Westen, bis der Hurrikan am 27. August Windstärken von 215km/h erreichte. Während eines CARIBIC-Messfluges am 26. August 2010 von Caracas nach Frankfurt wurde der Hurrikan auf westlicher Seite passiert. Messungen in unmittelbarer Nähe des Hurrikans werden der Gruppe III zugeordnet.

Hurrikan Igor (2010, Kategorie 4 SSHS) war mit Windgeschwindigkeiten bis zu 250km/h der stärkste atlantische Hurrikan im Jahr 2010. Er formierte sich am 8. September 2010 etwa 150km südöstlich der Kapverdischen Inseln aus einem Tiefdruckgebiet. Während der folgenden Tage intensivierte sich die Stärke des Hurrikans, bis am 12. September 2010 östlich der Karibik Windstärken von 240km/h erreicht wurden. Nordöstlich der Bermudas wendete sich die Zugrichtung des Hurrikans am 17. September Richtung Nord. Am 21. September 2010 traf Hurrikan Igor bei Neufundland auf Land. Windgeschwindigkeiten betragen dort noch etwa 140km/h , sodass Hurrikan Igor auf Neufundland die größten Schäden seit Beginn der Aufzeichnungen anrichten konnte. Vier Tage nach dem Durchzug des Hurrikans östlich der Karibik wurden CARIBIC-Messflüge von Frankfurt nach Caracas und zurück durchgeführt. Während der Flüge wurde weiträumig hohe Feuchtigkeit über dem subtropischen Atlantik gemessen. ECMWF-Rücktrajektorien zeigen den Aufstieg der Luftmassen entlang der Hurrikan-Spur (Abbildung 70). Entsprechende Luftmassen werden daher ebenfalls der Gruppe III zugeordnet.

Der Supertaifun Haiyan (2013, Kategorie 5 SSHS) war einer der stärksten tropischen Zyklone seit Beginn der Wetteraufzeichnungen. Er entstand am 2. November 2013 aus einem ausgedehnten Tiefdrucksystem etwa 4000km östlich der Philippinen. In den folgenden Tagen zog er mit intensivierenden Windstärken Richtung Westen und erreichte am 7. November 2013 nahe der Philippinen Windstärken bis zu 315km/h . Beim Passieren der Philippinen verursachte er große Schäden. Während zweier CARIBIC-Messflüge am 9. und 10. November 2013 von Bangkok nach Kuala Lumpur und zurück zeigen 4-Tage-Rücktrajektorien eine Herkunft der Luftmassen aus der Nähe des Taifuns. Zwar enthalten diese Trajektorien keine Information über den Aufstieg der Luftmassen, werden aber wegen der räumlichen und zeitlichen Übereinstimmung Taifun Haiyan zugeordnet.

5.3.3. Transportpfad prägt $\delta\text{D}(\text{H}_2\text{O})$ der UT

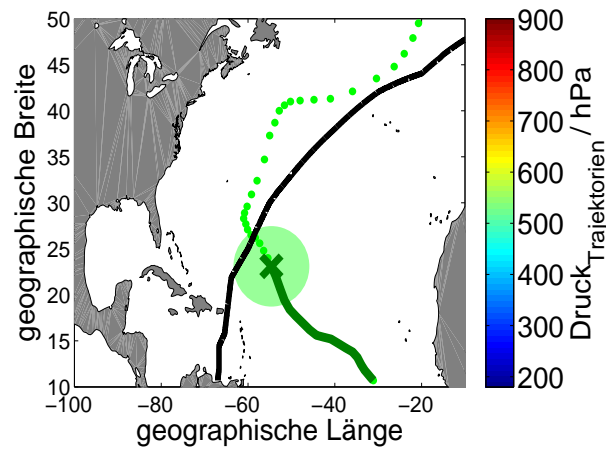
Abbildung 71 zeigt die Häufigkeitsverteilungen der drei Luftmassengruppen mit Herkunft in den Tropen, Extratropen oder tropischen Zyklonen im $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$ -Raum. Bei gleicher Feuchtigkeit zeigen die Gruppen deutliche Unterschiede im δD . δD von Luftmassen, die

⁶⁰Zyklon-Pfade und Windgeschwindigkeiten stammen von <http://www.weather.unisys.com/hurricane>.

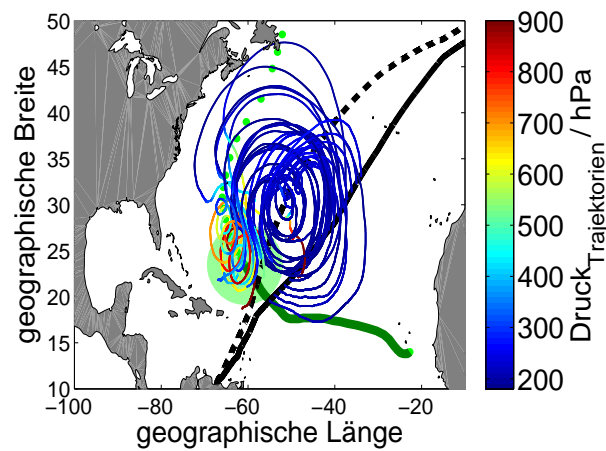
Der Durchmesser der tropischen Zyklone wurde aus Satellitenbildern abgeschätzt:

Abbildung 70 (a) und (b) GOES NH Infrared $11\mu\text{m}$ von http://weather.unisys.com/archive/sat_ir

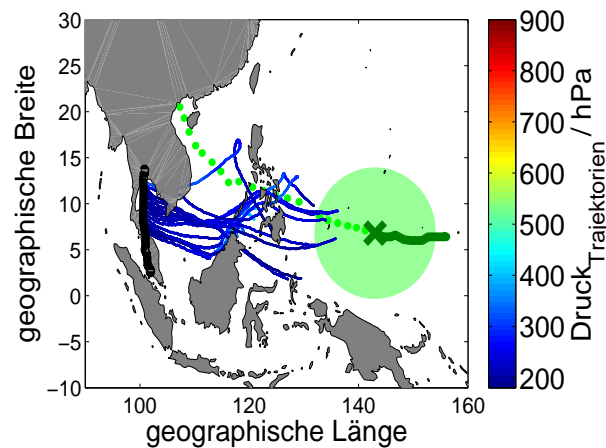
Abbildung 70 (c) NASAWorldview alpha <https://earthdata.nasa.gov/labs/worldview>



(a)



(b)



(c)

Abbildung 70: CARIBIC-Messflüge in der Nähe tropischer Zyklone. schwarz: CARIBIC-Flugroute. grün: Zyklon-Pfad. Der grüne Zirkel illustriert Position und Durchmesser des Zyklons zum Zeitpunkt eines Fluges (a) bzw. bei Trajektorienkontakt (b),(c). Der Farbcode entlang der Rücktrajektorien zeigt die Höhe der Rücktrajektorien.

(a) Hurrikan Danielle 2010: CARIBIC-Flug von Caracas nach Frankfurt vom 26. August 2010.

(b) Hurrikan Igor 2010: CARIBIC-Flüge von Frankfurt nach Caracas am 21. September 2010 (durchgezogene Linie) und von Caracas nach Frankfurt am 22. September 2010 (gestrichelte Linie).

(c) Supertaifun Haiyan 2013: CARIBIC-Flüge von Bangkok nach Kuala Lumpur und Kuala Lumpur nach Bangkok am 9. und 10. November 2013.

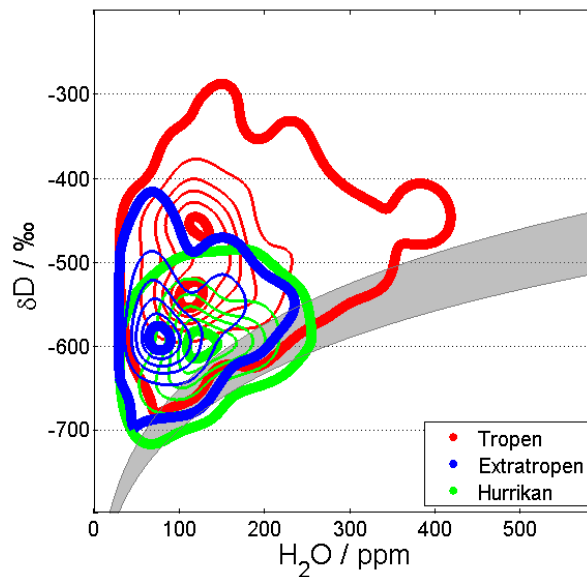


Abbildung 71: Häufigkeitsverteilung von δD als Funktion der Feuchtigkeit für die Datengruppen Tropen, Extratropen und Hurrikan (tropische Zyklone). Konturen zeigen Isolinien der Auftrittswahrscheinlichkeit. Sie ist auf 1 am Maximum normiert. Isolinien liegen von innen nach außen bei **0,93/0,8/0,65/0,5/0,3/0,07**. grau: Rayleigh-Kurven für unterschiedliche Bedingungen am Boden (Appendix B.2).

Zur Erstellung der Abbildung wurde die Anzahl der Messungen in einem H_2O - δD -Gitter von 40 ppm-50 ‰ bestimmt, das Ergebnis quadratisch auf ein 1 ppm-1 ‰-Gitter interpoliert und abschließend zur besseren Übersichtlichkeit mit einer 34 ppm- H_2O - und einer 34 ‰- δD -Rechteckfunktion geglättet.

aus den Extratropen stammen oder von tropischen Zyklone beeinflusst sind, liegt relativ nah über dem δD des Rayleigh-Kondensations-Modells. Tropische Luftmassen zeigen eine deutlich höhere mittlere δD - H_2O -Relation (Tabelle 11). Die Unterschiede im δD liegen weit über möglichen Abweichungen durch unterschiedliche Feuchtigkeit und Isotopie der Luftmassen vor dem Aufstieg (Abbildung 71, grau schattierte Fläche unterschiedlicher Rayleigh-Kurven). Damit unterstreichen die δD -Messungen zum einen, dass die gebildeten Gruppen Luftmassen aus unterschiedlichen Transport-Kanälen enthalten. Zum Zweiten belegen die δD -Messungen erstmalig, dass die unterschiedlichen Transport-Kanäle tatsächlich eine isotopische Signatur in der Feuchtigkeit der UT hinterlassen.

Abbildung 72a zeigt die Messungen der Extratropen sortiert in ein δD -Feuchtigkeits-Gitter. Der Farbcode illustriert die mittlere relative Luftfeuchtigkeit über Eis (RH_{Eis}) für jede Gitterzelle. RH_{Eis} ist ein Indikator für die vertikale Bewegung der Luftmassen. In aufsteigenden Luftmassen ist sie durch expansionsbedingte Kühlung hoch und nah an der Sättigung. Absinkende Luftmassen können durch adiabatische Kompression niedrige relative Luftfeuchtigkeit von wenigen Prozent aufweisen [Zahn et al. 2014]. Durchgängig hohe relative Luftfeuchtigkeit dieser Gruppe mit im Mittel $100 \pm 16\%$ ⁶¹ deutet daher auf Luftmassen hin, die noch im Aufstieg begriffen sind oder nach dem Aufstieg erst geringen vertikalen Transport erfahren haben. Bestätigt wird dies durch die Tatsache, dass ein Teil der Luftmassen Eis enthält (Abbildung 72b). Dieses ist noch nicht aus der Luftmasse sedimentiert und impliziert eine besonders junge Geschichte dieser Luftmassen.

⁶¹ ± gibt die Standardabweichung der relativen Luftfeuchtigkeit an.

Tabelle 11: Vergleich charakteristischer Größen der drei Luftmassen-Gruppen.

$\overline{\Delta\delta D}$: Mittlere Abweichung zur Rayleigh-Referenzkurve (Abschnitt B.2). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden in dieser Spalte nur Messungen mit Feuchtigkeit zwischen 100 und 150 ppm verwendet.

$\bar{\theta}$: Mittlere potentielle Temperatur der Luftmassen-Gruppen

$\overline{RH_{Eis}}$: Mittlere relative Luftfeuchtigkeit über Eis der Luftmassen-Gruppen

\pm : Standardabweichung der angegebenen Größen

	$\overline{\Delta\delta D}$	$\bar{\theta}$	$\overline{RH_{Eis}}$	verwendete Messstunden
Tropen	181 \pm 69	345 \pm 4	72 \pm 29	48
Extratropen	83 \pm 43	327 \pm 7	100 \pm 16	20
Tropische Zyklone	77 \pm 40	347 \pm 5	73 \pm 26	7

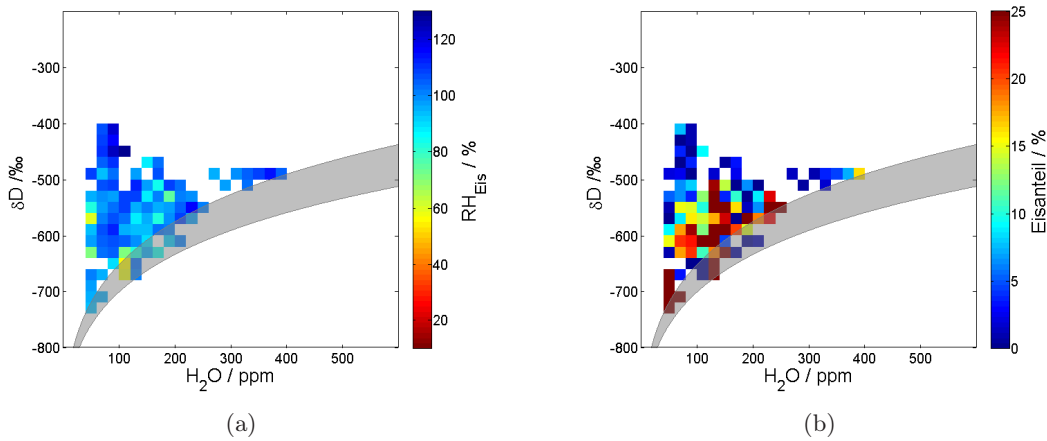


Abbildung 72: δD -Feuchtigkeits-Relation der Luftmassen extratropischer Herkunft. grau: Rayleigh-Kurven für unterschiedliche Bedingungen am Boden (Appendix B.2). (a) Relative Luftfeuchtigkeit über Eis. Farbcode: mittlere relative Luftfeuchtigkeit über Eis in δD - H_2O -Gitterzellen von 20 ‰-20 ppm. (b) Eisanteil an der gesamten Feuchtigkeit ($\frac{q_{Eis}}{q_{Gesamt}}$). Farbcode: mittlerer Eisanteil in in δD - H_2O -Gitterzellen von 20 ‰-20 ppm.

Aus der Analyse ausgeschlossen sind trockene ($H_2O < 40$ ppm) und untersättigte Luftmassen aus hochreichender Hadley-Zirkulation und Luft aus der LMS. Ein Vergleich zwischen tropischen und extratropischen Dehydrierungs-Prozessen beschränkt sich daher auf die extratropischen Quellen besonders feuchter, gesättigter Luft. Im Mittel liegt das δD der extratropische Gruppe deutlich unter dem δD der Tropen (Tabelle 11). Wie in Abschnitt 5.3.1 ausgeführt, stellen WCBs in den Extratropen einen wichtigen Transportpfad von Feuchtigkeit in die UT dar. Weiter diskutiert der Abschnitt, dass relativ langsame graduelle Dehydrierung und effiziente Ausregnung von Feuchtigkeit in WCBs vermutlich zu δD nah am Rayleigh-Modell führt. Besonders δD der sehr jungen Luftmassen mit Eisgehalt liegt sehr nah an der Isotopie des Rayleigh-Modells und fügt sich damit in das gezeichnete Bild der WCBs. Die hohe relative Luftfeuchtigkeit untermauert die graduelle Dehydrierung während des Aufstiegs. Trockener Luftmassen ohne nennenswerten Eisgehalt liegen bis zu 200 ‰ über dem Rayleigh-Modell. Die Abweichung kann ein Hinweis auf weitere Dehydrierungs-Prozesse im Aufstieg sein. Zum Beispiel kann eingebettete Konvektion in WCBs die Isotopie verändern.

Hohe vertikale Geschwindigkeiten in tropischer Konvektion können mit einer Vielzahl an Prozessen einhergehen, die δD erhöhen (Abschnitt 5.3.1). Das mittlere δD der Luftmassen

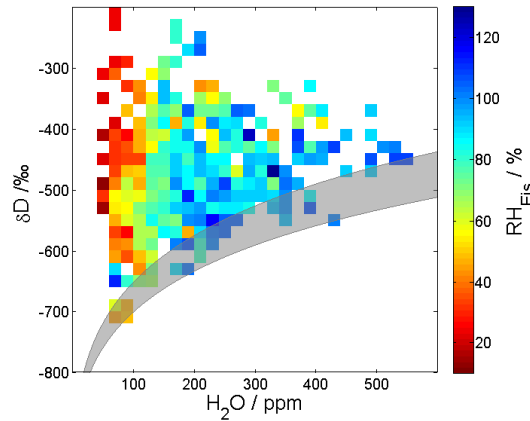


Abbildung 73: δD -Feuchtigkeits-Relation der Luftmassen tropischer Herkunft und relative Luftfeuchtigkeit über Eis. Farbcode: mittlere relative Luftfeuchtigkeit über Eis in δD - H_2O -Gitterzellen von 20 %-20 ppm. grau: Rayleigh-Kurven für unterschiedliche Bedingungen am Boden (Appendix B.2).

tropischer Herkunft liegt daher deutlich über dem δD des Rayleigh-Modells und fügt sich damit in die Ergebnisse anderer Studien (Abschnitt 5.2). Neben dem mittleren δD unterscheidet sich auch die Variabilität der tropischen und extratropischen δD -Messungen. Eine Analyse der Ursachen hoher Variabilität des tropischen δD wird in Abschnitt 5.4 durchgeführt.

Die Hauptausflusshöhe hochreichender Konvektion in den Tropen liegt bei etwa 13 km [Folkins und Martin 2005] im Bereich der Höhe neutraler Strahlungserwärmung (LZRH bei etwa 14,5 km; von Level of Zero Radiative Heating). Unterhalb der LZRH sinkt die potentielle Temperatur θ von Luftmassen im klimatologischen Mittel durch Strahlungskühlung, was zu einem Absinken der Luftmassen führt [Folkins und Martin 2005]. Adiabatische Kompression während des Abstiegs führt zu steigender Temperatur und sinkender relativer Luftfeuchtigkeit. Zwischen 10 und 12 km Höhe können die absinkenden Luftmassen aus hochreichender Konvektion von CARIBIC vermessen werden. Mit Luftfeuchtigkeit meist über 40 ppm liegt die Feuchtigkeit dieser absinkenden Luftmassen über dem ISOWAT I-Messlimit. CARIBIC-Messungen erfassen daher in den Tropen sowohl δD aufsteigender gesättigter Luft als auch das δD untersättigter absinkender Luftmassen (Abbildung 73). Im Mittel liegt die relative Luftfeuchtigkeit über Eis der Luftmassengruppe tropischer Herkunft bei $72 \pm 29\%$. Damit sind das hohe δD und die untersättigte Luftfeuchtigkeit der tropischen Gruppe Hinweise auf einen signifikanten Anteil an Luftmassen aus hochreichender Konvektion, die bis in Höhen oberhalb des CARIBIC-Fluglevels zwischen 10 und 12 km reichte.

Abschnitt 5.3.1 gibt einen Überblick zu publizierten δD -Messungen in tropischen Zyklonen, die in den Regenbändern Isotopologenverhältnisse weit unter Rayleigh im Super-Rayleigh-Bereich dokumentieren. Belegt sind diese Super-Rayleigh-Werte bis zu einer Höhe von 6,5 km. CARIBIC-Messungen geben eine erste Information zu δD in Ausflusshöhe. Ähnlich wie δD der extratropischen Luftmassen liegen auch δD der Luftmassen, die in Verbindung mit tropischen Zyklonen beobachtet wurden, nah bei Rayleigh. Werte im Super-Rayleigh-Bereich lassen sich aus CARIBIC-Messungen mit Hurrikan-Bezug jedoch nicht belegen.

