

Jahrestagung der DBG
Böden – eine endliche Ressource
Kom. IV, 05.-13.09.2009, Bonn
Berichte der DBG (nicht begutachtete
online Publikation)
<http://www.dbges.de>

$\delta^2\text{H}$ -Werte von Böden verschiedener Klimazonen

Marc Ruppenthal, Yvonne Oelmann und
Wolfgang Wilcke

Zusammenfassung

Der Wasserstoff in Böden liegt hauptsächlich C- und O- gebunden in der organischen Bodensubstanz sowie O- gebunden in Tonmineralen vor. Bisher existieren noch keine Untersuchungen zu $\delta^2\text{H}$ -Werten von Böden als Ganzes (sowohl organische Bodensubstanz als auch mineralische Matrix). Ein Grund dafür ist das Vorhandensein beträchtlicher Mengen (bis zu 40 Gew.-%) isotopisch austauschbaren Wasserstoffs, der zum größten Teil O-gebunden ist.

Um die $\delta^2\text{H}$ -Werte des isotopisch nicht austauschbaren H in Böden zu bestimmen, wurden 12 Bodenproben aus verschiedenen Klimazonen (Subpolare Zone, Gemäßigte Zone und Tropen) in einem speziellen Equilibrationsofen mit isotopisch markiertem Wasserdampf begast. Nach Korrektur um den isotopisch austauschbaren H-Anteil konnten die mittels Elementaranalysator-Isotopenverhältnismassenspektrometer (EA-IRMS) gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte des nicht austauschbaren H der Böden in Beziehung zu modellierten Jahresdurchschnittswerten von $\delta^2\text{H}$ im lokalen Niederschlag am Probenahmeort gebracht werden.

Die gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Werte des nicht austauschbaren H im Boden lagen zwischen -75 (Bodenprobe aus Ecuador) und -167‰ (Bodenprobe aus Sibirien)

Geographisches Institut, Johannes
Gutenberg-Universität, 55099 Mainz
e-mail: m.ruppenthal@geo.uni-mainz.de

und korrelierten deutlich mit den modellierten $\delta^2\text{H}$ -Werten des Niederschlags am Probenahmeort ($r = 0,89$, $p < 0.001$). Die $\delta^2\text{H}$ -Werte von nicht austauschbarem H in Böden sind in erster Linie durch die $\delta^2\text{H}$ -Werte des lokalen Niederschlags determiniert.

Schlüsselworte: Wasserstoffisotope, delta D, $\delta^2\text{H}$, austauschbarer Wasserstoff, Equilibration

1. Einleitung

Durch die Arbeiten von Dansgaard (1964) und anderen seit den 1960er Jahren weiß man von der Abnahme des $\delta^2\text{H}$ -Wertes im weltweiten Niederschlag mit zunehmender geographischer Breite, Höhe und Kontinentalität. Über die Regenwasserspeisung von Grund- und Bodenwasser wirkt sich dieses globale Muster auch auf die Isotopie desjenigen Wassers aus, welches einer Pflanze am Niederschlagsort zur Biomasseproduktion zur Verfügung steht. Daher sollte auch die organische Bodensubstanz höherer Breiten die niedrigen $\delta^2\text{H}$ -Werte des hier fallenden Niederschlags widerspiegeln.

Das zweite wichtige H-Reservoir im Boden neben der organischen Bodensubstanz sind pedogene Tonminerale. Diese entstehen als Neubildungen über längere Zeiträume und stehen daher in isotopischem Gleichgewicht mit dem lokalen Niederschlagswasser am Ort der Verwitterung bzw. Tonmineralneubildung.

Es existieren noch keine Untersuchungen darüber, inwiefern Böden als Mischungen unterschiedlicher Anteile der beiden großen H-Reservoirs (organische Bodensubstanz und Tonminerale) durch die $\delta^2\text{H}$ -Werte des lokalen Niederschlags in ihrer H-Isotopie beeinflusst werden. Beträchtliche Mengen (bis zu 40 Gew.-%) des H in der organischen Bodensubstanz wie auch in Tonmineralen sind isotopisch austauschbar. Daher erfordert die reproduzierbare Messung nicht-austauschbarer $\delta^2\text{H}$ -Werte eine spezielle Vorbehandlung (Schimmelmann, 1991; Wassenaar und Hobson, 2000; Sauer et al., 2009).