Auffällige Unterschiede dieser Luftmassengruppe zu den extratropischen Messungen sind die hohe mittlere θ von $347 \pm 5\text{ K}$ und die mittlere relative Luftfeuchtigkeit von $73 \pm 26\%$. Letztere deutet auf einen Aufstieg der Luftmassen bis über das Fluglevel und ein anschlie-

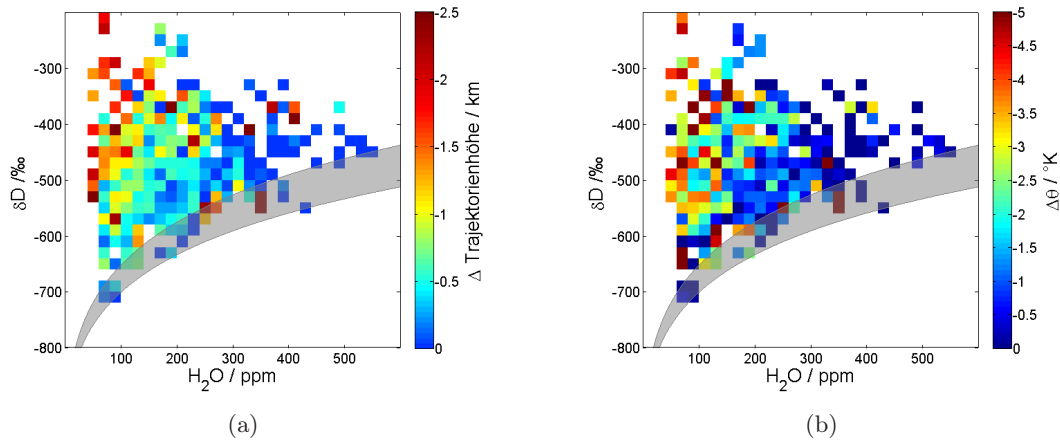


Abbildung 74: δD -Feuchtigkeits-Relation der Luftmassen tropischer Herkunft und Information aus Rücktrajektorien. grau: Rayleigh-Kurven für unterschiedliche Bedingungen am Boden (Appendix B.2). (a) Maximalhöhe der Rücktrajektorien. Farbcode: Differenz der Flugzeughöhe bei der Messung und der maximalen Höhe der Rücktrajektorien in δD - H_2O -Gitterzellen von 20 ‰-20 ppm. rot: Absinkende Luftmassen. blau: Luftmassen, die sich auf konstanter Höhe bewegten oder im Aufstieg begriffen sind. (b) Änderung der potentiellen Temperatur in Rücktrajektorien. Farbcode: Differenz der gemessenen θ und der maximalen θ_{\max} entlang der Rücktrajektorien in δD - H_2O -Gitterzellen von 20 ‰-20 ppm. rot: θ sank durch Strahlungskühlung innerhalb der letzten 5 Tagen um 5 K. blau: θ stieg in den letzten 5 Tagen an oder war unverändert.

ßendes Absinken hin.

CARIBIC dokumentiert für die UT unterschiedliche Signaturen in drei Luftmassengruppen mit Herkunft aus Tropen, Extratropen und tropischen Zyklonen (Tabelle 11). Extratropische δD -Messungen in 10 bis 12 km Höhe beschränken sich auf feuchte, gesättigte Luft. δD nah an der Isotopie des Rayleigh-Modells und hohe relative Luftfeuchtigkeit dieser Luftmassengruppe deuten auf einen Aufstieg in WCBs hin. Tropische Luft in 10 bis 12 km Höhe war im Mittel feuchter. δD weit über der Isotopie des Rayleigh-Modells und untersättigte Luftfeuchtigkeit dieser Gruppe implizieren einen signifikanten Anteil von Luftmassen aus hochreichender Konvektion. Luftmassen in Verbindung mit tropischen Zyklonen wiesen wie Luftmassen aus den Extratropen ein niedriges δD nah bei Rayleigh auf und zeigten zugleich relative Luftfeuchtigkeit und potentielle Temperatur wie die tropischen Luftmassen.

5.4. $\delta D(H_2O)$ der tropischen UT

Abschnitt 5.3 belegt den Einfluss unterschiedlicher Transportpfade auf δD der UT und zeigt die hohe Variabilität des δD in der tropischen UT zwischen 10 und 12 km Höhe. Im Folgenden wird das δD der tropischen UT genauer untersucht, um Hinweise auf die Ursache der weit gestreuten δD -Messungen zu finden.

5.4.1. Ein ' $\delta D(H_2O)$ -Paradox'?

Abbildung 74a zeigt δD in tropischen Luftmassen. Der Farbcode illustriert die maximale Höhe der Rücktrajektorien relativ zur Flugzeughöhe. Rote Farbe kennzeichnet Luftmassen die sich innerhalb der letzten fünf Tage 2,5 km über dem Fluglevel befanden (in etwa 14 km Höhe), bevor sie auf das Fluglevel abgesunken sind. Blaue Farbe kennzeichnet Luftmassen, die sich in den letzten fünf Tagen auf der Höhe des Fluglevels befanden oder aufgestiegen

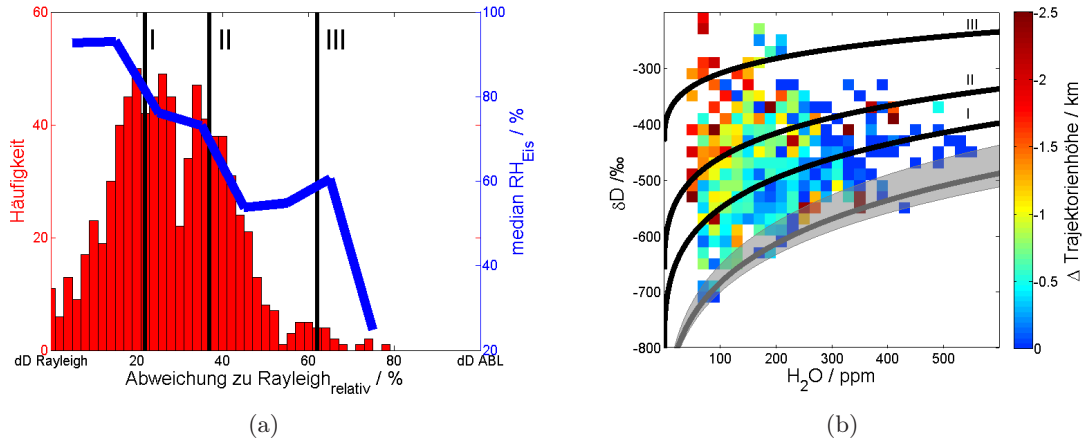


Abbildung 75: (a) Häufigkeitsverteilung der gemessenen relativen Abweichung zu einer Rayleigh-Referenzkurve (Gleichung 78). rot: Häufigkeitsverteilung. Die Häufigkeitsverteilung zeigt drei Moden der relativen Abweichung zu Rayleigh. blau: Median der relativen Luftfeuchtigkeit in 10%-Intervallen der relativen Abweichung zu Rayleigh. (b) Wie Abbildung 74a, mit den Mittelwerten der drei Moden. schwarze Linien: Mittelwerte der isotopischen Moden in δD - H_2O -Darstellung. dunkelgraue Linie: Rayleigh-Referenzkurve zur Berechnung der relativen Abweichung zu Rayleigh (Appendix B.2).

sind.

Abbildung 74b ergänzt diese Information um die Änderung der potentiellen Temperatur θ entlang der Rücktrajektorien. Der Farbcode zeigt die Differenz von maximaler θ_{max} entlang der Rücktrajektorien und der gemessenen θ der Luftmassen ($\Delta\theta$). Qualitativ ähnelt die Verteilung von $\Delta\theta$ der von Abbildung 74a und impliziert Strahlungskühlung in der UT als Ursache für das Absinken der untersuchten Luftmassen.

Wegen fallender Temperatur mit der Höhe (in diesem Bereich der Atmosphäre) konzentrieren sich die absinkenden Luftmassen aus größerer Höhe auf den trockeneren Feuchtigkeitsbereich unter 200 ppm, während aufsteigende Luftmassen sich in einem Feuchtigkeitsbereich bis 560 ppm bewegen. Der Feuchtigkeitsbereich unter 200 ppm enthält beide Luftmassentypen. Die Isotopie in diesem Bereich zeigt ein paradoxes Verhalten. Bei gleicher Feuchtigkeit liegt δD der absinkenden Luftmassen deutlich über dem der aufsteigenden Luftmassen. Dies entspricht dem Gegenteil des Erwarteten, da eine größere Höhe in der Troposphäre üblicherweise einem höheren Prozessierungsgrad der Luft und einem niedrigeren δD entspricht.

5.4.2. Drei isotopische Häufigkeitsmoden in der tropischen UT

Um einen tieferen Einblick in die Ursachen der paradoxen tropischen δD -Charakteristik zu erlangen, wird nun die Häufigkeitsverteilung der tropischen δD -Messungen untersucht. Bei unterschiedlichen Feuchtigkeiten kann ein und das selbe δD eine unterschiedliche Information enthalten. So entspricht zum Beispiel $\delta\text{D} = -500$ ‰ bei 500 ppm Feuchtigkeit etwa der Isotopie des Rayleigh-Modells, während das gleiche δD bei 50 ppm Dehydrierungsprozesse impliziert, die stark von einem graduellen Kondensationsprozess abweichen. Um die δD -Messungen bei unterschiedlichen Feuchtigkeiten vergleichbarer zu machen, wird daher nun die Abweichung zu einer Rayleigh-Kurve betrachtet. Da der gleiche Prozess mit steigendem Dehydrierungsgrad größere absolute Abweichungen bewirken kann, wird eine prozess-spezifischere relative Abweichung zum δD des Rayleigh-Modells definiert:

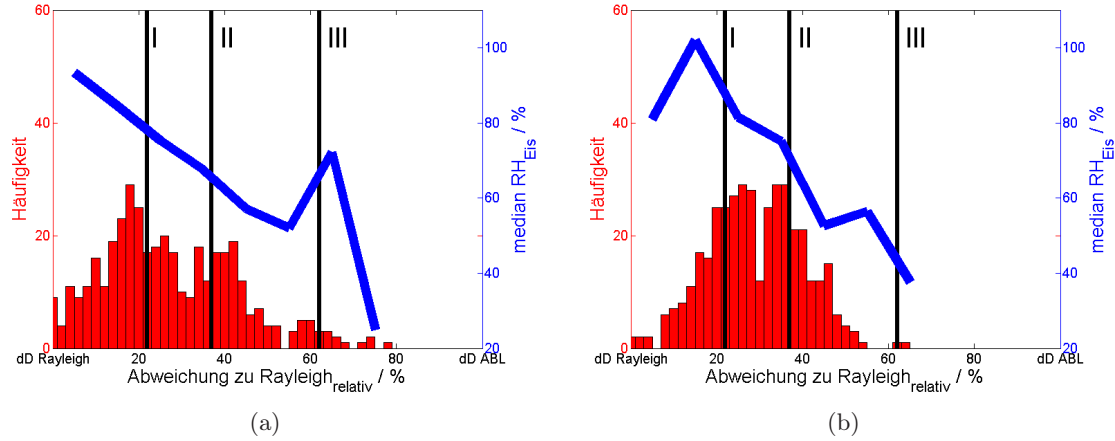


Abbildung 76: Häufigkeitsverteilung der gemessenen relativen Abweichung zu einer Rayleigh-Referenzkurve (Gleichung 78) in Untergruppen der Luftmassen tropischer Herkunft. **(a)** Tropische Luftmassen zwischen 17,4°N/S. **(b)** Luftmassen tropischer Herkunft, die bei geographischen Breiten über 17,4°N/S gemessen wurden.

$$\text{Abweichung zu Rayleigh}_{\text{relativ}} = \frac{\delta D_{\text{Gesamt}} - \delta D_{\text{Rayleigh}}(\text{H}_2\text{O}_{\text{Gesamt}})}{\delta D_{\text{MBL}} - \delta D_{\text{Rayleigh}}(\text{H}_2\text{O}_{\text{Gesamt}})} \cdot 100 \text{ [in \%]} \quad (78)$$

δD_{Gesamt} : gemessenes δD
 $\delta D_{\text{Rayleigh}}(\text{H}_2\text{O}_{\text{Gesamt}})$: Rayleigh-Referenzwert (Appendix B.2) für die gemessene Feuchtigkeit $\text{H}_2\text{O}_{\text{Gesamt}}$
 $\delta D_{\text{MBL}} = -80 \text{ ‰}$: δD in der marinen Grenzschicht

'Abweichung zu Rayleigh_{relativ}'=0 bedeutet nach dieser Definition ein gemessenes δD , das dem δD der Rayleigh-Referenzkurve bei der gemessenen Feuchtigkeit gleicht. Die relative Abweichung zu Rayleigh beträgt 100 %, wenn das gemessene $\delta D = -80 \text{ ‰}$ lautet.

Abbildung 75a zeigt die Häufigkeitsverteilung der relativen Abweichung zu Rayleigh tropischer Luftmassen. Die Häufigkeitsverteilung zeigt drei isotopische Moden und ist ein Indiz dafür, dass in den Tropen verschiedene Transportprozesse Feuchtigkeit in 10 bis 12 km Höhe transportieren. Abbildung 75b zeigt die Lage der isotopischen Moden in der δD - H_2O -Darstellung. Eine Mode liegt ähnlich wie die extratropischen Messungen nah bei der Isotopie des Rayleigh-Modells und zeigt eine relative Abweichung zu Rayleigh von 22 %. Eine zweite Mode zeigt ein deutlich höheres δD und eine relative Abweichung zu Rayleigh von 37 %. Eine dritte Mode gehört zu Luftmassen, die besonders weit abgesunken sind und deren δD relativ zu Rayleigh um 62 % erhöht ist.

Die blaue Linie in Abbildung 75a zeigt zusätzlich den Median der relativen Luftfeuchtigkeit in 10 %-Intervallen der Abweichung zu Rayleigh. Sie sinkt mit zunehmender Abweichung zu Rayleigh. Übereinstimmend mit der Höheninformation von Rücktrajektorien ist die relative Luftfeuchtigkeit hoch in der rayleigh-nahen Mode I und niedrig in der Mode III.

Die trimodale Verteilung ist ein Hinweis auf eine Mehrzahl tropischer Transportprozesse, die sich entweder im Typ oder in der Stärke unterscheiden. Um die Signifikanz der multimodalen Verteilung zu testen, wurden die δD -Messungen an Luftmassen tropischer Herkunft in zwei Hälften geteilt. Um gleichzeitig zu zeigen, dass die Moden kein Resultat

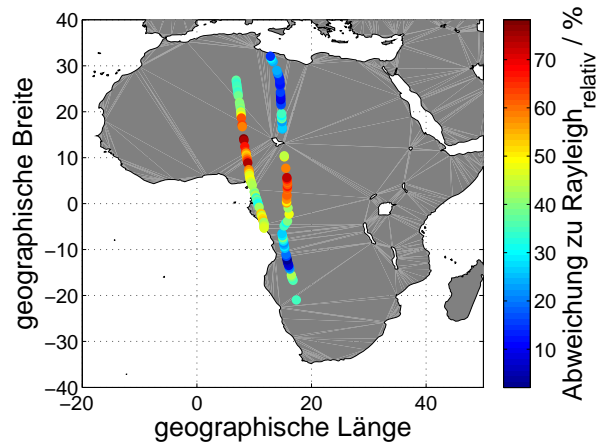


Abbildung 77: Messungen der Mode III mit besonders hohem δD . Messungen der Mode III wurden nahe des Äquators über Afrika am 12. Dezember 2010 auf einem Flug von Frankfurt nach Kapstadt und am 13. Dezember 2010 auf dem Rückflug von Kapstadt nach Frankfurt durchgeführt.

der geographischen Breite bei Probennahme sind, wurden die zwei Untergruppen in Abhängigkeit der geographischen Breite gebildet. Die eine Hälfte der Proben wurde zwischen $17,4^\circ\text{N/S}$ gemessen. Die andere Hälfte lag bei geographischen Breiten über $17,4^\circ\text{N/S}$. Abbildung 76 zeigt die Häufigkeitsverteilungen der relativen Abweichung zu Rayleigh beider Untergruppen. Die Moden I und II sind in beiden Untergruppen zu erkennen und daher ein belastbares Merkmal. Die Mode III wurde ausschließlich in Äquaturnähe beobachtet.

5.4.3. Feuchtigkeitstransport in den Tropen

Hochreichende Konvektion ist ein wichtiger Transportkanal in den Tropen (Abschnitt 5.3.1). Aufgrund des mittleren tropischen thermodynamischen Profils mit geringer statischer Stabilität zwischen 5 bis 10 km Höhe konzentriert sich der Ausfluss tropischer Konvektion auf zwei Höhenbereiche: Ein flaches Ausflusslevel zwischen 2 bis 5 km Höhe und ein hohes Ausflusslevel zwischen 10 bis 17 km Höhe [Folkins und Martin 2005]. Konvektiver Ausfluss über der LZRH bei etwa 14,5 km kann durch Strahlungswärmung in der TTL aufsteigen. Konvektiver Ausfluss unterhalb der LZRH sinkt im klimatologischen Mittel durch Strahlungskühlung ab [Folkins und Martin 2005] und kann zwischen 10 bis 12 km Höhe von CARIBIC vermessen werden.

Die isotopische Mode III gehört zu Luftmassen, die aus etwa 14 km Höhe stammen und durch Strahlungskühlung auf das CARIBIC-Fluglevel gesunken sind (Abbildungen 74 und 75). Sie wurden im Dezember 2010 auf einem Flug von Frankfurt nach Kapstadt und am folgenden Tag auf dem Rückflug gemessen (Abbildung 77). Das besonders stark erhöhte δD der Mode III zeigt daher lediglich eine meteorologische Situation über dem äquatornahen Afrika, einer Region die bekannt ist für intensive und hochreichende Konvektion [Randel et al. 2012]. Abschnitt 5.3.1 zählt verschiedene Prozesse auf, welche in hochreichender Konvektion das δD erhöhen können. Abbildung 78 zeigt entsprechende Modellkurven. Die gestichelte Modellkurve fasst den Einfluss verschiedener möglicher Prozesse in Mischphasenwolken⁶² aus Bolot et al. [2013] zusammen und liegt weit unter dem hohen δD von Mode

⁶²Berücksichtigte Prozesse und Parameter:

Eine niedrige Glazifizierungshöhe führt bei der Dehydrierung früher zur stärkeren Fraktionierung über Eis. Liegt die Glazifizierungstemperatur bei -11 anstatt bei -30°C (Rayleigh-Referenzkurve) steigt δD bei 600 ppm um etwa 90 ‰ an ([Bolot et al. 2013], Fig. 7b).

Flüssiges Kondensat kann mit der Gasphase isotopisch equilibrieren. Hebung von unterkühlter Flüssigkeit (condensate retention) kann daher die isotopische Abreicherung reduzieren [Moyer et al. 1996]. Bei

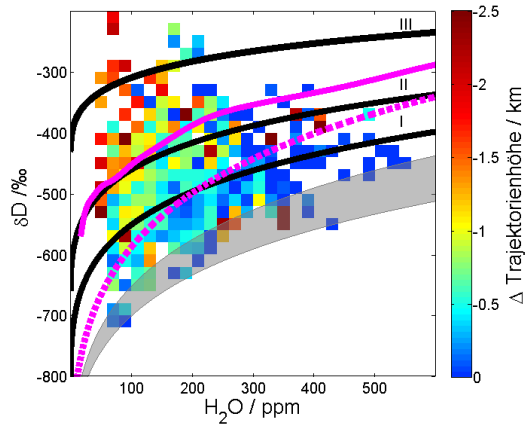


Abbildung 78: δD -Messungen in Luftmassen tropischer Herkunft im Vergleich mit Isotopologen-Modellen für hochreichende tropische Konvektion. magenta (durchgezogene Linie): Vertikale Durchmischung und Entrainment in Konvektion aus [Sherwood und Risi 2012], Fig. 3b. magenta (gestrichelte Linie): Möglicher Einfluss verschiedener Prozesse in konvektiven Mischphasenwolken nach [Bolot et al. 2013]. schwarze Linien: Mittelwerte der beobachteten isotopischen Häufigkeitsmoden in δD - H_2O -Darstellung. Farbcode: wie Abbildung 74a. grau: Rayleigh-Kurven für unterschiedliche Bedingungen am Boden (Appendix B.2).

III. Die durchgezogene Modellkurve zeigt den möglichen Einfluss starker vertikaler Luftmassenmischung und Entrainments in hochreichender Konvektion aus [Sherwood und Risi 2012]. Die Annahme starker Luftmassenmischung während des Aufstiegs erzeugt ein deutlich höheres δD als Isotopologen-Prozesse in Misch-Phasen-Wolken, kann aber ebenfalls die Beobachtungen der Mode III nicht erklären. Die Messungen der Mode III implizieren daher für die zwei Flüge einen starken Einfluss konvektiver Hebung von Eis ('Ice lofting', Abschnitt 5.3.1) in intensiver Konvektion, das δD in Richtung der Isotopie von konvektiv gebildetem Eis⁶³ verschiebt. Blossey et al. [2010] erzeugen mit einem wolken-auflösenden Modell unter Berücksichtigung von 'Ice lofting' δD von bis zu -150‰ in 10 bis 12 km Höhe.

Messungen der Mode II belegen mit ihrer hohen Abweichung zu Rayleigh ebenfalls den Einfluss hochreichender Konvektion. Die relative Luftfeuchtigkeit von 70 % am Maximum der Mode II deutet auf konvektive Hebung bis über das Fluglevel hin. Als mögliche Ursachen für die Isotopie der Mode II kommt neben 'Ice lofting' starke vertikale Luftmassenmischung wie im Modell von Sherwood und Risi [2012] oder eine Kombination beider Prozesse in Frage.

Mode I liegt nah bei Rayleigh. Damit impliziert Mode I eine wichtige Rolle gradueller Dehydrierung mit effizienter Ausregnung. Da stratiforme Niederschlagsbildung durch barokline Zyklone und Wetterfronten in den Tropen keine Rolle spielt [Houze 1997], muss ein konvektiv verursachter Prozess dafür verantwortlich sein. Die relative Luftfeuchtigkeit in Abbildung 74 impliziert, dass es sich bei Mode I um aufsteigende Luftmassen handelt,

600 ppm steigt δD im Fall maximaler 'condensate retention' um etwa 30 ‰ an ([Bolot et al. 2013], Fig. 7c).

Spielt beim Gefrieren von Flüssigkeit der Wegener-Bergeron-Findeisen-Prozess (WBF) eine Rolle, kann die unterschiedliche Fraktionierung über Flüssigkeit und Eis zu einer Anreicherung schwerer Isotopologe in der Gasphase führen. Bei 600 ppm kann dadurch δD um etwa 20 ‰ ansteigen ([Bolot et al. 2013], Fig. 8a).

Um den möglichen Einfluss der Prozesse zu illustrieren, wird bei 600 ppm eine Abweichung von 140 ‰ zur Rayleigh-Referenzkurve angenommen. Da sich Luftmassen mit 600 ppm bereits über dem Mixed-Phase-Regime befinden wird die weitere Dehydrierung nach dem Rayleigh-Modell berechnet.

⁶³ $\delta D_{\text{Eis}} \approx -100 \pm 100\text{‰}$ [Webster und Heymsfield 2003].

Tabelle 12: Mittelwerte von Spurengaskonzentrationen in den Luftmassen der isotopischen Mode I (relative Abweichung zu Rayleigh: $21\pm 15\%$) und der isotopischen Mode II (relative Abweichung zu Rayleigh: $37\pm 15\%$).
 \pm : Standardabweichung

	Kohlenstoffmonoxid	Ethan	Acetylen
Mode I	104 \pm 31 ppb	608 \pm 206 ppt	120 \pm 100 ppt
Mode II	103 \pm 32 ppb	632 \pm 221 ppt	122 \pm 112 ppt

die sich noch im Aufstieg befinden oder nach ihrem Aufstieg nicht weit abgesunken sind. Hypothesen zur Erklärung der Isotopie von Mode I können lauten:

1. In dem Fall, dass δD von konvektivem Ausfluss und die Stärke von Konvektion zusammenhängen, lässt sich das hohe δD absinkender Luftmassen durch besonders intensive hochreichende Konvektion erklären. Das δD schwächerer Konvektion mit Ausfluss auf dem Fluglevel könnte näher an der graduellen Dehydrierung nach Rayleigh liegen. Um die bimodale Verteilung der Moden I und II zu erklären, müsste auch die Stärke der Konvektion in zwei Maxima zerfallen. Die Stärke und Häufigkeit hochreichender Konvektion unterscheidet sich regional. Wegen ausgeprägter Tagesgänge der Bodentemperatur ist sie besonders intensiv über tropischen Landmassen und schwächer in extratropischen Monsungebieten und maritimen Regionen [Xu und Zipser 2012]. Möglicherweise ist die bimodale Verteilung daher Folge regelmäßiger Beobachtung kontinentaler und mariner Konvektion.

Emissionen der Industrie und der Biosphäre und die Verbrennung von Biomasse erhöhen die Konzentrationen von Kohlenstoffmonoxid, Ethan und Acetylen in der kontinentalen ABL. Da die Lebensdauer dieser Spurengase in der ABL nur wenige Monate beträgt, unterscheiden sich ihre Konzentrationen in der marinen und der kontinentalen Grenzschicht [González Abad et al. 2011]. Tabelle 12 zeigt die mittleren Konzentrationen der drei Spurengase in Mode I und Mode II. Die Mittelwerte der Spurengase unterscheiden sich in beiden Moden nur geringfügig und sprechen daher gegen marine und kontinentale Konvektionstypen als Ursache für die multimodale Verteilung. Unterschiedliche Konvektionsstärke in den Tropen und in Monsunregionen ist ebenfalls als Ursache unwahrscheinlich, da beide Isotopie-Moden sowohl in der tropennahen als auch in der tropenfernen Hälfte der tropischen Messungen repräsentiert sind (Abbildung 76).

2. 40 % des tropischen Niederschlags ist stratiformer Natur und stammt aus langsam aufsteigenden Luftmassen in mesoskaligen Konvektionssystemen (Abschnitt 5.3.1). Langsame Dehydrierung durch stratiforme Niederschlagsbildung ähnelt der Beschreibung des Transports in extratropischen WCBs und kann das niedrige δD der Mode I erklären.

Luftmassen aus den zwei Transportkanälen 'starke hochreichende Konvektion' und 'langsamer Aufstieg in tropischen mesoskaligen Konvektionssystemen' bieten daher eine plausible Erklärung für die beobachtete Verteilung von δD in der tropischen UT. Die zwei unterschiedlichen Transportprozesse können den unerwarteten Zusammenhang zwischen Isotopie und Trajektorienhöhe tropischer Luft und die multimodale Häufigkeitsverteilung der relativen Abweichung zu Rayleigh erklären.

Die isotopische Häufigkeitsmode III enthält nur wenig Daten und kennzeichnet Luftmassen

aus hochreichender Konvektion über Afrika. Die große Höhe der Rücktrajektorien impliziert besonders intensive Konvektion und das hohe δD dieser Mode impliziert für diese Luftmassen einen großen Anteil von Feuchtigkeit aus 'Ice lofting'.

Die isotopische Häufigkeitsmode II gehört ebenfalls zu absinkenden Luftmassen aus hochreichender Konvektion. Übereinstimmend mit der Höhe von Rücktrajektorien deutet das δD auf moderatere Konvektion als in Mode III hin. Das δD der Mode II impliziert 'Ice lofting' und/oder starke Luftmassenmischung in Konvektion.

Die isotopische Häufigkeitsmode I zeigt Werte die relativ nah bei Rayleigh liegen. Das δD und die hohe relative Luftfeuchtigkeit dieser Mode implizieren Dehydrierung durch Bildung stratiformen Niederschlags in mesoskaligen Konvektionssystemen. Die bimodale Verteilung der Moden I und II untermauert zudem das Auftreten zweier unterschiedlicher Transportprozesse, die in den Tropen Feuchtigkeit in 10 bis 12 km Höhe transportieren.

5.5. Zusammenfassung der $\delta D(H_2O)$ -Beobachtungen mit CARIBIC

Im Rahmen des Projekts CARIBIC ist zwischen 2010 und 2014 der weltweit erste Datensatz mit regelmäßigen δD -Messungen der oberen Troposphäre entstanden. Mit 75 Stunden Messzeit (1 Hz, Messunsicherheit $< 80\%$) auf 49 Interkontinentalflügen erweitern die Messungen deutlich die existierende und auf wenige Forschungskampagnen beschränkte Datenbasis. Im Mittelwert zeigt das gemessene δD eine gute Übereinstimmung mit existierenden Beobachtungen.

Durch die große räumliche Verteilung erlaubt es der neue Datensatz die isotopischen Signaturen von Luftmassen zu vergleichen, die in unterschiedlichen Transportkanälen in die obere Troposphäre transportiert wurden. Besonders niedriges δD konnte extratropischen Quellen wie WCBs zugeordnet werden. Luftmassen tropischer Herkunft zeigten im Mittel ein deutlich höheres δD . Zwischen 100 und 150 ppm Feuchtigkeit lag es 98% über dem δD der Luftmassen extratropischer Herkunft. Damit belegen CARIBIC-Messungen erstmals den Einfluss unterschiedlicher Transportkanäle und Dehydrierungs-Prozesse auf das δD der oberen Troposphäre.

Tropische δD -Messungen zeigten eine besonders hohe Variabilität, die Folge einer multimodalen Häufigkeitsverteilung der Isotopie in den Tropen ist. In Verbindung mit der Information aus Rücktrajektorien und Parametern wie der relativen Luftfeuchtigkeit implizieren diese Messungen für die Tropen zwei wichtige Transportkanäle in 10 bis 12 km Höhe: Hochreichende Konvektion und langsamen Aufstieg in mesoskaligen Konvektionssystemen.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Wasserisotopologe verwendet, um das Verständnis über den atmosphärischen Teil des hydrologischen Kreislaufs zu erweitern. Die Arbeit erbringt wissenschaftliche Fortschritte in den Bereichen Instrumentenentwicklung, Messung und Isotopologen-Modellierung, die zusammen neue Einblicke in Prozesse des hydrologischen Kreislaufs von der planetaren Grenzschicht bis zur oberen Troposphäre erlauben.

In Abschnitt 3 wird eine 18-monatige Messreihe der Isotopologe H_2^{16}O , H_2^{18}O und HDO aus Karlsruhe vorgestellt. δD und $\delta^{18}\text{O}$ von Wasserdampf in Karlsruhe zeigten eine Abhängigkeit von der Tageszeit, dem Wettergeschehen und der Jahreszeit.

Variationen der Wasserdampfisotopie im Tagesgang konnten einer lokalen bodennahen Quelle zugeordnet werden und deuten auf tageszeitabhängige Akkumulation schwerer Wasserisotopologe in Pflanzenblättern in den umliegenden Waldflächen hin. Beim Durchzug von Wetterfronten wurden in Karlsruhe regelmäßig fallende Isotopologenverhältnisse beobachtet und Isotopie im Super-Rayleigh-Bereich gemessen. Ein Vergleich mit Wetterkarten des Deutschen Wetterdienstes belegt einen signifikanten Zusammenhang zwischen Wetterfronten und Isotopie im Super-Rayleigh-Bereich. Aus der Kombination von δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen lässt sich Isotopenaustausch zwischen fallendem Regen und Wasserdampf als Hauptursache für die niedrigen Isotopologenverhältnisse beim Durchzug von Wetterfronten bestimmen. Im Winter hing die Wasserdampfisotopie in Karlsruhe stark von der Richtung der zonalen Zirkulation ab. Im Fall blockierender Hochdruckgebiete im Osten kann sie sich in Richtung West umkehren und kontinentale Luftmassen mit niedrigem Isotopologenverhältnis nach Karlsruhe transportieren.

Um die Saisonalität der Zeitreihe zu untersuchen, wurde ein trajektorien-basiertes Isotopologen-Modell entwickelt, das Änderungen der spezifischen Luftfeuchtigkeit entlang Rücktrajektorien als Ausregnung oder Feuchtigkeitseintrag durch Evapotranspiration interpretiert. Mit Hilfe des Modells ist es möglich, die gemessenen Isotopologenverhältnisse in Karlsruhe gut zu reproduzieren. Eine Analyse verschiedener im Modell repräsentierter Prozesse zeigt, dass die Saisonalität von δD und $\delta^{18}\text{O}$ in Karlsruhe eine Folge von kondensationsbedingter Dehydrierung ist, die zum Teil durch kontinentale Evapotranspiration kompensiert wird. Die Saisonalität der Isotopologenverhältnisse von Niederschlägen und Bodenfeuchtigkeit verstärkt den Effekt.

Der Anteil von Pflanzentranspiration an der kontinentalen Evapotranspiration hat Einfluss auf die modellierte Isotopie in Karlsruhe und wird verwendet, um das Verhältnis FT^{64} zu bestimmen. Aus Vergleich von Modell und Messung lässt sich das mittlere europäische FT im Frühjahr / Sommer / Herbst auf 0,49-0,81 / 0,52-0,86 / 0,61-0,89 bestimmen. Damit bietet die Kombination aus trajektorienbasiertem Isotopologen-Modell und Isotopologen-Messung die Möglichkeit, FT mit einer Genauigkeit zu bestimmen, die sich im Bereich der Streuung publizierter Werte anderer Verfahren bewegt. Der neue unabhängiger Ansatz kann in Verbindung mit anderen Verfahren die Unsicherheit des mittleren europäischen FT verringern. Vor dem Hintergrund des zur Zeit schnell wachsenden Datensatzes an Isotopologen-Messungen von Wasserdampf der planetaren Grenzschicht hat der neue Ansatz zudem das Potential, FT in Zukunft deutlich genauer zu bestimmen.

Während winterlicher Kälteeinbrüche wurden in Karlsruhe gelegentlich kontinentale Luftmassen weit aus dem Osten beobachtet. Sie führten zu Kälteperioden mit Temperaturen weit unter dem Gefrierpunkt und weiträumiger Schneebedeckung. Der Vergleich gemessener und modellierter Isotopologenverhältnisse impliziert zwei unterschiedliche Verdunstungsregimes in diesen Zeiträumen, die von der Bodentemperatur abhängen. Bei besonders

⁶⁴ $\frac{\text{Pflanzentranspiration}}{\text{Pflanzentranspiration} + \text{Bodenverdunstung}}$

niedrigen Bodentemperaturen ($< -9,2$ bis $-2,4$ °C) deutet die Isotopie auf annähernd fraktionierungsfreie Sublimation von Schnee hin. Bei höheren Bodentemperaturen, die näher unter dem Gefrierpunkt liegen, impliziert der Vergleich von Messung und Modell fraktionierende Verdunstung von Schnee durch Anschmelzen und die Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms. Die Berücksichtigung des Einflusses unterschiedlicher Verdunstungsregimes auf das Isotopologenverhältnis von Wasserdampf und Schnee hat weitreichende Implikationen und kann helfen, die Genauigkeit von Wasserisotopologen als Proxy für Paläotemperaturen oder Altimetrie zu erhöhen.

In Abschnitt 4 wird ein neues Konzept für die Kalibration von Instrumenten zur Messung von Wasserisotopologen und eine Charakterisierung des ISOWAT I-Spektrometers gezeigt. Es wird zudem ein Algorithmus zur Reduktion von Messunsicherheit durch optische Interferenzfringes vorgestellt, der es ermöglicht, die Messgenauigkeit von ISOWAT I um einen Faktor 2 zu verbessern. Weiter wird ein automatisiertes Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheit von ISOWAT I erläutert, das es erlaubt, unsichere Messungen objektiv zu erkennen. Seit 2010 ist ISOWAT I Teil des Projekts CARIBIC, in dem regelmäßig ein Container mit Messinstrumenten auf einem Passagierflugzeug installiert wird. Über ein fest eingebautes Einlasssystemen können so auf Interkontinentalflügen Konzentrationen von ca. 100 Spurengasen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre vermessen werden. Durch Erhöhung der Messgenauigkeit von ISOWAT I um einen Faktor 2 und durch die objektive Selektion von Messungen mit besonders hoher Messgenauigkeit ist es möglich, 75 Stunden δD -in-situ-Messungen mit einer Messgenauigkeit besser als 80 ‰ aus ISOWAT I-Messungen von 49 Interkontinentalflügen zu extrahieren. Damit ist der weltweit erste Datensatz mit regelmäßigen δD -Messungen aus der oberen Troposphäre entstanden, der neue Einblicke in troposphärische Transportprozesse gibt.

Abschnitt 5 stellt die δD -in-situ-Messungen vor, welche im Rahmen des Projekts CARIBIC gemessen wurden. Der Datensatz ist einzigartig was den Umfang der Daten und die räumliche und zeitliche Abdeckung der Messungen anbelangt. Zudem gibt der Datensatz erstmals einen Einblick in δD der extratropischen oberen Troposphäre.

Tropische δD -Messungen mit CARIBIC stimmen im Mittel gut mit dem überschaubaren Datensatz veröffentlichter Messungen überein und zeigen bei niedriger Feuchtigkeit zunehmende Abweichung der Isotopologenverhältnisse von der Isotopie des Rayleigh-Modells für graduelle Kondensation.

Durch die große räumliche und zeitliche Abdeckung ermöglichen es δD -Messungen von CARIBIC erstmals, den Einfluss unterschiedlicher Transportprozesse auf die Isotopie der oberen Troposphäre zu belegen. δD von Luftmassen extratropischer Herkunft bewegt sich nah an der δD -Feuchtigkeitsrelation des Rayleigh-Modells und deutet auf einen relativ langsamen Aufstieg der Luftmassen in Warm Conveyor Belts hin. Luftmassen mit tropischer Herkunft zeigten bei Feuchtigkeiten zwischen 100 und 150 ppm im Mittel ein 98 ‰ höheres δD als die extratropischen Luftmassen und belegen eine deutliche Erhöhung von δD durch tropische hochreichende Konvektion.

δD -Messungen von CARIBIC geben zudem einen tieferen Einblick in tropische Transportpfade in 10 bis 12 km Höhe. Zwei isotopische Häufigkeitsmoden zeigen, dass in den Tropen unterschiedliche Prozesse Feuchtigkeit in 10 bis 12 km Höhe transportieren. In Kombination mit der Information von Rücktrajektorien und relativer Luftfeuchtigkeit implizieren die δD -Messungen, dass es sich dabei um Transport in hochreichender Konvektion und langsam aufsteigende Luftmassen in tropischen mesoskaligen Konvektionssystemen handelt.

Literatur

- AEMISEGGER, F., STURM, P., GRAF, P., SODEMANN, H., PFAHL, S., KNOHL, A. und WERNLI, H. (2012). Measuring variations of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in atmospheric water vapour using two commercial laser-based spectrometers: an instrument characterisation study. *Atmospheric Measurement Techniques*, **5**, 7, 1491–1511.
- AEMISEGGER, F., PFAHL, S., SODEMANN, H., LEHNER, I., SENEVIRATNE, S. I. und WERNLI, H. (2014). Deuterium excess as a proxy for continental moisture recycling and plant transpiration. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**, 8, 4029–4054.
- AEMISEGGER, F. (2013). Atmospheric stable water isotope measurements at the timescale of extratropical weather systems. Diss. ETH Zuerich.
- AHARON, P. und CHAPPELL, J. (1986). Oxygen isotopes, sea level changes and the temperature history of a coral reef environment in New Guinea over the last 105 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **56**, 3-4, 337–379.
- ANKER, Y., FLEXER, A., ROSENTHAL, E. und GANOR, E. (2007). Relationship between the origin of precipitation in the Jordan Rift valley and their geochemical composition. *Journal of Geophysical Research*, **112**, D3, D03306.
- ARAGUAS, L. A., DANESI, P., FROEHLICH, K. und ROZANSKI, K. (1996). Global monitoring of the isotopic composition of precipitation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*, **205**, 2, 189–200.
- BAER, D., PAUL, J., GUPTA, M. und O'KEEFE, A. (2002). Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, **75**, 2-3, 261–265.
- BARRAS, V. und SIMMONDS, I. (2009). Observation and modeling of stable water isotopes as diagnostics of rainfall dynamics over southeastern Australia. *Journal of Geophysical Research*, **114**, D23, D23308.
- BENETTI, M., REVERDIN, G., PIERRE, C., MERLIVAT, L., RISI, C., STEEN-LARSEN, H. C. und VIMEUX, F. (2014). Deuterium excess in marine water vapor: Dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **119**, 2, 584–593.
- BLISNIUK, P. M. (2005). Stable isotope paleoaltimetry: A critical review. *American Journal of Science*, **305**, 10, 1033–1074.
- BLOSSEY, P. N., KUANG, Z. und ROMPS, D. M. (2010). Isotopic composition of water in the tropical tropopause layer in cloud-resolving simulations of an idealized tropical circulation. *Journal of Geophysical Research*, **115**, D24, D24309.
- BOLOT, M., LEGRAS, B. und MOYER, E. J. (2013). Modelling and interpreting the isotopic composition of water vapour in convective updrafts. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**, 16, 7903–7935.

- BONNE, J.-L., MASSON-DELMOTTE, V., CATTANI, O., DELMOTTE, M., RISI, C., SODEMANN, H. und STEEN-LARSEN, H. C. (2014). The isotopic composition of water vapour and precipitation in Ivittuut, southern Greenland. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**, 9, 4419–4439.
- BONY, S. (2005). Marine boundary layer clouds at the heart of tropical cloud feedback uncertainties in climate models. *Geophysical Research Letters*, **32**, 20, L20806.
- BOUTLE, I. A., BELCHER, S. E. und PLANT, R. S. (2011). Moisture transport in mid-latitude cyclones. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **137**, 655, 360–373.
- BRAUD, I., BARIAC, T., GAUDET, J. und VAUCLIN, M. (2005). SiSPAT-Isotope, a coupled heat, water and stable isotope (HDO and H₂18O) transport model for bare soil. Part I. Model description and first verifications. *Journal of Hydrology*, **309**, 1-4, 277–300.
- BRAUD, I., BIRON, P., BARIAC, T., RICHARD, P., CANALE, L., GAUDET, J. und VAUCLIN, M. (2009a). Isotopic composition of bare soil evaporated water vapor. Part I: RUBIC IV experimental setup and results. *Journal of Hydrology*, **369**, 1-2, 1–16.
- BRAUD, I., BARIAC, T., BIRON, P. und VAUCLIN, M. (2009b). Isotopic composition of bare soil evaporated water vapor. Part II: Modeling of RUBIC IV experimental results. *Journal of Hydrology*, **369**, 1-2, 17–29.
- BRENNINKMEIJER, C. A. M., CRUTZEN, P., BOUMARD, F., DAUER, T., DIX, B., EBINGHAUS, R., FILIPPI, D., FISCHER, H., FRANKE, H., FRIESS, U., HEINTZENBERG, J., HELLEIS, F., HERMANN, M., KOCK, H. H., KOEPEL, C., LELIEVELD, J., LEUENBERGER, M., MARTINSSON, B. G., MIEMCZYK, S., MORET, H. P., NGUYEN, H. N., NYFELE, P., ORAM, D., O’SULLIVAN, D., PENKETT, S., PLATT, U., PUPEK, M., RAMONET, M., RANDA, B., REICHEL, M., RHEE, T. S., ROHWER, J., ROSENFELD, K., SCHARFFE, D., SCHLAGER, H., SCHUMANN, U., SLEMR, F., SPRUNG, D., STOCK, P., THALER, R., VALENTINO, F., VELTHOVEN v., P. van, WAIBEL, A., WANDEL, A., WASHITSCHKE, K., WIEDENSOHLER, A., XUEREFF-REMY, I., ZAHN, A., ZECH, U. und ZIEREIS, H. (2007). Civil aircraft for the regular investigation of the atmosphere based on an instrumented container: the new CARIBIC system. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **7**, 2, 5277–5339.
- CHOUDHURY, B. J., DIGIROLAMO, N. E., SUSSKIND, J., DARNELL, W. L., GUPTA, S. K. und ASRAR, G. (1998). A biophysical process-based estimate of global land surface evaporation using satellite and ancillary data II. Regional and global patterns of seasonal and annual variations. *Journal of Hydrology*, **205**, 3-4, 186–204.
- COLMAN, R. (2004). On the structure of water vapour feedbacks in climate models. *Geophysical Research Letters*, **31**, 21, L21109.
- CRAIG, H. (1961a). Isotopic Variations in Meteoric Waters. *Science (New York, N.Y.)*, **133**, 3465, 1702–3.
- CRAIG, H. (1961b). Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters. *Science (New York, N.Y.)*, **133**, 3467, 1833–4.