Das Hauptziel unserer Untersuchung war die Aufklärung des Zusammenhangs zwischen $\delta^2\text{H}$ -Werten des nicht austauschbaren H im Boden und den $\delta^2\text{H}$ -Werten im weltweiten Niederschlag. Eine Vorbedingung hierfür ist die Überprüfung der Anwendbarkeit einer von Wassenaar und Hobson (2000) entwickelten Equilibrationsmethode, die die Berechnung des $\delta^2\text{H}$ -Wertes des nicht austauschbaren H erlaubt, auf Bodenproben.

2. Materialien und Methoden

Es wurden insgesamt 12 Bodenproben (eine aus den südamerikanischen Tropen, drei aus Mitteleuropa, zwei aus Osteuropa, zwei aus der Mongolei und vier aus Sibirien) genommen. Alle Proben wurden aus den A-Horizonten von Waldböden entnommen, mit Ausnahme zweier Proben aus Nordsibirien (O-Horizonte eines Cryosols) bzw. zweier Proben aus der Mongolei (Steppenböden). Sichtbare Wurzeln wurden entfernt. Die Proben wurden bei 50°C getrocknet und anschließend in einer Kugelmühle gemahlen (Korngröße nach dem Mahlen: < 63 μm).

Die Bodenproben wurden in einem speziellen Equilibrationsofen (Wassenaar und Hobson, 2000) bei 130 \pm 1°C evakuiert und anschließend ca. zwei Stunden lang mit vier isotopisch verschiedenen markierten Wässern equilibriert (d.h. begast). Nach der Equilibration wurden die Bodenproben in Zinnkapseln umgefüllt, mittels einer speziellen Presse hermetisch verschlossen und in den Autosampler des EA-IRMS-Systems gegeben. Während dieser Prozedur ließ sich ein kurzer Kontakt (weniger als zwei Minuten) der equilibrierten Proben mit dem Wasserdampf der Laborluft nicht vermeiden.

Die Pyrolyse des Probenwasserstoffs zu H_2 -Gas erfolgte an einem vario EL cube Elementaranalysator (Elementar Analyse-systeme, Hanau) gekoppelt mit einem Isotopenverhältnismassenspektrometer (Isoprime, GV Instruments, Manchester). Die Pyrolysetemperatur betrug 1330°C

und das Reaktorkeramicrohr wurde mit Glaskohlenstoffgranulat gefüllt, worauf ein Keramikaschefinger platziert wurde. Die instrumentelle Reproduzierbarkeit der EA-IRMS-Messung von Bodenproben war $\pm 2\text{‰}$ (Standardabweichung). Die experimentelle Reproduzierbarkeit (inklusive der Reproduzierbarkeit der Probenequilibration) der Messung equilibrierter Bodenproben war $\pm 5\text{‰}$. Die zertifizierten Referenzmaterialien IAEA-CH-7 (Polyethylenfolie) und Greenland Ice Sheet Precipitation (GISP) wurden als Langzeit-Messqualitätskontrollen in jedem Messlauf mit analysiert und ergaben $\delta^2\text{H}$ -Werte von $-99\pm 4\text{‰}$ bzw. $-190\pm 2\text{‰}$.

3. Ergebnisse

Um die benötigte Zeit bis das isotopische Gleichgewicht zwischen dem austauschbaren H des Bodens und dem H des Equilibrationswassers erreicht ist, zu bestimmen, wurde eine Bodenprobe über einen Zeitraum von vier Stunden equilibriert und der $\delta^2\text{H}$ -Wert für verschiedene Zeitschritte gemessen (Abb. 1). Vollständige Equilibration wurde bei einer Temperatur von 130 \pm 1°C nach ca. einer Stunde erreicht (Abb. 1).

Der Anteil an isotopisch austauschbarem H in den Bodenproben schwankte zwischen 15 \pm 2 und 32 \pm 2 Gew.-% (Abb. 2). Der $\delta^2\text{H}$ -Wert von Polyethylenfolie, die nur C-gebundenen H enthält, zeigte keine Veränderung infolge der Equilibration. Dies zeigt, dass C-gebundener H bei 130°C isotopisch nicht austauschbar ist, was mit Ergebnissen von Wassenaar und Hobson (2000) für C-gebundenen H in Olivenöl übereinstimmt.

Die $\delta^2\text{H}$ -Werte des nicht austauschbaren H der Bodenproben schwankten zwischen -75 und -167‰ (Abb. 3) und waren zwischen 10 und 50‰ niedriger als die modellierten Jahresdurchschnittswerte des $\delta^2\text{H}$ im lokalen Niederschlag. Die $\delta^2\text{H}$ -Werte der Bodenproben korrelierten eng ($r = 0.89$, $p < 0.001$) mit modellierten Jahresdurchschnittswerten von $\delta^2\text{H}$ im lokalen Niederschlag (Abb. 3).

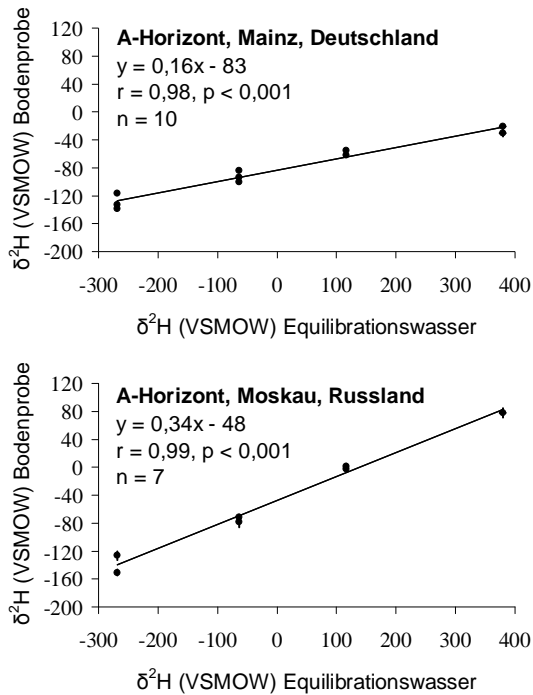


Abb. 2: Ausgewählte Ergebnisse der Wasserdampfequilibration zweier Bodenproben mit vier isotopisch verschieden markierten Equilibrationswässern über einen Zeitraum von zwei Stunden bei 130°C. Die Fehlerbalken (\pm Standardabweichung) sind teilweise kleiner als die Punktsignaturen und daher schlecht sichtbar.

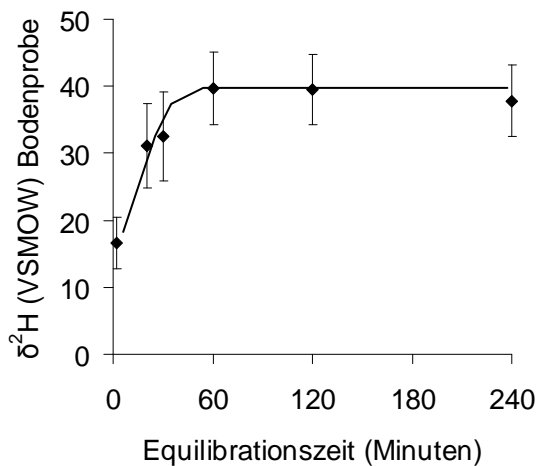


Abb. 1: Equilibrationsrate zwischen dem austauschbaren H einem A-Horizont und H des Equilibrationswassers bei 130°C für Zeitschritte von 2, 20, 30, 60, 120 und 240 Minuten.

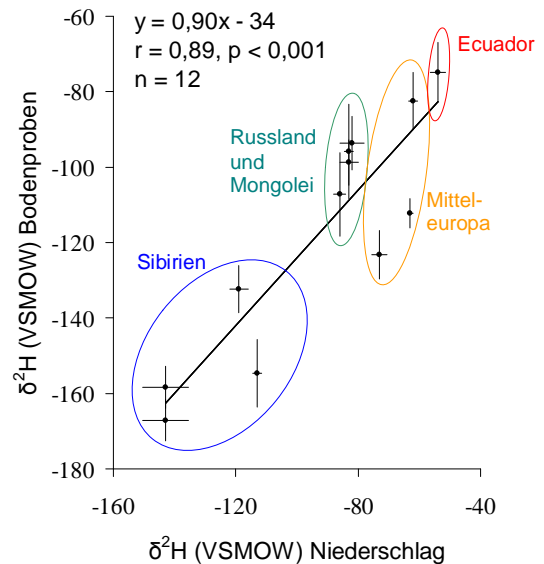


Abb. 3: Lineare Regressionsanalyse von $\delta^2\text{H}$ -Werten der Bodenproben auf Jahresdurchschnittswerte des $\delta^2\text{H}$ im Niederschlag am Probenahmeort. Die Jahresdurchschnittswerte von $\delta^2\text{H}$ im Niederschlag stammen vom „Online Isotopes in Precipitation Calculator“ (OIPC) (Bowen 2009, verfügbar unter <http://wateriso.eas.purdue.edu/waterisotopes/>).