- CRAIG, H und GORDON, L. I. (1965). Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and marine atmosphere. *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*, **23**, Pisa, Italy, Conoglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare.
- CROSSON, E. (2008). A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. *Applied Physics B*, **92**, 3, 403–408.
- CUFFEY, K. und STEIG, E. (1998). Isotopic diffusion in polar firn: implications for interpretation of seasonal climate parameters in ice-core records, with emphasis on central Greenland. *Journal of Glaciology*, *44*, **147**,
- CZAJA, A. und MARSHALL, J. (2006). The Partitioning of Poleward Heat Transport between the Atmosphere and Ocean. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **63**, 5, 1498–1511.
- DANSGAARD, W. (1953). The Abundance of O 18 in Atmospheric Water and Water Vapour. *Tellus*, **5**, 4, 461–469.
- DANSGAARD, W (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, **16**, 4, 436–468.
- DELAYGUE, G., BARD, E., ROLLION, C., JOUZEL, J., STIÉVENARD, M., DUPLESSY, J.-C. und GANSEN, G. (2001). Oxygen isotope/salinity relationship in the northern Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research*, **106**, C3, 4565.
- DEMTRÖDER, W. (1996). *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*. Springer Verlag, Berlin, Germany.
- DERBER, J. C., PARRISH, D. F. und LORD, S. J. (1991). The New Global Operational Analysis System at the National Meteorological Center. *Weather and Forecasting*, **6**, 4, 538–547.
- DIRMEYER, P. A. und BRUBAKER, K. L. (1999). Contrasting evaporative moisture sources during the drought of 1988 and the flood of 1993. *Journal of Geophysical Research*, **104**, D16, 19383.
- DRAXLER, R. R. und HESS, G. D. (1998). An Overview of the HYSPLIT_4 Modelling System for Trajectories, Dispersion, and Deposition. *Australian Meteorological Magazine*, **47**, 4, 295–308.
- DUPLESSY, J.-C. (1970). Note préliminaire sur les variations de la composition isotopique des eaux superficielles de l’Océan Indien: La relation 18O-salinite. *CR Acad. Sci. Paris*, **271**, 1075–1078.
- DURRE, I., WILLIAMS, C. N., YIN, X. und VOSE, R. S. (2009). Radiosonde-based trends in precipitable water over the Northern Hemisphere: An update. *Journal of Geophysical Research*, **114**, D5, D05112.
- DYROFF, C., FÜTTERER, D. und ZAHN, A. (2010). Compact diode-laser spectrometer ISOWAT for highly sensitive airborne measurements of water-isotope ratios. *Applied Physics B*, **98**, 2-3, 537–548.

- DYROFF, C. (2008). Tunable diode-laser absorption spectroscopy for trace-gas measurements with high sensitivity and low drift. Diss. Universität Karlsruhe.
- DYROFF, C., ZAHN, A., CHRISTNER, E., FORBES, R., TOMPKINS, A. M. und VELTHOVEN v., P. F. J. van (2014). Comparison of ECMWF analysis and forecast humidity data with CARIBIC upper troposphere and lower stratosphere observations. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, DOI: 10.1002/qj.2400.
- ECKHARDT, S., STOHL, A., WERNLI, H., JAMES, P., FORSTER, C. und SPICHTINGER, N. (2004). A 15-Year Climatology of Warm Conveyor Belts. *Journal of Climate*, **17**, 1, 218–237.
- EHHALT, D. H. und ÖSTLUND, H. G. (1970). Deuterium in Hurricane Faith 1966: Preliminary results. *Journal of Geophysical Research*, **75**, 12, 2323–2327.
- EKAYKIN, A. A., HONDOH, T., LIPENKOV, V. Y. und MIYAMOTO, A. (2009). Post-depositional changes in snow isotope content: preliminary results of laboratory experiments. *Climate of the Past Discussions*, **5**, 5, 2239–2267.
- EKAYKIN, A. A., LIPENKOV, V. Y., BARKOV, N. I., PETIT, J. R. und MASSON-DELMOTTE, V. (2002). Spatial and temporal variability in isotope composition of recent snow in the vicinity of Vostok station, Antarctica: implications for ice-core record interpretation. *Annals of Glaciology*, **35**, 1, 181–186.
- ELLSWORTH, P. Z. und WILLIAMS, D. G. (2007). Hydrogen isotope fractionation during water uptake by woody xerophytes. *Plant and Soil*, **291**, 1-2, 93–107.
- FARQUHAR, G. D., CERNUSAK, L. A. und BARNES, B. (2007). Heavy water fractionation during transpiration. *Plant physiology*, **143**, 1, 11–8.
- FEDERER, B., BRICHET, N. und JOUZEL, J. (1982). Stable Isotopes in Hailstones. Part I: The Isotopic Cloud Model. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **39**, 6, 1323–1335.
- FIELD, R. D., KIM, D., LEGRANDE, A. N., WORDEN, J., KELLEY, M. und SCHMIDT, G. A. (2014). Evaluating climate model performance in the tropics with retrievals of water isotopic composition from Aura TES. *Geophysical Research Letters*, Online.
- FLANAGAN, L. B. und EHLERINGER, J. R. (1991). Stable Isotope Composition of Stem and Leaf Water: Applications to the Study of Plant Water Use. *Functional Ecology*, **5**, 2, 270.
- FOLKINS, I. und MARTIN, R. V. (2005). The Vertical Structure of Tropical Convection and Its Impact on the Budgets of Water Vapor and Ozone. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **62**, 5, 1560–1573.
- FORSTER, P. M. D. F. (2002). Assessing the climate impact of trends in stratospheric water vapor. *Geophysical Research Letters*, **29**, 6, 1086.
- FRANKENBERG, C., YOSHIMURA, K., WARNEKE, T., ABEN, I., BUTZ, A., DEUTSCHER, N., GRIFFITH, D., HASE, F., NOTHOLT, J., SCHNEIDER, M., SCHRIJVER, H. und RÖCK-

- MANN, T. (2009). Dynamic processes governing lower-tropospheric HDO/H₂O ratios as observed from space and ground. *Science (New York, N. Y.)*, **325**, 5946, 1374–7.
- FRIEDMAN, I., MACHTA, L. und SOLLER, R. (1962). Water-vapor exchange between a water droplet and its environment. *Journal of Geophysical Research*, **67**, 7, 2761–2766.
- FRÖHLICH, K., GRABCZAK, J. und ROZANSKI, K. (1988). Deuterium and oxygen-18 in the baltic sea. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, **72**, 1, 77–83.
- FUEGLISTALER, S., DESSLER, A. E., DUNKERTON, T. J., FOLKINS, I., FU, Q und MOTE, P. W. (2009). Tropical tropopause layer. *Reviews of Geophysics*, **47**, 1, RG1004.
- GAT, J. R. (1996). Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrological cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **24**, 1, 225–262.
- GAT, J. R., KLEIN, B., KUSHNIR, Y., ROETHER, W., WERNLI, H., YAM, R. und SHEMESH, A. (2003). Isotope composition of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of the air-sea interaction pattern. *Tellus B*, **55**, 5, 953–965.
- GAT, J. R., SHEMESH, A., TZIPERMAN, E., HECHT, A., GEORGOPOULOS, D. und BASTURK, O. (1996). The stable isotope composition of waters of the eastern Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research*, **101**, C3, 6441.
- GEDZELMAN, S. D. und ARNOLD, R. (1994). Modeling the isotopic composition of precipitation. *Journal of Geophysical Research*, **99**, D5, 10455.
- GEDZELMAN, S. D. und LAWRENCE, J. R. (1982). The Isotopic Composition of Cyclonic Precipitation. *Journal of Applied Meteorology*, **21**, 10, 1385–1404.
- GEDZELMAN, S., LAWRENCE, J., GAMACHE, J., BLACK, M., HINDMAN, E., BLACK, R., DUNION, J., WILLOUGHBY, H. und ZHANG, X. (2003). Probing Hurricanes with Stable Isotopes of Rain and Water Vapor. *Monthly Weather Review*, **131**, 6, 1112–1127.
- GONZÁLEZ ABAD, G., ALLEN, N. D. C., BERNATH, P. F., BOONE, C. D., MCLEOD, S. D., MANNEY, G. L., TOON, G. C., CAROUGE, C., WANG, Y., WU, S., BARKLEY, M. P., PALMER, P. I., XIAO, Y. und FU, T. M. (2011). Ethane, ethyne and carbon monoxide concentrations in the upper troposphere and lower stratosphere from ACE and GEOS-Chem: a comparison study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**, 18, 9927–9941.
- GRAY, W. M., RUPRECHT, E. und PHELPS, R. (1975). Relative Humidity in Tropical Weather Systems. *Monthly Weather Review*, **103**, 8, 685–690.
- GRAYBEAL, J. D. (1988). *Molecular Spectroscopy*. McGraw-Hill Book Company, New York, NY, USA.
- GULEV, S. K., ZOLINA, O. und GRIGORIEV, S. (2001). Extratropical cyclone variability in the Northern Hemisphere winter from the NCEP/NCAR reanalysis data. *Climate Dynamics*, **17**, 10, 795–809.

- GURK, C., FISCHER, H., HOOR, P., LAWRENCE, M. G., LELIEVELD, J. und WERNLI, H. (2008). Airborne in-situ measurements of vertical, seasonal and latitudinal distributions of carbon dioxide over Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **8**, 21, 6395–6403.
- GURNEY, S. und LAWRENCE, D. (2004). Seasonal trends in the stable isotopic composition of snow and meltwater runoff in a subarctic catchment at Okstindan, Norway. *Nordic hydrology*, **35**, 2, 119–137.
- GUSTAFSSON, M., RAYNER, D. und CHEN, D. (2010). Extreme rainfall events in southern Sweden: where does the moisture come from? *Tellus A*, **62**, A, 605–616.
- HACK, J. J., CARON, J. M., YEAGER, S. G., OLESON, K. W., HOLLAND, M. M., TRUESDALE, J. E. und RASCH, P. J. (2006). Simulation of the Global Hydrological Cycle in the CCSM Community Atmosphere Model Version 3 (CAM3): Mean Features. *Journal of Climate*, **19**, 11, 2199–2221.
- HAN, L.-F., GRÖNING, M., AGGARWAL, P. und HELLIKER, B. R. (2006). Reliable determination of oxygen and hydrogen isotope ratios in atmospheric water vapour adsorbed on 3A molecular sieve. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM*, **20**, 23, 3612–8.
- HANISCO, T. F., MOYER, E. J., WEINSTOCK, E. M., ST. CLAIR, J. M., SAYRES, D. S., SMITH, J. B., LOCKWOOD, R., ANDERSON, J. G., DESSLER, A. E., KEUTSCH, F. N., SPACKMAN, J. R., READ, W. G. und BUI, T. P. (2007). Observations of deep convective influence on stratospheric water vapor and its isotopic composition. *Geophysical Research Letters*, **34**, 4, L04814.
- HARTMANN, D. L. und SHORT, D. A. (1980). On the Use of Earth Radiation Budget Statistics for Studies of Clouds and Climate. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **37**, 6, 1233–1250.
- HARWOOD, K. G., GILLON, J. S., ROBERTS, A. und GRIFFITHS, H. (1999). Determinants of isotopic coupling of CO₂ and water vapour within a *Quercus petraea* forest canopy. *Oecologia*, **119**, 1, 109–119.
- HEARD, D. E. und PILLING, M. J. (2003). Measurement of OH and HO₂ in the troposphere. *Chemical reviews*, **103**, 12, 5163–98.
- HELSEN, M. M., VAN DE WAL, R. S. W., VAN DEN BROEKE, M. R., VAN AS, D., MEIJER, H. A. J. und REIJMER, C. H. (2005). Oxygen isotope variability in snow from western Dronning Maud Land, Antarctica and its relation to temperature. *Tellus B*, **57**, 5, 423–435.
- HELSEN, M. M., VAN DE WAL, R. S. W. und VAN DEN BROEKE, M. R. (2007). The Isotopic Composition of Present-Day Antarctic Snow in a Lagrangian Atmospheric Simulation*. *Journal of Climate*, **20**, 4, 739–756.
- HELSEN, M. M., WAL v. d., R. S. W. van de, BROEKE v. d., M. R. van den, KERSTEL, E. R. T., MASSON-DELMOTTE, V., MEIJER, H. A. J., REIJMER, C. H. und SCHEELE, M. P. (2004). Modelling the isotopic composition of snow using backward trajectories: a

- particular precipitation event in Dronning Maud Land, Antarctica. *Annals of Glaciology*, **39**, 1, 293–299.
- HENDERSON-SELLERS, A., FISCHER, M., ALEINOV, I., MCGUFFIE, K., RILEY, W., SCHMIDT, G., STURM, K., YOSHIMURA, K. und IRANNEJAD, P. (2006). Stable water isotope simulation by current land-surface schemes: Results of iPILPS Phase 1. *Global and Planetary Change*, **51**, 1-2, 34–58.
- HERBST, M, KAPPEN, L, THAMM, F und VANSELOW, R (1996). Simultaneous measurements of transpiration, soil evaporation and total evaporation in a maize field in northern Germany. *Journal of Experimental Botany*, **47**, 12, 1957–1962.
- HORITA, J. und WESOŁOWSKI, D. J. (1994). Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 16, 3425–3437.
- HORVÁTH, A. und SODEN, B. J. (2008). Lagrangian Diagnostics of Tropical Deep Convection and Its Effect upon Upper-Tropospheric Humidity. *Journal of Climate*, **21**, 5, 1013–1028.
- HOUZE, R. A. (1997). Stratiform Precipitation in Regions of Convection: A Meteorological Paradox? *Bulletin of the American Meteorological Society*, **78**, 10, 2179–2196.
- HOUZE, R. A. (2004). Mesoscale convective systems. *Reviews of Geophysics*, **42**, 4, RG4003.
- HURLEY, J. V., GALEWSKY, J., WORDEN, J. und NOONE, D. (2012). A test of the advection-condensation model for subtropical water vapor using stable isotopologue observations from Mauna Loa Observatory, Hawaii. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **117**, D19.
- IANNONE, R. Q., ROMANINI, D., KASSI, S., MEIJER, H. A. J. und KERSTEL, E. R. T. (2009a). A Microdrop Generator for the Calibration of a Water Vapor Isotope Ratio Spectrometer. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, **26**, 7, 1275–1288.
- IANNONE, R. Q., KASSI, S., JOST, H.-J., CHENEVIER, M., ROMANINI, D., MEIJER, H. A. J., DHANIYALA, S., SNELS, M. und KERSTEL, E. R. T. (2009b). Development and airborne operation of a compact water isotope ratio infrared spectrometer. *Isotopes in environmental and health studies*, **45**, 4, 303–20.
- JACOB, H. und SONNTAG, C. (1991). An 8-year record of the seasonal variation of 2H and 18O in atmospheric water vapour and precipitation at Heidelberg, Germany. *Tellus B*, **43**, 3, 291–300.
- JAMES, P., STOHL, A., SPICHTINGER, N., ECKHARDT, S. und FORSTER, C. (2004). Climatological aspects of the extreme European rainfall of August 2002 and a trajectory method for estimating the associated evaporative source regions. *Natural Hazards and Earth System Science*, **4**, 5/6, 733–746.

- JANCOSO, G. und VAN HOOK, W. A. (1974). Condensed phase isotope effects. *Chemical Reviews*, **74**, 6, 689–750.
- JASECHKO, S., SHARP, Z. D., GIBSON, J. J., BIRKS, S. J., YI, Y. und FAWCETT, P. J. (2013). Terrestrial water fluxes dominated by transpiration. *Nature*, **496**, 7445, 347–50.
- JIN, S., PARK, J.-U., CHO, J.-H. und PARK, P.-H. (2007). Seasonal variability of GPS-derived zenith tropospheric delay (1994-2006) and climate implications. *Journal of Geophysical Research*, **112**, D9, D09110.
- JOHNSEN, S. J. (1977). Stable isotope homogenization of polar firn and ice. *Isotopes and impurities in snow and ice*, 210–219.
- JOHNSEN, S. J., DANSGAARD, W. und WHITE, J. W. C. (1989). The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions. *Tellus B*, **41B**, 4, 452–468.
- JOHNSEN, S. J., CLAUSEN, H. B., CUFFEY, K. M., HOFFMANN, G., SCHWANDER, J. und CREYTS, T. (2000). Diffusion of stable isotopes in polar firn and ice: the isotope effect in firn diffusion. *Physics of ice core records*, **159**, 121–140.
- JOHNSON, D. G., JUCKS, K. W., TRAUB, W. A. und CHANCE, K. V. (2001a). Isotopic composition of stratospheric water vapor: Implications for transport. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **106**, D11, 12219–12226.
- JOHNSON, D. G., JUCKS, K. W., TRAUB, W. A. und CHANCE, K. V. (2001b). Isotopic composition of stratospheric water vapor: Implications for transport. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **106**, D11, 12219–12226.
- JOUZEL, J., ALLEY, R. B., CUFFEY, K. M., DANSGAARD, W., GROOTES, P., HOFFMANN, G., JOHNSEN, S. J., KOSTER, R. D., PEEL, D., SHUMAN, C. A., STIEVENARD, M., STUIVER, M. und WHITE, J. (1997). Validity of the temperature reconstruction from water isotopes in ice cores. *Journal of Geophysical Research*, **102**, C12, 26471.
- JOUZEL, J. und MERLIVAT, L. (1984). Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Modeling of the isotopic effects during snow formation. *Journal of Geophysical Research*, **89**, D7, 11749.
- JOUZEL, J., MERLIVAT, L. und LORIUS, C. (1982). Deuterium excess in an East Antarctic ice core suggests higher relative humidity at the oceanic surface during the last glacial maximum. *Nature*, **299**, 5885, 688–691.
- KANAMITSU, M. (1989). Description of the NMC Global Data Assimilation and Forecast System. *Weather and Forecasting*, **4**, 3, 335–342.
- KEELING, C. D. (1961). The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **24**, 3-4, 277–298.
- KEITH, D. W. (2000). Stratosphere-troposphere exchange: Inferences from the isotopic composition of water vapor. *Journal of Geophysical Research*, **105**, D12, 15167.

- KERSTEL, E. R., TRIGT v., R van, REUSS, J und MEIJER, H. A. (1999). Simultaneous determination of the (2)h/(1)h, (17)o/(16)o, and (18)o/(16)o isotope abundance ratios in water by means of laser spectrometry. *Analytical chemistry*, **71**, 23, 5297–303.
- KERSTEL, E. und GIANFRANI, L. (2008). Advances in laser-based isotope ratio measurements: selected applications. *Applied Physics B*, **92**, 3, 439–449.
- KUANG, Z. (2003). Measured HDO/H₂O ratios across the tropical tropopause. *Geophysical Research Letters*, **30**, 7, 1372.
- KURITA, N. (2013). Water isotopic variability in response to mesoscale convective system over the tropical ocean. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **118**, 18, 10,376–10,390.
- KURITA, N. (2011). Origin of Arctic water vapor during the ice-growth season. *Geophysical Research Letters*, **38**, 2, n/a–n/a.
- KURITA, N., NOONE, D., RISI, C., SCHMIDT, G. A., YAMADA, H. und YONEYAMA, K. (2011). Intraseasonal isotopic variation associated with the Madden-Julian Oscillation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **116**, D24.
- LAWRENCE, D. M., THORNTON, P. E., OLESON, K. W. und BONAN, G. B. (2007). The Partitioning of Evapotranspiration into Transpiration, Soil Evaporation, and Canopy Evaporation in a GCM: Impacts on Land-Atmosphere Interaction. *Journal of Hydrometeorology*, **8**, 4, 862–880.
- LAWRENCE, J. R., GEDZELMAN, S. D., GAMACHE, J. und BLACK, M. (2002). Stable Isotope Ratios : Hurricane Olivia. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **41**, 67–82.
- LAWRENCE, J. R. (2004). Stable isotopic composition of water vapor in the tropics. *Journal of Geophysical Research*, **109**, D6, D06115.
- LAWRENCE, J. R., GEDZELMAN, S. D., ZHANG, X. und ARNOLD, R. (1998). Stable isotope ratios of rain and vapor in 1995 hurricanes. *Journal of Geophysical Research*, **103**, D10, 11381.
- LAWRENCE, R. J. und GEDZELMAN, D. S. (1996). Low stable isotope ratios of tropical cyclone rains. *Geophysical Research Letters*, **23**, 5, 527–530.
- LEGRANDE, A. N. und SCHMIDT, G. A. (2006). Global gridded data set of the oxygen isotopic composition in seawater. *Geophysical Research Letters*, **33**, 12, L12604.
- LECHLER, A. R. und NIEMI, N. A. (2011). The influence of snow sublimation on the isotopic composition of spring and surface waters in the southwestern United States: Implications for stable isotope-based paleoaltimetry and hydrologic studies. *Geological Society of America Bulletin*, **124**, 3-4, 318–334.
- LEE, X., SARGENT, S., SMITH, R. und TANNER, B. (2005). In Situ Measurement of the Water Vapor 18 O/ 16 O Isotope Ratio for Atmospheric and Ecological Applications. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, **22**, 5, 555–565.

- LEE, X., SMITH, R. und WILLIAMS, J. (2006). Water vapour $18\text{O}/16\text{O}$ isotope ratio in surface air in New England, USA. *Tellus B*, **58**, 4, 293–304.
- LIU, B., ZHANG, Z. und KUEHN, T. (1989). A numerical study of inertial errors in anisokinetic sampling. *Journal of Aerosol Science*, **20**, 3, 367–380.
- LIU, P., LI, C., WANG, Y. und FU, Y. (2012). Climatic characteristics of convective and stratiform precipitation over the Tropical and Subtropical areas as derived from TRMM PR. *Science China Earth Sciences*, **56**, 3, 375–385.
- MARTI, J. und MAUERSBERGER, K. (1993). A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250K. *Geophysical Research Letters*, **20**, 5, 363–366.
- MASSON-DELMOTTE, V, JOUZEL, J, LANDAIS, A, STIEVENARD, M, JOHNSEN, S. J., WHITE, J. W. C., WERNER, M, SVEINBJORNSDOTTIR, A und FUHRER, K (2005). GRIP deuterium excess reveals rapid and orbital-scale changes in Greenland moisture origin. *Science (New York, N.Y.)*, **309**, 5731, 118–21.
- MATHIEU, R. und BARIAC, T. (1996). A numerical model for the simulation of stable isotope profiles in drying soils. *Journal of Geophysical Research*, **101**, D7, 12685.
- MEADE, M. (1983). *Lock-in amplifiers: principles and applications*. London, UK: Peter Peregrinus Ltd.
- MERLIVAT, L. (1978). Molecular diffusivities of H_2^{16}O , HD^{16}O , and H_2^{18}O in gases. *The Journal of Chemical Physics*, **69**, 6, 2864.
- MERLIVAT, L. und JOUZEL, J. (1979). Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *Journal of Geophysical Research*, **84**, C8, 5029.
- MIYAKE, Y, MATSUBAYA, O und NISHIHARA, C (1968). An isotopic study on meteoric precipitation. *Papers in Meteorology and Geophysics*, **19(2)**, 243–266.
- MONINGER, W. R., BENJAMIN, S. G., JAMISON, B. D., SCHLATTER, T. W., SMITH, T. L. und SZOKE, E. J. (2010). Evaluation of Regional Aircraft Observations Using TAMDAR. *Weather and Forecasting*, **25**, 2, 627–645.
- MOREIRA, M., STERNBERG, L., MARTINELLI, L., VICTORIA, R., BARBOSA, E., BONATES, L. und NEPSTAD, D. (1997). Contribution of transpiration to forest ambient vapour based on isotopic measurements. *Global Change Biology*, **3**, 5, 439–450.
- MOSER, H und STICHLER, W (1974). Deuterium and oxygen-18 contents as an index of the properties of snow covers. *International Association of Hydrological Sciences Publication*, **114**, 122–135.
- MOYER, E. J., IRION, F. W., YUNG, Y. L. und GUNSON, M. R. (1996). ATMOS stratospheric deuterated water and implications for troposphere-stratosphere transport. *Geophysical Research Letters*, **23**, 17, 2385–2388.

- NOONE, D., RISI, C., BAILEY, A., BERKELHAMMER, M., BROWN, D. P., BUENNING, N., GREGORY, S., NUSBAUMER, J., SCHNEIDER, D., SYKES, J., VANDERWENDE, B., WONG, J., MEILLIER, Y. und WOLFE, D. (2013). Determining water sources in the boundary layer from tall tower profiles of water vapor and surface water isotope ratios after a snowstorm in Colorado. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**, 3, 1607–1623.
- NOONE, D., GALEWSKY, J., SHARP, Z. D., WORDEN, J., BARNES, J., BAER, D., BAILEY, A., BROWN, D. P., CHRISTENSEN, L., CROSSON, E., DONG, F., HURLEY, J. V., JOHNSON, L. R., STRONG, M., TOOHEY, D., VAN PELT, A. und WRIGHT, J. S. (2011). Properties of air mass mixing and humidity in the subtropics from measurements of the D/H isotope ratio of water vapor at the Mauna Loa Observatory. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **116**, D22.
- OORT, A. H. (1971). The Observed Annual Cycle in the Meridional Transport of Atmospheric Energy. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **28**, 3, 325–339.
- OSTLUND, H. G., CRAIG, H., BROECKER, W. S. und SPENSER, D. (1987). Shorebased data and graphics. *GEOSECS Atlantic, Pacific and Indian Ocean Expeditions*, **7**,
- PARRISH, D. F. und DERBER, J. C. (1992). The National Meteorological Center’s Spectral Statistical-Interpolation Analysis System. *Monthly Weather Review*, **120**, 8, 1747–1763.
- PAULUIS, O., CZAJA, A. und KORTY, R. (2008). The global atmospheric circulation on moist isentropes. *Science (New York, N.Y.)*, **321**, 5892, 1075–8.
- PAYNE, V. H., NOONE, D., DUDHIA, A., PICCOLO, C. und GRAINGER, R. G. (2007). Global satellite measurements of HDO and implications for understanding the transport of water vapour into the stratosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **133**, 627, 1459–1471.
- PFAHL, S. und WERNLI, H. (2009). Lagrangian simulations of stable isotopes in water vapor: An evaluation of nonequilibrium fractionation in the Craig-Gordon model. *Journal of Geophysical Research*, **114**, D20, D20108.
- PFAHL, S., WERNLI, H. und YOSHIMURA, K. (2012). The isotopic composition of precipitation from a winter storm - a case study with the limited-area model COSMOiso. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**, 3, 1629–1648.
- PFAHL, S. und WERNLI, H. (2008). Air parcel trajectory analysis of stable isotopes in water vapor in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research*, **113**, D20, D20104.
- POAGE, M. A. (2001). Empirical relationships between elevation and the stable isotope composition of precipitation and surface waters: considerations for studies of paleoelevation change. *American Journal of Science*, **301**, 1, 1–15.
- RAMSEIER, R. O. (1967). Self-diffusion in ice monocrystals. *CRREL research reports*, **232**,

- RANDEL, W. J., MOYER, E., PARK, M., JENSEN, E., BERNATH, P., WALKER, K. und BOONE, C. (2012). Global variations of HDO and HDO/H₂O ratios in the upper troposphere and lower stratosphere derived from ACE-FTS satellite measurements. *Journal of Geophysical Research*, **117**, D6, D06303.
- RAY, E. A. und ROSENLOF, K. H. (2007). Hydration of the upper troposphere by tropical cyclones. *Journal of Geophysical Research*, **112**, D12, D12311.
- RAYLEIGH, L. und RAMSAY, W. (1894). Argon, a New Constituent of the Atmosphere. *Proceedings of the Royal Society of London*, **57**, 340-346, 265–287.
- RIESE, M., PLOEGER, F., RAP, A., VOGEL, B., KONOPKA, P., DAMERIS, M. und FORSTER, P. (2012). Impact of uncertainties in atmospheric mixing on simulated UTLS composition and related radiative effects. *Journal of Geophysical Research*, **117**, D16, D16305.
- RIESENFELD, E. H. und CHANG, T. L. (1936). Über den Gehalt an HDO und H₂O₁₈ in Regen und Schnee. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, **69**, 6, 1305–1307.
- RINDSBERGER, M., MAGARITZ, M., CARMÍ, I. und GILAD, D. (1983). The relation between air mass trajectories and the water isotope composition of rain in the Mediterranean Sea area. *Geophysical Research Letters*, **10**, 1, 43–46.
- RISI, C., BONY, S., VIMEUX, F., FRANKENBERG, C., NOONE, D. und WORDEN, J. (2010). Understanding the Sahelian water budget through the isotopic composition of water vapor and precipitation. *Journal of Geophysical Research*, **115**, D24, D24110.
- RISI, C., NOONE, D., WORDEN, J., FRANKENBERG, C., STILLER, G., KIEFER, M., FUNKE, B., WALKER, K., BERNATH, P., SCHNEIDER, M., BONY, S., LEE, J., BROWN, D. und STURM, C. (2012). Process-evaluation of tropospheric humidity simulated by general circulation models using water vapor isotopic observations: 2. Using isotopic diagnostics to understand the mid and upper tropospheric moist bias in the tropics and subtropics. *Journal of Geophysical Research*, **117**, D5, D05304.
- ROBERTSON, J. A. und GAZIS, C. A. (2006). An oxygen isotope study of seasonal trends in soil water fluxes at two sites along a climate gradient in Washington state (USA). *Journal of Hydrology*, **328**, 1-2, 375–387.
- ROTHFUSS, Y., BRAUD, I., LE MOINE, N., BIRON, P., DURAND, J.-L., VAUCLIN, M. und BARIAC, T. (2012). Factors controlling the isotopic partitioning between soil evaporation and plant transpiration: Assessment using a multi-objective calibration of SiSPAT-Isotope under controlled conditions. *Journal of Hydrology*, **442-443**, 75–88.
- ROWLEY, D. B. und GARZIONE, C. N. (2007). Stable Isotope-Based Paleoaltimetry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **35**, 1, 463–508.
- ROWLEY, D. B., PIERREHUMBERT, R. T. und CURRIE, B. S. (2001). A new approach to stable isotope-based paleoaltimetry: implications for paleoaltimetry and paleohypsomet-

- try of the High Himalaya since the Late Miocene. *Earth and Planetary Science Letters*, **188**, 1-2, 253–268.
- ROZANSKI, K. und SONNTAG, C. (1982). Vertical distribution of deuterium in atmospheric water vapour. *Tellus*, **34**, 2, 135–141.
- ROZANSKI, K., SONNTAG, C. und MÜNNICH, K. O. (1982). Factors controlling stable isotope composition of European precipitation. *Tellus*, **34**, 2, 142–150.
- SANTER, B. D., MEARS, C, WENTZ, F. J., TAYLOR, K. E., GLECKLER, P. J., WIGLEY, T. M. L., BARNETT, T. P., BOYLE, J. S., BRÜGGEMANN, W, GILLETT, N. P., KLEIN, S. A., MEEHL, G. A., NOZAWA, T, PIERCE, D. W., STOTT, P. A., WASHINGTON, W. M. und WEHNER, M. F. (2007). Identification of human-induced changes in atmospheric moisture content. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **104**, 39, 15248–53.
- SAYRES, D. S., PFISTER, L., HANISCO, T. F., MOYER, E. J., SMITH, J. B., ST. CLAIR, J. M., O'BRIEN, A. S., WITINSKI, M. F., LEGG, M. und ANDERSON, J. G. (2010). Influence of convection on the water isotopic composition of the tropical tropopause layer and tropical stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, **115**, D00J20.
- SAYRES, D. S., MOYER, E. J., HANISCO, T. F., ST CLAIR, J. M., KEUTSCH, F. N., O'BRIEN, A, ALLEN, N. T., LAPSON, L, DEMUSZ, J. N., RIVERO, M, MARTIN, T, GREENBERG, M, TUOZZOLO, C, ENGEL, G. S., KROLL, J. H., PAUL, J. B. und ANDERSON, J. G. (2009). A new cavity based absorption instrument for detection of water isotopologues in the upper troposphere and lower stratosphere. *The Review of scientific instruments*, **80**, 4, 044102.
- SCHEELE, M. P., SIEGMUND, P. C. und VAN VELTHOVEN, P. F. J. (2007). Sensitivity of trajectories to data resolution and its dependence on the starting point: In or outside a tropopause fold. *Meteorological Applications*, **3**, 3, 267–273.
- SCHLOSSER, E., REIJMER, C., OERTER, H. und GRAF, W. (2004). The influence of precipitation origin on the d18O-T relationship at Neumayer station, Ekströmisen, Antarctica. *Annals of Glaciology*, **39**(1), 41–48.
- SCHMIDT, G., BIGG, G. R. und ROHLING, E. J. (1999). *"Global Seawater Oxygen-18 Database - v1.21*.
- SCHMIDT, G. A., HOFFMANN, G., SHINDELL, D. T. und HU, Y. (2005). Modeling atmospheric stable water isotopes and the potential for constraining cloud processes and stratosphere-troposphere water exchange. *Journal of Geophysical Research*, **110**, D21, D21314.
- SCHMIDT, G. A., RUEDY, R. A., MILLER, R. L. und LACIS, A. A. (2010). Attribution of the present-day total greenhouse effect. *Journal of Geophysical Research*, **115**, D20, D20106.

- SCHNEIDER, M. und HASE, F. (2011). Optimal estimation of tropospheric H₂O and δ D with IASI/METOP. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **11**, 5, 16107–16146.
- SCHNEIDER, M., GONZÁLEZ, Y., DYROFF, C., CHRISTNER, E., WIEGELE, A., BARTHOLOTT, S., GARCÍA, O. E., SEPÚLVEDA, E., HASE, F., ANDREY, J., BLUMENSTOCK, T., GUIRADO, C., RAMOS, R. und RODRÍGUEZ, S. (2014). Empirical validation and proof of added value of MUSICA's tropospheric δ D remote sensing products. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, **7**, 7, 6917–6969.
- SCHOCH-FISCHER, H., ROZANSKI, K., JACOB, H., SONNTAG, C., JOUZEL, I., ÖSTLUND, G. und GEYH, M. A. (1983). »Hydrometeorological factors controlling the time variation of D, 18 O and 3 H in atmospheric water vapour and precipitation in the northern westwind belt. IAEA,(ed.)« In: *Isotope Hydrology*. Vienna: IAEA, 3–30.
- SCHUMACHER, C. und HOUZE, R. A. (2003). Stratiform Rain in the Tropics as Seen by the TRMM Precipitation Radar. *Journal of Climate*, **16**, 11, 1739–1756.
- SHERWOOD, S. C. und RISI, C. (2012). The HDO/H₂O relationship in tropospheric water vapor in an idealized 'last-saturation' model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **117**, D19.
- SHERWOOD, S. C., BONY, S. und DUFRESNE, J.-L. (2014). Spread in model climate sensitivity traced to atmospheric convective mixing. *Nature*, **505**, 7481, 37–42.
- SINCLAIR, K. und MARSHALL, S. (2008). Post-depositional modification of stable water isotopes in winter snowpacks in the Canadian Rocky Mountains. *Annals of Glaciology*, **49**, 1, 96–106.
- SODEMANN, H., MASSON-DELMOTTE, V., SCHWIERZ, C., VINTHER, B. M. und WERNLI, H. (2008a). Interannual variability of Greenland winter precipitation sources: 2. Effects of North Atlantic Oscillation variability on stable isotopes in precipitation. *Journal of Geophysical Research*, **113**, D12, D12111.
- SODEMANN, H., SCHWIERZ, C. und WERNLI, H. (2008b). Interannual variability of Greenland winter precipitation sources: Lagrangian moisture diagnostic and North Atlantic Oscillation influence. *Journal of Geophysical Research*, **113**, D3, D03107.
- SODEMANN, H. (2006). Tropospheric transport of water vapour: Lagrangian and Eulerian perspectives. Diss. Swiss federal institute of technology, Zürich.
- SODEN, B. J. und FU, R. (1995). A Satellite Analysis of Deep Convection, Upper-Tropospheric Humidity, and the Greenhouse Effect. *Journal of Climate*, **8**, 10, 2333–2351.
- SOKRATOV, S. A. und GOLUBEV, V. N. (2009). Snow isotopic content change by sublimation. *Journal of Glaciology*, **55**, 193, 823–828.
- SOLOMON, S., ROSENLOF, K. H., PORTMANN, R. W., DANIEL, J. S., DAVIS, S. M., SANFORD, T. J. und PLATTNER, G.-K. (2010). Contributions of stratospheric water

- vapor to decadal changes in the rate of global warming. *Science (New York, N.Y.)*, **327**, 5970, 1219–23.
- SPIEGEL, J. K., AEMISEGGER, F., SCHOLL, M., WIENHOLD, F. G., COLLETT, J. L., LEE, T., PINXTEREN v., D. van, MERTES, S., TILGNER, A., HERRMANN, H., WERNER, R. A., BUCHMANN, N. und EUGSTER, W. (2012). Temporal evolution of stable water isotopologues in cloud droplets in a hill cap cloud in central Europe (HCCT-2010). *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**, 23, 11679–11694.
- STEEN-LARSEN, H. C., SVEINBJÖRNSDOTTIR, A. E., PETERS, A. J., MASSON-DELMOTTE, V., GUISHARD, M. P., HSIAO, G., JOUZEL, J., NOONE, D., WARREN, J. K. und WHITE, J. W. C. (2014). Climatic controls on water vapor deuterium excess in the marine boundary layer of the North Atlantic based on 500 days of in situ, continuous measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**, 15, 7741–7756.
- STEINWAGNER, J., MILZ, M., CLARMANN v., T. von, GLATTHOR, N., GRABOWSKI, U., HÖPFNER, M., STILLER, G. P. und RÖCKMANN, T. (2007). HDO measurements with MIPAS. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **7**, 1, 931–970.
- STEINWAGNER, J., FUEGLISTALER, S., STILLER, G., CLARMANN v., T. von, KIEFER, M., BORSBOOM, P.-P., DELDEN v., A. van und RÖCKMANN, T. (2010). Tropical dehydration processes constrained by the seasonality of stratospheric deuterated water. *Nature Geoscience*, **3**, 4, 262–266.
- STEWART, M. K. (1975). Stable isotope fractionation due to evaporation and isotopic exchange of falling waterdrops: Applications to atmospheric processes and evaporation of lakes. *Journal of Geophysical Research*, **80**, 9, 1133–1146.
- STEWART, R. E., SZETO, K. K., REINKING, R. F., CLOUGH, S. A. und BALLARD, S. P. (1998). Midlatitude cyclonic cloud systems and their features affecting large scales and climate. *Reviews of Geophysics*, **36**, 2, 245.
- STICHLER, W., SCHOTTERER, U, FRÖHLICH, K., GINOT, P, KULL, C, GÄGGELER, H. und POUYAUD, B. (2001). Influence of sublimation on stable isotope records recovered from high-altitude glaciers in the tropical Andes. *Journal of Geophysical Research*, **106**, D19, 22613.
- STOHL, A. und JAMES, P. (2004). A Lagrangian Analysis of the Atmospheric Branch of the Global Water Cycle. Part I: Method Description, Validation, and Demonstration for the August 2002 Flooding in Central Europe. *Journal of Hydrometeorology*, **5**, 4, 656–678.
- STRAHAN, S. E. (1999). Climatologies of lower stratospheric NO_y and O₃ and correlations with N₂O based on in situ observations. *Journal of Geophysical Research*, **104**, D23, 30463.
- STRONG, M., SHARP, Z. D. und GUTZLER, D. S. (2007). Diagnosing moisture transport using D/H ratios of water vapor. *Geophysical Research Letters*, **34**, 3, L03404.