4. Diskussion

Die benötigte Equilibrationszeit (ca. eine Stunde bei 130°C) ist vergleichbar mit Messergebnissen von Wassenaar und Hobson (2000), die eine Equilibrationszeit von ca. 90 Minuten für die Equilibration von Keratin bei 130°C angeben. Der Anteil isotopisch austauschbaren Wasserstoffs in den Bodenproben (15 bis 32 Gew.-%) ist vergleichbar mit Messwerten von Schimmelmann (1991) und Wassenaar und Hobson (2000) für Substanzen wie Zellulose, Huminsäure oder Kerogen (6 bis 27 Gew.-% isotopisch austauschbarer H unter vergleichbaren Equilibrationsbedingungen). Die variierenden Anteile isotopisch austauschbaren Wasserstoffs in den Böden lassen sich durch die zu erwartende chemische Heterogenität der organischen Bodensubstanz (variierende Herkunft, Alter und Dekompositionsgrad) sowie durch variierende Anteile von Tonmineralen erklären.

Der y-Achsenabschnitt der Regressionsgeraden in Abb. 3 beträgt -34‰ , d.h. nicht austauschbarer H des Bodens ist mit einer durchschnittlichen Fraktionierung von -34‰ gegenüber dem

lokalen Niederschlag mit dem leichteren Isotop angereichert. Obwohl nicht direkt vergleichbar, ist dieses Ergebnis den Studien von Epstein et al. (1976) und Yapp und Epstein (1982) ähnlich, die durchschnittliche Fraktionierungen von -22‰ (Wertebereich: -39 bis -1‰) bzw. -11‰ (Wertebereich: -39 bis +50‰) zwischen C-gebundenem H in Zellulose und H in Wasser publizierten.

5. Schlussfolgerungen

Die $\delta^2\text{H}$ -Messergebnisse von Bodenproben aus Mittel- und Osteuropa, Sibirien, der Mongolei und Ecuador bestätigen, dass die isotopische Zusammensetzung von nicht austauschbarem H im Boden in erster Linie durch die durchschnittliche isotopische Zusammensetzung des lokalen Niederschlags bestimmt ist. Dieser Zusammenhang gilt auch dann noch, wenn die exakten Anteile von organischer Bodensubstanz und Ton-mineralen am Gesamtwasserstoff des Bodens unbekannt sind.

6. Danksagung

Wir danken J. Grunert, G. Guggenberger, E.-D. Schulze, C. Wirth, I. Kuhlmann und H. Oerter für die Überlassung vieler im Verlauf dieser Arbeit analysierter Proben. Das Forschungszentrum Erdsystemwissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz unterstützte uns bei der Verbesserung unserer Laborausstattung

7. Literatur

- Bowen, G. J. (2009): Spatial modelling of stable isotopes in water. (Available at <http://wateriso.eas.purdue.edu/waterisotopes/>)
- Dansgaard, W. (1964): Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16: 436-468.
- Epstein, S., Yapp, C. J., Hall, J. H. (1976): The determination of the D/H ratio of non-exchangeable hydrogen in cellulose extracted from aquatic and land plants. *Earth and Planetary Science Letters* 30: 41-251.
- Sauer, P. E., Schimmelmann, A., Sessions, A. L., Topalov, K. (2009): Simplified batch equilibration for D/H determination of non-exchangeable hydrogen in solid organic

material. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 23: 949-956.

Schimmelmann, A. (1991): Determination of the concentration and stable isotopic composition of nonexchangeable hydrogen in organic matter. *Analytical Chemistry* 63: 2456-2459.

Wassenaar, L. I., Hobson, K. A. (2000): Improved method for determining the stable-hydrogen isotopic composition (δD) of complex organic materials of environmental interest. *Environmental Science and Technology* 34: 2354-2360.

Yapp, C. J., Epstein, S., (1982): A reexamination of cellulose carbon-bound hydrogen δD measurements and some factors affecting plant-water D/H relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 955-965.