- STURM, P und KNOHL, A (2010). Water vapor $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurements using off-axis integrated cavity output spectroscopy. *Atmospheric Measurement Techniques*, **3**, 1, 67–77.
- SUTANTO, S. J., WENNINGER, J., COENDERS-GERRITS, A. M. J. und UHLENBROOK, S. (2012). Partitioning of evaporation into transpiration, soil evaporation and interception: a comparison between isotope measurements and a HYDRUS-1D model. *Hydrology and Earth System Sciences*, **16**, 8, 2605–2616.
- SVERDRUP, H. U. (1951). *Evaporation from the oceans*. In: *Compendium of Meteorology Amer. Meteor. Soc (T. Malone, ed.)* 1071–1081.
- TABAZADEH, A., TOON, O. B., CLEGG, S. L. und HAMILL, P. (1997). A new parameterization of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ aerosol composition: Atmospheric implications. *Geophysical Research Letters*, **24**, 15, 1931–1934.
- TAYLOR, C. B. (1984). Vertical distribution of deuterium in atmospheric water vapour: problems in application to assess atmospheric condensation models. *Tellus B*, **36B**, 1, 67–70.
- TAYLOR, C. B. (1968). *Die Isotopenzusammensetzung des atmosphärischen Wasserdampfs im Höhenbereich 500 bis 5000 m über Festland*. Heidelberg.
- TERZER, S., WASSENAAR, L. I., ARAGUÁS-ARAGUÁS, L. J. und AGGARWAL, P. K. (2013). Global isoscapes for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in precipitation: improved prediction using regionalized climatic regression models. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, **10**, 6, 7351–7393.
- THORNTON, P. E. und ZIMMERMANN, N. E. (2007). An Improved Canopy Integration Scheme for a Land Surface Model with Prognostic Canopy Structure. *Journal of Climate*, **20**, 15, 3902–3923.
- TOWN, M. S., WARREN, S. G., WALDEN, V. P. und WADDINGTON, E. D. (2008). Effect of atmospheric water vapor on modification of stable isotopes in near-surface snow on ice sheets. *Journal of Geophysical Research*, **113**, D24, D24303.
- TREMOY, G., VIMEUX, F., MAYAKI, S., SOULEY, I., CATTANI, O., RISI, C., FAVREAU, G. und OI, M. (2012). A 1-year long $\delta^{18}\text{O}$ record of water vapor in Niamey (Niger) reveals insightful atmospheric processes at different timescales. *Geophysical Research Letters*, **39**, 8.
- TRENBERTH, K. E. (1991). Storm Tracks in the Southern Hemisphere. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **48**, 19, 2159–2178.
- TRENBERTH, K. E., FASULLO, J. T. und KIEHL, J. (2009). Earth's Global Energy Budget. *Bulletin of the American Meteorological Society*, **90**, 3, 311–323.
- UEMURA, R., MATSUI, Y., YOSHIMURA, K., MOTOYAMA, H. und YOSHIDA, N. (2008). Evidence of deuterium excess in water vapor as an indicator of ocean surface conditions. *Journal of Geophysical Research*, **113**, D19, D19114.

- VRIES d., J. J. de und SIMMERS, I. (2002). Groundwater recharge: an overview of processes and challenges. *Hydrogeology Journal*, **10**, 1, 5–17.
- WANG, L., CAYLOR, K. K. und DRAGONI, D. (2009). On the calibration of continuous, high-precision delta18O and delta2H measurements using an off-axis integrated cavity output spectrometer. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM*, **23**, 4, 530–6.
- WANG, X.-F. und YAKIR, D. (2000). Using stable isotopes of water in evapotranspiration studies. *Hydrological Processes*, **14**, 8, 1407–1421.
- WEBSTER, C. R. und HEYMSFIELD, A. J. (2003). Water isotope ratios D/H, 18O/16O, 17O/16O in and out of clouds map dehydration pathways. *Science (New York, N.Y.)*, **302**, 5651, 1742–5.
- WEISS, R., ÖSTLUND, H. und CRAIG, H. (1979). Geochemical studies of the Weddell sea. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, **26**, 10, 1093–1120.
- WEN, X.-F., SUN, X.-M., ZHANG, S.-C., YU, G.-R., SARGENT, S. D. und LEE, X. (2008). Continuous measurement of water vapor D/H and 18O/16O isotope ratios in the atmosphere. *Journal of Hydrology*, **349**, 3-4, 489–500.
- WEN, X.-F., ZHANG, S.-C., SUN, X.-M., YU, G.-R. und LEE, X. (2010). Water vapor and precipitation isotope ratios in Beijing, China. *Journal of Geophysical Research*, **115**, D1, D01103.
- WERLE, P. W., MAZZINGHI, P., D'AMATO, F., DE ROSA, M., MAURER, K und SLEMR, F (2004). Signal processing and calibration procedures for in situ diode-laser absorption spectroscopy. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, **60**, 8-9, 1685–705.
- WERLE, P. (1998). A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **54**, 2, 197–236.
- WERNLI, H. (2002). A Lagrangian "1-year climatology" of (deep) cross-tropopause exchange in the extratropical Northern Hemisphere. *Journal of Geophysical Research*, **107**, D2, 4021.
- WILLIAMS, D., CABLE, W., HULTINE, K., HOEDJES, J., YEPEZ, E., SIMONNEAUX, V., ER-RAKI, S., BOULET, G., BRUIN d., H. de, CHEHBOUNI, A., HARTOGENSIS, O. und TIMOUK, F. (2004). Evapotranspiration components determined by stable isotope, sap flow and eddy covariance techniques. *Agricultural and Forest Meteorology*, **125**, 3-4, 241–258.
- WORDEN, J., NOONE, D. und BOWMAN, K. (2007). Importance of rain evaporation and continental convection in the tropical water cycle. *Nature*, **445**, 7127, 528–32.
- WRIGHT, J. S., SOBEL, A. H. und SCHMIDT, G. A. (2009). Influence of condensate evaporation on water vapor and its stable isotopes in a GCM. *Geophysical Research Letters*, **36**, 12, L12804.

- XU, W. und ZIPSER, E. J. (2012). Properties of deep convection in tropical continental, monsoon, and oceanic rainfall regimes. *Geophysical Research Letters*, **39**, 7.
- YAKIR, D. und STERNBERG, L. D. S. L. (2000). The use of stable isotopes to study ecosystem gas exchange. *Oecologia*, **123**, 3, 297–311.
- YAKIR, D. und WANG, X.-F. (1996). Fluxes of CO₂ and water between terrestrial vegetation and the atmosphere estimated from isotope measurements. *Nature*, **380**, 6574, 515–517.
- YEPEZ, E. A., WILLIAMS, D. G., SCOTT, R. L. und LIN, G. (2003). Partitioning overstory and understory evapotranspiration in a semiarid savanna woodland from the isotopic composition of water vapor. *Agricultural and Forest Meteorology*, **119**, 1-2, 53–68.
- YEPEZ, E. A., HUXMAN, T. E., IGNACE, D. D., ENGLISH, N. B., WELTZIN, J. F., CASTELLANOS, A. E. und WILLIAMS, D. G. (2005). Dynamics of transpiration and evaporation following a moisture pulse in semiarid grassland: A chamber-based isotope method for partitioning flux components. *Agricultural and Forest Meteorology*, **132**, 3-4, 359–376.
- YOBBI, D. K. (1992). Effects of Tidal Stage and Ground-Water Levels on the Discharge and Water Quality of Springs in Coastal Citrus and Hernando Counties. *Florida, Water Resources Investigations Report 92-4096, USGS*,
- ZAHN, A., CHRISTNER, E., VELTHOVEN v., P. F. J. van, RAUTHE-SCHÖCH, A. und BRENNINKMEIJER, C. A. M. (2014). Processes controlling water vapor in the upper troposphere/lowermost stratosphere: An analysis of 8 years of monthly measurements by the IAGOS-CARIBIC observatory. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **119**, 19, 11,505–11,525.
- ZHANG, S., WEN, X., WANG, J., YU, G. und SUN, X. (2010). The use of stable isotopes to partition evapotranspiration fluxes into evaporation and transpiration. *Acta Ecologica Sinica*, **30**, 4, 201–209.

A. Postprozessierung der ISOWAT I-Messungen

A.1. Die Postprozessierung von ISOWAT I-Spektren im Überblick

In diesem Abschnitt wird die Vorgehensweise bei der Postprozessierung von ISOWAT I-Messungen in einzelnen Schritten beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung der Schritte folgt in den anschließenden Abschnitten.

1. Die Spitze-Spitze-2f-Signalamplituden $A_{H_2^{16}O,SS}$, $A_{HDO,SS}$ und $A_{H_2^{18}O,SS}$ der drei Isotopologe werden für jedes Messspektrum bestimmt (Abschnitt A.2).
2. Die Feuchtigkeit jeder Messung $c_{H_2O,Messung}$ wird aus $A_{H_2^{16}O,SS}$ bestimmt. Zur bestmöglichen Durchführung der Nichtlinearitätskorrektur wird $c_{H_2O,Messung}$ mit Messungen eines Hygrometers kalibriert, das simultan auf der CARIBIC-Plattform misst (Abschnitt A.3).
3. Die Kalibrationsfaktoren K der einzelnen Kalibrationen werden berechnet und die Nichtlinearitätskorrektur $f_c(c_{H_2O,Messung})$ für jede Messung bestimmt (Abschnitt 4.2.4).
4. Die Kalibrationsspektren werden einer virtuellen Leistungsnormierung unterzogen (Abschnitt A.4).
5. Niederfrequente Interferenzfringes werden durch ein Polynom zweiter Ordnung gefittet und aus den Messspektren entfernt (Abschnitt A.5).
6. Hochfrequente Fringes aus der MPC werden durch Glättung der Spektren mit einer 469 MHz-Rechteckfunktion unterdrückt (Abschnitt A.5).
7. Wandernde Fringes werden in den normierten Kalibrationsspektren identifiziert. Dazu wird die Differenz der einzelnen normierten Kalibrationsspektren zum Mittelwert aller Kalibrationen während eines Fluges berechnet (Kalibrationsresiduen)(Abschnitt A.5).
8. Während eines Fluges kann sich die Hintergrundabsorption durch veränderliche Luftfeuchtigkeit im Optik-Gehäuse ändern. Dies verfälscht die virtuelle Leistungsnormierung der Kalibrationsspektren. Kalibrationsresiduen werden um diesen Effekt korrigiert (Abschnitt A.6).
9. Die korrigierten Kalibrationsresiduen werden von den einzelnen Messspektren subtrahiert und die Unsicherheit durch wandernde Fringes $U_{I,1}$ nach Fringekorrektur abgeschätzt. Der Einfluss von wandernden Fringes wird so bis auf die Unsicherheit $U_{I,1}$ auf eine mittlere Störung zusammengefasst. Diese mittlere Störung entspricht der Fringe-Komponente im gemittelten Kalibrationsspektrum eines Fluges. Im Fall kontinuierlich wandernder Fringes ist diese mittlere Störung gering.
10. Zeitstabile Fringe-Komponenten im Bereich der HDO-Absorptionslinie werden nicht durch die Korrektur erfasst und bewirken einen HDO-Linienbias, der vor allem bei niedriger Feuchtigkeit zu Messunsicherheit führt. Durch Vergleich von δD der trockensten Messungen eines Fluges mit der UT/LS-Isotopie wird dieser Bias bestimmt und die Unsicherheit durch zeitstabile Fringes $U_{I,2}$ nach Bias-Korrektur abgeschätzt (Abschnitt A.7).
11. $A_{HDO,SS,korrigiert}$ und $K_{korrigiert}$ nach Subtraktion der Kalibrationsresiduen werden bestimmt und R_D berechnet.

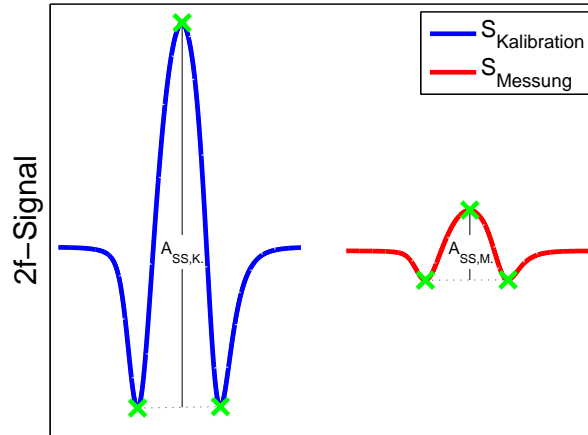


Abbildung 79: Bestimmung der 2f-Signalamplituden in ISOWAT I-Messspektren. $A_{\text{SS,K}}$ (blau): Spitze-Spitze-Amplitude $A_{\text{H}_2^{16}\text{O},\text{SS,Kalibration}}$ der H_2^{16}O -2f-Absorptionslinie bei einer Kalibration mit 550 ppm Feuchtigkeit. $A_{\text{SS,M}}$ (rot): Spitze-Spitze-Amplitude $A_{\text{H}_2^{16}\text{O},\text{SS}}$ der H_2^{16}O -2f-Absorptionslinie bei einer Messung mit 100 ppm Feuchtigkeit. grüne Kreuze (von links nach rechts auf beiden 2f-Linien): $A_{\text{H}_2^{16}\text{O},\text{Minimum,links}}$, $A_{\text{H}_2^{16}\text{O},\text{Maximum}}$, $A_{\text{H}_2^{16}\text{O},\text{Minimum,rechts}}$.

12. Unsicherheiten im Rahmen der Kalibration U_K , instrumenteller Leistungsdrift U_D , Nichtlinearitätskorrektur U_F und optischer Interferenzen $U_{I,1}$, $U_{I,2}$ werden für jede Einzelmessung berechnet und zur Gesamtunsicherheit U_A zusammengefasst (Abschnitt 4.2.4).

A.2. Bestimmung der 2f-Signalamplitude

1. Die Messspektren werden mit quadratischen Splines auf zehnfache Auflösung interpoliert (2560 Punkte).
2. Die Spitze-Spitze-Amplitude des H_2^{16}O -2f-Signals $A_{\text{H}_2^{16}\text{O},\text{SS}}$ wird für jedes Messspektrum bestimmt (Abbildung 79). Da für geringe Konzentration einer Zielspezies die Form des 2f-Signals erhalten ist, wird zur Amplitudenbestimmung in der 2f-Spektroskopie häufig ein Formfit von Messspektrum an ein Kalibrationspektrum durchgeführt (vgl. z.B. [Dyroff et al. 2010]). Wegen relevanter Feuchtigkeitsabhängigkeit der 2f-Form von H_2^{16}O zwischen 5 und 800 ppm wird $A_{\text{H}_2^{16}\text{O},\text{SS}}$ hier nicht durch einen Formfit sondern nur über Minima und Maximum der 2f-Strukturen bestimmt:

$$A_{\text{H}_2^{16}\text{O},\text{SS}} = A_{\text{H}_2^{16}\text{O},\text{Maximum}} - 0,5 \cdot A_{\text{H}_2^{16}\text{O},\text{Minimum,links}} - 0,5 \cdot A_{\text{H}_2^{16}\text{O},\text{Minimum,rechts}} \quad (79)$$

3. Die Breite und Form der aufgezeichneten Absorptionsstrukturen hängt leicht vom Laserarbeitspunkt ab, der während eines Fluges gewöhnlich driftet. Daher wird auch für HDO und H_2^{18}O auf einen Formfit verzichtet und die Amplitude des 2f-Signals über die Spitze-Spitze-Amplitude bestimmt.

A.3. Absolutkalibration der Feuchtigkeit

1. Die absoluten H₂O-Konzentrationen werden iterativ bestimmt:

$$c_{H_2O, \text{Messung}} = \frac{A_{H_2^{16}O, SS}}{A_{H_2^{16}O, SS, \text{Kalibration}}} \cdot \frac{f_c(c_{H_2O, \text{Kalibration}})}{f_c(c_{H_2O, \text{Messung}})} \cdot c_{H_2O, \text{Kalibration}} \quad (80)$$

$c_{H_2O, \text{Messung}}, c_{H_2O, \text{Kalibration}}$:	Feuchtigkeit während einer Messung bzw. Kalibration
$A_{H_2^{16}O, SS}$:	2f-Amplitude von H ₂ ¹⁶ O während einer Messung
$A_{H_2^{16}O, SS, \text{Kalibration}}$:	2f-Amplitude von H ₂ ¹⁶ O während der Bubblerkalibration
$f_c(c_{H_2O})$:	Nichtlinearitätskorrektur von H ₂ ¹⁶ O (vgl. f_c in Gleichung 60)

$c_{H_2O, \text{Kalibration}}$ liegt bei 500 ± 50 ppm und lässt sich aus ISOWAT I-Messungen allein nicht rekonstruieren (keine Normierung auf einfallende Lichtintensität).

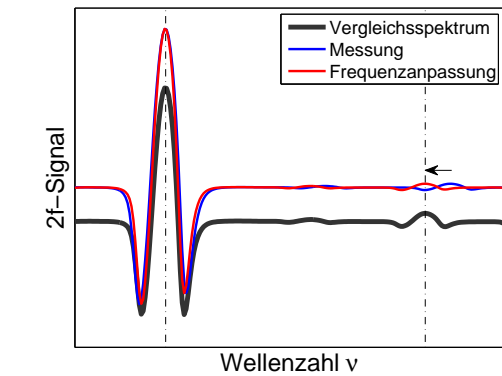
2. Durch Vergleich mit einem parallel messenden Hygrometer [Dyroff et al. 2014] wird die mittlere $c_{H_2O, \text{Kalibration}}$ für einen Flug bestimmt. Über einen Flug beträgt die Unsicherheit von $c_{H_2O, \text{Kalibration}}$ durch Leistungsdrift weniger als $\pm 6\%$.

A.4. Virtuelle Normierung der Kalibrationsspektren

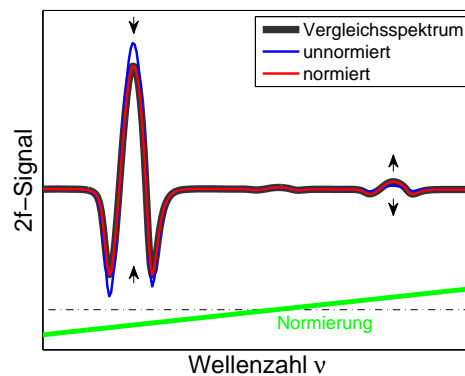
Die regelmäßigen Kalibrationsmessungen definierter Isotope ermöglichen die Identifikation wandernder Fringes im Bereich der HDO-Linie. Voraussetzung zum Vergleich verschiedener Kalibrationsspektren ist eine Leistungsnormierung der Kalibrationsspektren. Wegen definierter Isotope der Kalibrationen kann eine virtuelle Leistungsnormierung mithilfe der Amplituden von H₂¹⁶O und H₂¹⁸O durchgeführt werden, die wegen stärkerer Amplituden weniger durch Fringes verfälscht sind, als die Amplitude von HDO.⁶⁵

1. Als Vergleichsspektrum wird der Mittelwert aus allen Kalibrationsmessungen während eines Fluges bestimmt (meist 18 Kalibrationen). Dieses Vergleichsspektrum dient lediglich als grobe Referenz für die folgende Normierung.
2. Ein aktiver Line-Lock-Algorithmus hält bei Änderungen der Lasertemperatur die H₂¹⁶O-Linie durch Nachführung des Laser-Injektionsstroms auf fester Position im 2f-Messspektrum. Durch Arbeitspunktverschiebungen des Lasers werden Messspektren jedoch gestaucht oder gestreckt. Die Positionen von HDO und H₂¹⁸O im 2f-Messspektrum können dadurch wandern. Auf Grundlage der Positionen der H₂¹⁶O- und H₂¹⁸O-Linie wird die Frequenzachse der einzelnen Kalibrationen daher quadratisch auf die Achse des Vergleichsspektrums interpoliert (Abbildung 80a).
3. Die Amplitude der 2f-Signale von H₂¹⁶O, HDO und H₂¹⁸O ist proportional zur einfallenden Lichtintensität (Abbildung 82a). (a) Thermisch bedingte Dejustage des optische Aufbaus führt zu Änderungen der einfallenden Lichtintensität und damit zu Änderungen der 2f-Signalamplitude. Die relative Änderung im Fall von Dejustage ist gleich für alle 3 Linien. (b) Verschiebungen des Laserarbeitspunktes führen zu einer frequenzabhängigen Änderung der 2f-Amplitude. In erster Näherung verhält sich diese linear mit der Frequenz. Wegen (a) und (b) wird mit Hilfe der H₂¹⁶O- und H₂¹⁸O-Amplituden eine virtuelle Normierung der Kalibrationsspektren auf das Vergleichsspektrum durchgeführt (Abbildung 80b).

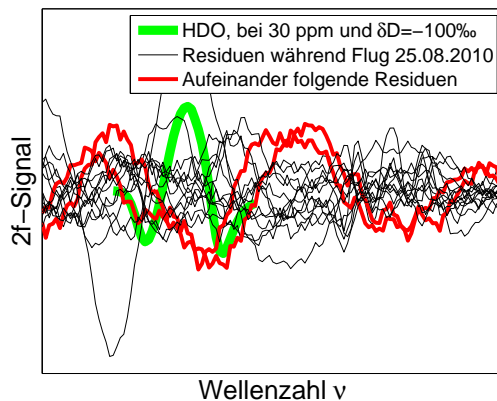
⁶⁵Da alle Kalibrationsspektren auf die H₂¹⁸O-Amplitude normiert werden, enthalten Residuen zum mittleren Kalibrationsspektrum per Definition keine H₂¹⁸O-Komponente. Die Subtraktion der Residuen eignet sich darum nicht zur Korrektur von H₂¹⁸O-Messungen.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 80: Bestimmung der Residuen aus den regelmäßigen Kalibrationsmessungen im Flug. (a) Anpassung der Frequenzachse. Um Messspektren verschiedener Kalibrationsmessungen vergleichen zu können, werden die Kalibrationsspektren (blau) auf Grundlage der H_2^{16}O -2f- und H_2^{18}O -2f-Linienpositionen durch quadratisch Interpolation auf die Frequenzachse eines Vergleichsspektrums (schwarz) geschoben. (b) Virtuelle Leistungsnormierung. Für eine virtuelle Leistungsnormierung werden die einzelnen Kalibrationsspektren nach Anpassung der Frequenzachse mit einer linearen Funktion (grün) multipliziert, so dass anschließend die Amplituden der H_2^{16}O -2f- und H_2^{18}O -2f-Absorptionslinien den Amplituden im Vergleichsspektrum (schwarz) gleichen. (c) Aus den Kalibrationsmessungen bestimmte Residuen im Bereich der HDO-2f-Absorptionslinie. Um die Residuen (schwarz) aus den Kalibrationsmessungen zu ermitteln, wird der Mittelwert der gesteckten und normierten Kalibrationsspektren gebildet und von den gesteckten und normierten Kalibrationsspektren subtrahiert. Im Fall langsam wandernder Fringes ähneln sich die Residuen aufeinander folgender Kalibrationen (rot) und ermöglichen eine effiziente Korrektur. grün: 2f-HDO-Absorptionslinie bei 30 ppm Feuchtigkeit und δD von -100‰ .

A.5. Erfassung von Fringes während der Kalibrationen

Durch Fringes niedriger Periodizität und breitbandige Absorption durch Hintergrundfeuchtigkeit bei höherem Druck außerhalb der Messzelle kann es zu Linear- und Krümmungsanteilen der 2f-Nulllinie kommen. Sie werden durch ein Polynom 2. Grades gefittet und aus den Messspektren entfernt.

Fringes hoher Periodizität (große Resonator-Länge, vor allem aus Multi-Reflexions-Zelle: 32 cm, entspricht 469 MHz freien Spektralbereichs) werden in der Postprozessierung mit einem Tiefpassfilter aus allen Spektren (Mess- u. Kalibrationsspektren) herausgefiltert. Dazu werden die Spektren mit einer 469 MHz-Rechteckfunktion gefaltet.

Dominierende Unsicherheitsquelle hin zu niedrigen Feuchtigkeiten sind Fringes mit einer ähnlichen Periodizität oder Breite wie die 2f-Absorptionsstrukturen (Abbildung 80c). Sie tragen deutlich zur 2f-Amplitude von HDO bei, lassen sich nicht tiefpass-filtern ohne die 2f-Strukturen selbst stark zu verändern und haben gleichzeitig eine so niedrige Periodizität, dass Amplitude und Phasenlage nur ungenau aus den Messspektren bestimmt werden können. Ihre Amplitude und Phase kann stark während eines Fluges variieren. Im Mittel über alle Messungen mit CARIBIC entspricht ihre Spitze-Spitze-Amplitude einer optischen Dichte (OD) von $\sim 7,1 \cdot 10^{-5}$ (zum Vergleich OD der HDO-Linie bei 10 ppm, $\delta D=0$, 40 m Absorptionsstrecke, 60 hPa Druck: $4,7 \cdot 10^{-5}$).

Zur Verbesserung der Messgenauigkeit wurden verschiedene Strategien zur Reduktion von Fringes in der Postprozessierung untersucht:

(a) Charakterisierung von Fringes und Berücksichtigung in einem Mehrkomponentenfit, möglicherweise in Verbindung mit einer Verfolgung über mehrere Spektren. Die Ermittlung von Fringefrequenzen kann dabei über die Fourieranalyse von Fringes in der 2f-Nulllinie oder durch Bestimmung der Abstände relevanter optischer Komponenten geschehen. Wegen nicht-harmonischer Komponenten (leichte Formänderung der Linien), dem Auftreten von Fringes mit ähnlicher Periodizität (Schwebungen), veränderlicher Position der Absorptionslinien im 2f-Spektrum (durch driftenden Laserarbeitspunkt) und veränderlicher Leistungsnormierung (ebenfalls durch driftenden Laserarbeitspunkt; sichtbar als Änderung der Fringeamplitude über das Messspektrum) sind Lösungen mittels Mehrkomponentenfit für ISOWAT I jedoch ungenau.

(b) Bestimmung der 2f-Nulllinie (Residuum⁶⁶). Ist das Residuum zeitlich stabil, genügt es dieses einmal zu bestimmen und von den Messungen zu subtrahieren. Vor allem im Feldeinsatz und auf Flugzeugen ändern sich Amplitude und Phasenlage der Fringes durch thermische Dejustage optischer Bauteile, sodass eine Bestimmung des Residuums zeitnah zur Messung notwendig wird.

Zur Bestimmung des Residuums kann eine Nullluftmessung durchgeführt werden. Da an Bord des Flugzeugs bisher nur Trockenluft mit Restfeuchtigkeit von 4 ppm zu Verfügung steht, wird diese Möglichkeit momentan nicht genutzt. Um den Messbereich hin zu niedrigeren Feuchtigkeiten zu erweitern, ist die Implementierung einer effizienteren Lufttrocknung zur Nullmessung jedoch eine vielversprechende Option.

(c) Eine weitere Möglichkeit der Residuumsbestimmung ist der Vergleich eines Messspektrums definierter Isotopie mit einem Idealspektrum gleicher Isotopie und die Bestimmung des Residuums aus der Differenz der beiden Spektren. Als Messspektren definierter Isotopie empfehlen sich die regelmäßig aufgezeichneten Kalibrationsspektren. Als Idealspektrum⁶⁷

⁶⁶Residuum = Differenz aus Messspektrum und einem idealen Spektrum ohne Fringes.

⁶⁷Grundsätzlich kommt als Idealspektrum ein berechnetes synthetisches Spektrum (Abschnitt 4.2.4) in Frage. Vorteil des synthetischen Spektrums ist die vollständige Fringefreiheit, ein Nachteil ist der leichte Formunterschied zu den analogen Messspektren. Da schon ein geringer Unterschied in der Linienform zwischen Messspektrum und Idealspektrum zu künstlichen Residuen führt, wird als Idealspektrum ein

wird ein aus mehreren Kalibrationen gemittelttes Spektrum verwendet⁶⁸. Das gemessene Idealspektrum ist den Messungen ähnlicher als ein synthetisches Spektrum und durch Mittlung über mehrere Kalibrationsspektren wird außerdem auch im gemessenen Idealspektrum das Fringe-zu-Signal-Verhältnis klein.

Im Folgend wird ein Verfahren beschrieben, um Residuen aus gemitteltem Idealspektrum und Kalibrationsmessungen zu extrahierenden, die in Abständen von 30 Minuten durchgeführt werden. Die Größe und Änderung des Kalibrationsresiduums gibt Aufschluss über die Messunsicherheit durch Fringes. Gleichzeitig lässt sich durch Subtraktion der Residuen von den Messungen eine effiziente Reduktion der Messunsicherheit erreichen (Abbildung 54b).

1. Ein Idealspektrum wird durch Mittlung der frequenzkorrigierten und normierten Kalibrationsspektren (Abschnitt A.4) bestimmt. Zeitstabile oder systematische Störungen sind auch im Idealspektrum enthalten und werden in A.7 behandelt.
2. Die Residuen während der Kalibrationen (Kalibrationsresiduen) ergeben sich nun als Differenz von frequenzkorrigierten und normierten Kalibrationsspektren zum Idealspektrum.
3. Die Kalibrationsresiduen werden auf die ursprüngliche Frequenz-Achse und Normierung zurückgeführt. Zur Korrektur eines Messspektrums wird zwischen vorhergehendem und nachfolgendem Kalibrationsresiduum zeitlich interpoliert. Anschließend wird dieses interpolierte Spektrum vom Messspektrum subtrahiert.
4. Für Systemzustände mit stabilem Residuum sind δD -Messungen bis hinab zu 40 ppm bei Unsicherheiten < 100 ‰ möglich. Bei instabilen Bedingungen (vor allem in der ersten Flugstunde) können auch Messungen bei 200 ppm Unsicherheiten von 100 ‰ übersteigen. Abbildung 80c zeigt typische Kalibrationsresiduen während eines Messfluges. Durch Subtraktion der Residuen von den Messungen wird die Unsicherheit durch wandernde Fringes auf die Unsicherheit durch Veränderung der Fringes zwischen zwei Kalibrationen reduziert. Im Fall langsam wandernder Fringes ist die Änderung des Residuums zwischen zwei Kalibrationen nur gering. Abbildung 80c illustriert dies mit zwei rot markierten aufeinander folgenden Kalibrationsresiduen. Abbildung 53 illustriert wie Fringes während eines Fluges langsam über die HDO-Absorptionslinie wandern. Die Unsicherheit durch wandernde Fringes nach Subtraktion der ermittelten Residuen $U_{I,1}$ wird für jede Messung aus der Differenz von vorhergehendem und nachfolgendem Residuum bestimmt:

gemittelttes Kalibrationsspektrum vorgezogen.

⁶⁸Das gemessene Idealspektrum eines Fluges enthält spezifische Charakteristika der analogen Modulationselektronik wie mittlere Position des Laserarbeitspunktes, Filter- und Modulationskonstanten. Diese können sich zwischen zwei Flügen durch das Verstellen mechanischer Potentiometer beim Abkühlen ändern. Es wird daher für jeden Flug ein neues Idealspektrum aus den Kalibrationen abgeleitet.

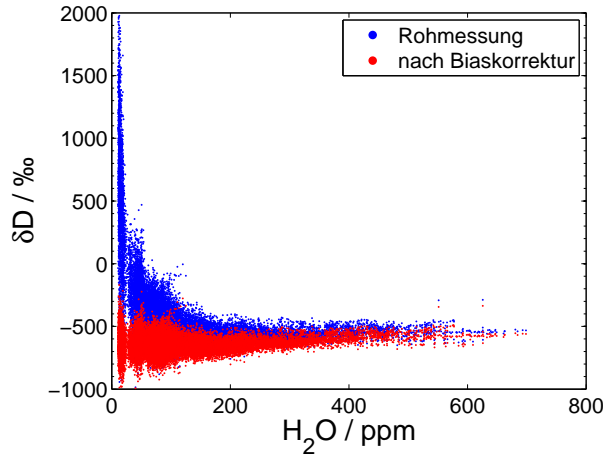
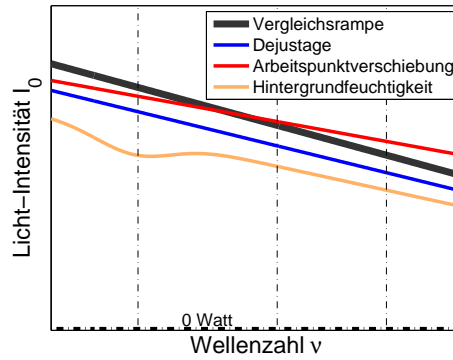


Abbildung 81: HDO-Bias-Korrektur am Beispiel eines CARIBIC-Fluges mit großer zeitstabiler Fringe-Komponente vom 23. September 2010. Durch einen hohen Störungsanteil im gemittelten Idealspektrum im Bereich der HDO-Linie (HDO-Bias) zeigen alle Messungen dieses Fluges bei niedrigen Feuchtigkeiten ein zu hohes δD (blau). Durch Einschränkung des δD der trockensten Messungen während des Fluges auf mögliche Werte, kann der HDO-Bias bestimmt und die Messunsicherheit der feuchteren Messungen reduziert werden (rot).

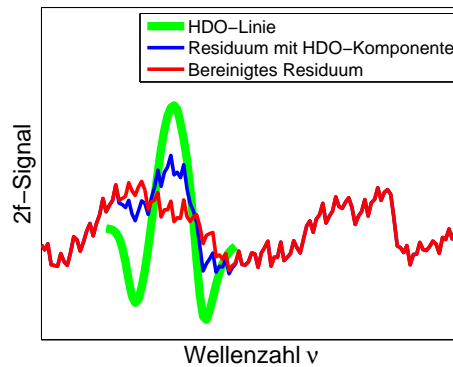
$$U_{I,1} = \frac{\sigma [(Res_{i+1} - Res_i)_{|\nu_0}^{\nu_1}]}{A_{HDO,SS,Kalibration}} \cdot \frac{c_{H_2O,Kalibration}}{c_{H_2O,Messung}} \cdot 1000 \cdot x \text{ [in ‰]} \quad (81)$$

$U_{I,1}$:	Unsicherheit von δD (bezogen auf VSMOW) durch wandernde Fringes
Res_i, Res_{i+1} :	Kalibrationsresiduen
$A_{HDO,SS,Kalibration}$:	2f-Amplitude von HDO bei der Kalibration
σ :	Standardabweichung des Residuendifferenz im Bereich ν_0 bis ν_1 um das HDO-2f-Signal
$\nu_1 - \nu_0$:	doppelter Abstand der zwei 2f-Minima
c_{H_2O} :	Feuchtigkeit bei einer Messung bzw. bei der Kalibration
$x=0,41$:	empirischer Faktor, der im Labor so bestimmt wurde, dass $U_{I,1}$ in 68 % der Zeit größer ist als die gemessene Unsicherheit durch wandernde Fringes

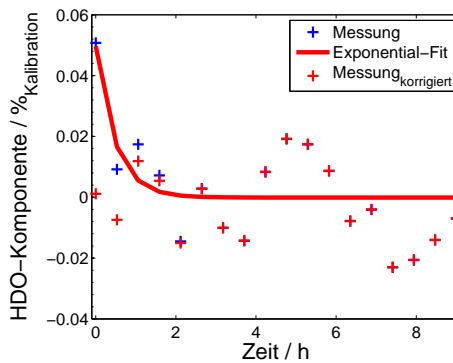
- Zur Unsicherheit $U_{I,1}$ kommt Unsicherheit $U_{I,2}$ durch mögliche zeitstabile Fringe-Komponenten im Idealspektrum. Für den Fall ausschließlich zeitstabiler Fringes enthält das Idealspektrum die komplette Störung, die Kalibrationsresiduen und $U_{I,1}$ verschwinden. Fringeanteile im Idealspektrum verdeutlichen einen flugspezifischen mittleren HDO-Bias (Abbildung 81) und führen zu systematischer Messunsicherheit vor allem bei niedriger Feuchtigkeit. Verdienst der Methodik ist daher bis hier, die Messungen auf eine konstante mittlere Störung zusammen zu fassen. Im Fall langsam aber kontinuierlich wandernder Fringes wird gleichzeitig auch die mittlere Störung gering.
- Im Labor kann der messreihen-spezifische HDO-Bias durch eine Nullluftmessung bestimmt werden. Im Flug kann eine Bias-Abschätzung auf Grundlage des δD der trockensten Messungen in der Stratosphäre durchgeführt werden (A.7).



(a)



(b)



(c)

Abbildung 82: Fringe-Korrektur bei fallender Hintergrundfeuchtigkeit im Flug. **(a)** Eingestrahlte Lichtleistung. Die eingestrahlte Leistung an der Messzelle ändert sich durch Dejustage optischer Bauteile (blau), Verschiebung des Laserarbeitspunkts (rot) und Änderung der Feuchtigkeit außerhalb der Messzelle (orange). Gestrichelte Linien zeigen von links nach rechts die Position der H_2^{16}O -, HDO- und H_2^{18}O -Absorptionslinien. **(b)** Bestimmung der HDO-Komponente in den Residuen, die aus den Kalibrationsmessungen abgeleitet wurden. In den Residuen (blau) wird mit Hilfe von Singulärwertzerlegung die HDO-Komponente identifiziert. Im Fall konstanter Hintergrundfeuchtigkeit werden die HDO-Komponenten allein durch wandernde Fringes verursacht. Die HDO-Komponenten illustrieren daher die Korrektur der Residuen von den Messspektren. Im Fall veränderlicher Hintergrundfeuchtigkeit wird ein Teil der HDO-Komponente durch die virtuelle Leistungsnormierung erzeugt. Dieser Teil wird aus dem Residuum entfernt (rot). **(c)** Bestimmung der hintergrundbedingten Teile der HDO-Komponenten, am Beispiel des CARIBIC-Fluges vom 23. November 2010. Um die HDO-Komponenten der Residuen durch sinkende Hintergrundfeuchtigkeit abzuschätzen, wird für jedes Residuum die HDO-Komponente durch Singulärwertzerlegung bestimmt (blaue Kreuze). Auf Grundlage einer angefitzten Exponentialkurve (rote Linie) wird die HDO-Komponente durch sinkende Hintergrundfeuchtigkeit aus den Residuen entfernt (rote Kreuze, vgl. auch rotes Residuum in b).

A.6. Fringe-Korrektur bei veränderliche Hintergrundfeuchtigkeit

1. Feuchtigkeit bei höherem Druck außerhalb der Messzelle führt zu breitbandiger Absorption im untersuchten spektralen Messbereich durch Absorption starker benachbarter H_2O -Linien. Dies reduziert die einfallende Lichtintensität an der Messzelle um $\sim 15\%$ bei 20.000 ppm Luftfeuchtigkeit außerhalb der Messzelle. Um weitere $\sim 5\%$ reduziert sich die Leistung um die beprobte $H_2^{16}O$ -Linie herum (Abbildung 82a) durch Hintergrundabsorption der beprobten Linie bei höherem Druck außerhalb der Messzelle⁶⁹. Eine Änderung der Hintergrundfeuchtigkeit hat daher auf $I_{0,H_2^{16}O}$ größeren relativen Einfluss als auf $I_{0,HDO}$ und $I_{0,H_2^{18}O}$. Die 2f-Amplitude der 3 Absorptionslinien wird daher bei Änderungen der Hintergrundfeuchtigkeit entkoppelt. Dies führt dazu, dass die virtuelle lineare Amplituden-Normierung mit $H_2^{16}O$ und $H_2^{18}O$ fehlerhaft wird und normierte Kalibrationspektren ein hintergrundabhängig übermäßig starkes/schwaches HDO-Signal enthalten können. Auch in den Kalibrationsresiduen kann deshalb fälschlicherweise eine hintergrundabhängige HDO-Komponente enthalten sein.
2. Zur Bereinigung der hintergrundbedingten HDO-Komponente der Kalibrationsresiduen wird der HDO-Anteil in jedem Kalibrationsresiduum durch Singulärwertzerlegung (Komponenten: HDO-Linie in Idealspektrum, Gleichspannungs-, Linear- und Krümmungsanteil) bestimmt (Abbildungen 82b/c). Bei konstanter Hintergrundfeuchtigkeit entspricht diese HDO-Komponente der jeweiligen Störung durch Fringes und illustriert den Effekt der Residuumskorrektur. Über einen Flug typischerweise fallende Hintergrundfeuchtigkeit (steigendes $I_{0,H_2^{16}O}$) führt nach der virtuellen Normierung zu fallender HDO-Komponente in den Kalibrationspektren. Es wird daher eine Exponentialkurve an die HDO-Komponenten der Kalibrationsresiduen gefittet (least-squares-Fit) und die Kalibrationsresiduen werden um eine HDO-Komponente entsprechend der Exponentialkurve bereinigt⁷⁰. Abbildung 82c zeigt die bestimmten HDO-Komponenten in Kalibrationsresiduen für einen Flug ohne und mit Hintergrundbereinigung.
3. Aus der Differenz der maximalen und minimalen hintergrundbereinigten HDO-Komponenten ($\kappa_{\max}, \kappa_{\min}$) während eines Fluges wird die maximale δD -Messunsicherheit durch Fringes ohne Korrektur abgeschätzt:

$$U_{I,\max} = \frac{\kappa_{\max} - \kappa_{\min}}{2} \cdot \frac{c_{H_2O, \text{Kalibration}}}{c_{H_2O, \text{Messung}}} \quad (82)$$

$c_{H_2O, \text{Kalibration}} = 500 \pm 50$ ppm: Feuchtigkeit bei den Kalibrationen
 $c_{H_2O, \text{Messung}}$: Feuchtigkeit bei einer Messung

Im Mittelwert aller Messungen mit CARIBIC beträgt $U_{I,\max}$ 140 ‰ bei 100 ppm.

4. Aus der Standardabweichung der HDO-Komponenten κ während eines Fluges wird die mittlere δD -Unsicherheit durch Fringes ohne Korrektur abgeschätzt:

$$U_{I,\text{mittel}} = \sigma(\kappa) \cdot \frac{c_{H_2O, \text{Kalibration}}}{c_{H_2O, \text{Messung}}} \quad (83)$$

⁶⁹Der Einfluss von Hintergrundabsorption auf die einfallende Lichtintensität wird nicht durch Subtraktion des 2f-Hintergrundsignals korrigiert.

⁷⁰Eine Bereinigung aller Kalibrationsresiduen um ihre HDO-Komponente würde die Residuumskorrektur neutralisieren.

Im Mittelwert aller Messungen mit CARIBIC beträgt $U_{I,\text{mittel}}$ 85 ‰ bei 100 ppm.

A.7. HDO-Bias-Korrektur

1. Zeitstabile Fringekomponenten führen zu flugspezifischen Biases bei den Absorptionslinien. Vor allem die Messungen der schwachen HDO-Absorptionslinie können dadurch verfälscht werden und erfordern eine HDO-Bias-Korrektur:

$$\tilde{R}_D = \frac{c_{HDO,\text{Messung}} - \text{HDO-Bias}}{c_{H_2^{16}O,\text{Messung}} - H_2^{16}O\text{-Bias}} \approx \frac{c_{HDO,\text{Messung}} - \text{HDO-Bias}}{c_{H_2^{16}O,\text{Messung}}} \quad (84)$$

mit $c_{H_2^{16}O,\text{Messung}} \gg H_2^{16}O\text{-Bias}$

Besonders stark wird der Bias-Effekt bei trockenen Bedingungen deutlich. Die Bias-Korrektur wird daher aus den trockensten Messungen während eines Fluges abgeleitet, indem diese auf einen Referenzwert wie z.B. δD der Stratosphäre gezogen werden. Per Definition entsprechen die trockensten Messungen anschließend dem Referenzwert und enthalten keine nützliche Information mehr. Hin zu höheren Feuchtigkeiten sinkt rasch die Unsicherheit durch Annahme eines Referenzwertes.

2. Stabile Laborbedingungen mit konstanter Hintergrundfeuchtigkeit rechtfertigen nach Korrektur wandernder Fringes abgesehen von der Unsicherheit $U_{I,1}$ die Annahme eines konstanten HDO-Bias für eine Messreihe. Im Flug könnte Unsicherheit bei der exponentiell verlaufenden Residuenbereinigung den Korrektoreffekt minimieren. Entsprechende Unsicherheit wird abgeschätzt auf Grundlage von Messflügen (N=21) die ihr trockenste 5 ‰-Perzentil zwischen 4 und 8 ppm haben. Für diese Flüge werden die δD -Messungen unter 8 ppm in 4 Abschnitte $i=1,2,3,4$ gleicher Messzeit geteilt, für jeden Abschnitt der Mittelwert M_i gebildet und abschließend die Standardabweichung $\sigma_N(M_1, M_2, M_3, M_4)$ berechnet. σ_N beträgt 238 ‰. Dies entspricht etwa der erwarteten Messunsicherheit durch wandernde Fringes (nach Korrektur, vgl. $U_{I,1}$ in Abbildung 57) und deutet auf eine geringe zusätzliche Unsicherheit durch Änderung der Hintergrundfeuchtigkeit nach der durchgeführten Hintergrundbereinigung hin.
3. Grundlage für die HDO-Bias-Korrektur bilden das trockenste 5 ‰-Perzentil. Es wird für jeden Flug bestimmt und die mittlere Feuchtigkeit ($c_{H_2O,\text{trocken}}$) und Isotopie ($\delta D_{\text{trocken}}$) im 5 ‰-Perzentil berechnet. Für 21 Flüge liegt $c_{H_2O,\text{trocken}}$ zwischen 4 und 8 ppm. Die Standardabweichung $\sigma(\delta D_{\text{trocken}})$ für diese Flüge beträgt 1179 ‰ (1341 ‰ ohne Korrektur wandernder Fringes). $\delta D_{\text{trocken}}$ ist auf mittlere 238 ‰ gut definiert (s. letzter Punkt). Durch Einschränkung auf den physikalisch sinnvollen Messbereich mit δD von -1000 bis 0 ‰ oder Annahme einer UT/LS-Isotopie von $\delta D = -600$ ‰ lässt sich daher die Messunsicherheit reduzieren.
4. Der HDO-Bias für einen Flug wird nun nach Gleichung 84 so bestimmt, dass $\delta D_{\text{trocken}}$ dem angenommenen Referenzwert entspricht. Durch Subtraktion des HDO-Bias von allen HDO-Konzentrationsmessungen eines Fluges wird $U_{I,2}(c_{H_2O,\text{trocken}})$ durch zeitstabile Fringekomponenten von 1179 ‰ bei 4 bis 8 ppm auf die Unsicherheit des Referenzwertes $U_{I,2b}(c_{H_2O,\text{trocken}})$ sowie 238 ‰ Unsicherheit $U_{I,2a}(c_{H_2O,\text{trocken}})$ bei der Bestimmung von $\delta D_{\text{trocken}}$ reduziert. Vermutlich liegt der δD -Referenzwert im Intervall -600 ± 100 ‰ [Moyer et al. 1996; Kuang 2003; Hanisco et al. 2007; Sayres et al. 2010; Steinwagner et al. 2010; Randel et al. 2012]. Da im Fall starker konvektiver Eishebung [Webster und Heymsfield 2003] oder besonders starker gradueller Isotopenanreicherung nach Rayleigh der Referenzwert stärker als 100 ‰ von der Annahme -600 ‰ abweichen kann und nur wenige in-situ Messungen von δD der UT/LS

existieren, wird eine konservativere $U_{I,2b}(c_{H_2O,trocken})$ von 200 ‰ veranschlagt. Unter Annahme quadratischer Fehleraddition folgt:

$$U_{I,2}(c_{H_2O,trocken}) = \sqrt{U_{I,2a}(c_{H_2O,trocken})^2 + U_{I,2b}(c_{H_2O,trocken})^2} = 311\text{‰} \quad (85)$$

bei 6 ppm.

5. Für Messungen bei höherer Feuchtigkeit als $c_{H_2O,trocken}$ sinkt $U_{I,2}$ rasch und wird abgeschätzt als:

$$U_{I,2}(c_{H_2O,Messung}) = 311\text{‰} \cdot \frac{c_{H_2O,trocken}}{c_{H_2O,Messung}} \quad (86)$$

Besonders gering ist die Messunsicherheit für eine gegebene $c_{H_2^{16}O,Messung}$ in Flügen mit niedriger $c_{H_2O,trocken}$.

6. Für Flüge mit hoher $c_{H_2O,trocken}$ überwiegt ab $c_{H_2O,trocken}=22$ ppm die Unsicherheit durch Annahme eines Referenzwertes $U_{I,2b}$ die Messunsicherheit. Für diese Flüge wird keine Bias-Korrektur durchgeführt und angenommen:

$$U_{I,2}(c_{H_2O,Messung}) = 1179\text{‰} \cdot \frac{6 \text{ ppm}}{c_{H_2O,Messung}} \quad (87)$$

7. Die gesamte Unsicherheit durch optische Interferenzen U_I wird abgeschätzt als:

$$U_I = \sqrt{U_{I,1}^2 + U_{I,2}^2} \quad (88)$$

$U_{I,1}$: Unsicherheit durch wandernde Fringes nach Korrektur

$U_{I,2}$: Unsicherheit durch zeitstabile Fringekomponenten nach Korrektur

8. Die Annahme eines falschen Referenzwertes kann zu einer Datensatzsystematik führen. Zur Abschätzung einer möglichen Datensatzsystematik $U_{I,2b}$ wird angenommen, dass vollständiges $U_{I,2b}(c_{H_2O,trocken})$ von 200 ‰ systematischer Natur ist, also der mittlere mit -600 ‰ angenommene Referenzwert für $\delta D_{trocken}$ bei -400 oder -800 ‰ liegen könnte.

Durch künftige Implementierung einer Nullluftmessung wird sich diese Unsicherheit deutlich reduzieren lassen.

9. Bemerkung: Grundsätzlich ist es denkbar, als Endwert die mittlere Isotopie bei trockenen Bedingungen zu verwenden. Diese Möglichkeit wird nicht genutzt, da die statistische Unsicherheit des auf CARIBIC gemessenen mittleren Endwerts von -760 ‰ (Mittel von $\delta D_{trocken}$, mit $c_{H_2O,trocken}$ zwischen 4 und 8 ppm) ± 292 ‰ beträgt.

Abbildung 57 zeigt die über alle CARIBIC-Messungen gemittelten $U_{I,1}$, $U_{I,2a}$ und $U_{I,2b}$ bei verschiedenen Feuchtigkeiten. Abbildungen 54 und 55 demonstrieren die hohe Effizienz des beschriebenen Verfahrens mit Labormessungen und mit δD -Messungen auf CARIBIC.

Tabelle 13: Parametrisierungen von Druck-Temperatur-Profilen für die Berechnung von Rayleigh-Kurven. Die Parametrisierungen sind gültig von T_1 bis T_2 . Bei Temperaturen unter T_1 wird adiabatische Expansion von Luft angenommen.

	a1	a2	a3	T_1 [°C]	T_2 [°C]	Anzahl Profile
Tropen (<15°N/S)	0,0919	11,6635	561,8893	-63	+30	157
Subtropen (20-30°N)	0,1088	12,9987	591,1024	-59	+26	77
Extratropen (>40°N)	0,0653	12,1648	696,0926	-62	+23	233

B. Säulenmodelle zur Untersuchung von $\delta D(H_2O)$ der UT

B.1. Berechnung von Rayleigh-Kurven für unterschiedliche Klimazonen

Die $\delta D/H_2O$ -Relation des idealisierten Rayleigh-Modells [Rayleigh und Ramsay 1894, Dansgaard 1964, Johnson et al. 2001a] dient in dieser Arbeit als Referenz bei der Diskussion von Isotopologen-Messungen. Das Modell nimmt eine abkühlende Luftmasse an, aus der Feuchtigkeit durch Kondensation entfernt wird, sobald eine relative Luftfeuchtigkeit von 100 % erreicht ist.

Nach Gleichung 11 wird graduelle Dehydrierung und Abreicherung schwerer Isotopologe entlang mittlerer vertikaler Temperaturprofile angenommen, die mit CARIBIC gemessen wurden:

$$d \ln R = (\alpha(T) - 1) d \ln q \quad (89)$$

$d \ln R$: Änderung des Logarithmus des Isotopologenverhältnisses

$\alpha(T)$: Fraktionierungsfaktor über Flüssigkeit nach Horita und Wesolowski [1994] oder Eis nach Jancso und Van Hook [1974]

$d \ln q$: Änderung des Logarithmus des Volumenmischungsverhältnisses von H_2O

Der Sättigungsdampfdruck von H_2O zur Berechnung der relativen Luftfeuchtigkeit wurde entsprechend der Parametrisierungen von Tabazadeh et al. [1997] über Flüssigkeit bzw. Marti und Mauersberger [1993] über Eis angenommen.

Da die Fraktionierungsfaktoren zu niedrigen Temperaturen hin ansteigen, ist die Abreicherung schwerer Isotopologe stärker, wenn ein großer Teil der Dehydrierung bei niedrigen Temperaturen stattfindet. Isotopische Abreicherung ist darum abhängig von dem gewählten Feuchtigkeits-Temperatur-Profil. Da die Sättigungsfeuchtigkeit von Druck und Temperatur abhängt, bedeutet dies eine Abhängigkeit der Isotopie vom Druck-Temperatur-Profil. Für die Berechnung der Rayleigh-Kurven wurden mittlere Druck-Temperatur-Profile verwendet, die aus Messungen während 467 Starts und Landungen mit CARIBIC berechnet wurden. Für Tropen, Subtropen und mittlere Breiten wurde jeweils ein mittleres Druck-Temperatur-Profil bestimmt und parametrisiert als (Tabelle 13):

$$P = a1 \cdot T^2 + a2 \cdot T + a3 \quad (90)$$

P : Druck in hPa

T : Temperatur in °C

Abbildung 64 zeigt Rayleigh-Kurven, welche für die drei Druck-Temperatur-Profile und

unterschiedliche Feuchtigkeit am Boden berechnet wurden. In 10 bis 12 km Höhe ist der Einfluss des Druck-Temperatur-Profiles auf δD kleiner als $\pm 7\%$. Deutlich größer ist der Einfluss der Feuchtigkeit am Boden. Zur Diskussion der CARIBIC-Messungen wird daher immer eine Schar von Rayleigh-Kurven für unterschiedliche Bedingungen am Boden gezeigt.

Zwischen $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und $0\text{ }^\circ\text{C}$ können sich bei geringer Konzentration von Kondensationskeimen Mischphasenwolken ausbilden. Als Glazifizierungstemperatur wurden daher hier $-30\text{ }^\circ\text{C}$ angenommen. Entsprechend wurde bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Isotopenfraktionierung und Dampfdruck über Flüssigkeit [Horita und Wesolowski 1994] und unter $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Fraktionierung über Eis [Jancso und Van Hook 1974] angenommen.

Wegen der stärkeren Fraktionierung über Eis führt eine höhere Glazifizierungstemperatur zu niedrigerem $\delta D/\text{H}_2\text{O}$ und würde die Abweichungen zu Rayleigh in Abschnitt 5 ein wenig erhöhen. Eine niedrigere Glazifizierungstemperatur von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ würde die mittlere tropische Abweichung zu Rayleigh in Abschnitt 5 um 9% reduzieren (vgl. auch [Bolot et al. 2013]).

B.2. Referenzkurven

In Abschnitt 5 werden Rayleigh-Kurven als Referenz für kondensationsbedingte Dehydrierung verwendet.

Grau schattierte Flächen in den Abbildungen werden genutzt, um die Bandbreite an Rayleigh-Kurven für unterschiedliche Bedingungen am Boden zu illustrieren. Die Kurven wurden wie in Abschnitt B.1 beschrieben für das mittlere tropische Druck-Temperatur-Profil berechnet. Für die unterste Rayleigh-Kurve wurde am Boden eine Temperatur von $26,5\text{ }^\circ\text{C}$, relative Luftfeuchtigkeit von 80% und kontinentales δD von -130% angenommen. Die höchste Rayleigh-Kurve entspricht $20\text{ }^\circ\text{C}$, relativer Luftfeuchtigkeit von 60% und marinem δD von -80% .

Um die relative Abweichung zu Rayleigh zu berechnen, wurde ebenfalls das mittlere tropische Druck-Temperatur-Profil verwendet und am Boden eine Temperatur von $22\text{ }^\circ\text{C}$, eine relative Luftfeuchtigkeit von 70% und ein δD von -130% angenommen.

Publikationen (peer-reviewed)

SCHNEIDER, M., GONZALEZ, Y., DYROFF, C., CHRISTNER, E., WIEGELE, A., BARTHLOTT, S., GARCIA, O. E., SEPULVEDA, E., HASE, F., ANDREY, J., BLUMENSTOCK, T., GUIRADO, C., RAMOS, R. UND RODRIGUEZ, S. (2015). Empirical validation and proof of added value of MUSICA's tropospheric δD remote sensing products. *Atmospheric Measurement Techniques*, **8**, 483-503.

DYROFF, C., SANATI, S., CHRISTNER, E., ZAHN, A., BALZER, M., BOUQUET, H., MCMANUS, J.B., GONZALEZ-RAMOS, Y. UND SCHNEIDER, M. (2015). Airborne in situ vertical profiling of HDO/H₂¹⁶O in the subtropical troposphere during the MUSICA remote sensing validation campaign. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, **8**, 121-155.

BARTHLOTT, S., SCHNEIDER, M., HASE, F., WIEGELE, A., CHRISTNER, E., GONZALEZ, Y., BLUMENSTOCK, T., DOHE, S., GARCIA, O. E., SEPULVEDA, E., STRONG, K., MENDONCA, J., WEAVER, D., PALM, M., DEUTSCHER, N. M., T. WARNEKE, NOTHOLT, J., LEJEUNE, B., MAHIEU, E., JONES, N., GRIFFITH, D. W. T., VELAZCO, V. A., SMALE, D., ROBINSON, J., KIVI, R., HEIKKINEN, P., UND RAFFALSKI, U. (2014). Using XCO₂ retrievals for assessing the long-term consistency of NDACC/FTIR data sets. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, **7**, 10513-10558.

ZAHN, A., CHRISTNER, E., VAN VELTHOVEN, P. F. J., RAUTHE-SCHOECH, A. UND BRENNINKMEIJER, C. A. M. (2014). Processes controlling water vapor in the upper troposphere/lowermost stratosphere: An analysis of 8 years of monthly measurements by the IAGOS-CARIBIC observatory. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **119**, 19, 11,505-11,525.

DYROFF, C., ZAHN, A., CHRISTNER, E., FORBES, R., TOMPKINS UND A. M., VAN VELTHOVEN, P. F. J. (2014). Comparison of ECMWF analysis and forecast humidity data with CARIBIC upper troposphere and lower stratosphere observations. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*.

DYROFF, C., ZAHN, A., SANATI, S., CHRISTNER, E., RAUTHE-SCHOECH, A. UND SCHUCK, T. J. (2014). Tunable diode laser in-situ CH₄ measurements aboard the CARIBIC passenger aircraft: instrument performance assessment. *Atmospheric Measurement Techniques*, **7**, 3, 743-755.

SCHNEIDER, M., BARTHLOTT, S., HASE, F., GONZALEZ, Y., YOSHIMURA, K., GARCIA, O. E., SEPULVEDA, E., GOMEZ-PELAEZ, A., GISI, M., KOHLHEPP, R., DOHE, S., BLUMENSTOCK, T., WIEGELE, A., CHRISTNER, E., STRONG, K., WEAVER, D., PALM, M., DEUTSCHER, N. M., WARNEKE, T., NOTHOLT, J., LEJEUNE, B., DEMOULIN, P., JONES, N., GRIFFITH, D. W. T., SMALE, D. UND ROBINSON, J. (2012). Ground-based remote sensing of tropospheric water vapour isotopologues within the project MUSICA. *Atmospheric Measurement Techniques*, **5**, 12, 3007-3027.

Vorträge auf internationalen Konferenzen

CHRISTNER, E., DYROFF, C., SANATI, S. UND ZAHN, A. (Oktober 2011). The isotopic composition of atmospheric water vapor. *CARIBIC-Symposium, Seeheim*.

CHRISTNER, E., DYROFF, C., SANATI, S. UND ZAHN, A. (November 2012). HDO in the upper troposphere as tracer for transport pathways of water. *CARIBIC-Symposium, Mainz*.

CHRISTNER, E., DYROFF, C., SANATI, S. UND ZAHN, A. (April 2013). In situ measurements of HDO/H₂¹⁶O in the northern and southern hemispherical upper troposphere. *European Geosciences Union, Wien*.

CHRISTNER, E., DYROFF, C., ZAHN, A., KOHLER, M., GONZALEZ, Y. UND SCHNEIDER, M. (April 2013). Seasonal, synoptic and diurnal variation of atmospheric water-isotopologues in the boundary layer of southwestern germany. *European Geosciences Union, Wien*.

CHRISTNER, E., DYROFF, C., SANATI, S. UND ZAHN, A. (August 2013). Airborne in-situ measurements confirm influence of convection on upper tropospheric HDO/H₂¹⁶O. *Goldschmidt Conference, Florenz*.

CHRISTNER, E., DYROFF, C., SANATI, S. UND ZAHN, A. (November 2013). CARIBIC HDO measurements specify influence of convection on upper tropospheric humidity. *CARIBIC-Symposium, Mainz*.

CHRISTNER, E., DYROFF, C. UND ZAHN, A. (Oktober 2014). Investigation of condensate-evaporation in the tropical UT based on $\delta D(H_2O)$. *CARIBIC-Symposium, Mainz*.

Danksagungen

Zum Schluss möchte ich den vielen Personen danken, welche diese Arbeit begleitet und meine Zeit als Doktorand bereichert haben.

Prof. Dr. Johannes Orphal danke ich herzlich für die Betreuung und das große Interesse an dieser Arbeit.

Prof. Dr. Thomas Leisner danke ich sehr für die Begutachtung dieser Arbeit als Korreferent.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich Dr. Christoph Dyroff für die Einführung in das Feld der Laserabsorptionsspektroskopie, viele interessante Diskussionen und die gute Zusammenarbeit im Labor und auf Messkampagnen.

Dr. Andreas Zahn danke ich für die Möglichkeit in der Arbeitsgruppe 'Tropopause' zu forschen und faszinierende flugzeuggestützte Messungen in wenig erforschten Regionen der Atmosphäre durchzuführen.

Dr. Matthias Schneider danke ich sehr für die Möglichkeit Teil des Satellitvalidierungsprojekts MUSICA zu sein. Die internationale Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitatmosphäre habe ich sehr geschätzt.

Dr. Frank Hase danke ich für Gespräche und Ideen zur Optimierung der Messspektrenanalyse von ISOWAT I.

Prof. Dr. Heini Wernli, Prof. Dr. Harald Sodemann und Dr. Stephan Pfahl danke ich sehr für die intensive Diskussion der Ergebnisse aus der oberen Troposphäre.

Dr. Yenny Gonzalez danke ich für die Zusammenarbeit und Unterstützung während der Messkampagnen in Spanien.

Herzlich danken möchte ich den Organisatoren der Graduiertenschule GRACE. Die Veranstaltungen und der interdisziplinäre Austausch haben mir große Freude bereitet. Besonders danken möchte ich auch Herrn Dr. Harald Saathoff für die persönliche Betreuung im GRACE-Lenkungsausschuss.

Bei meinen Kolleginnen und Kollegen am Institut möchte ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre bedanken. Insbesondere danke ich Shahrokh, Felix, Garlich, Johannes, Layal, Marco, Antoine, Torsten, Helmuth, Sabine und Andreas W. für zahlreiche Gespräche.

Meinem Physiklehrer Hans-Peter Bartelt danke ich für den begeisternden Physikunterricht in der Oberstufe, der nicht unerheblich meine Entscheidung zum Studium der Physik beeinflusst hat.

Meiner Familie danke ich sehr für das Vertrauen in das Gelingen dieser Arbeit. Ganz besonders danke ich Sarah und Maya für ihre unglaubliche Geduld und große Unterstützung in der intensiven Endphase der Doktorarbeit.