
ANALYSE UND CHARAKTERISIERUNG VON STABILEN WASSERISOTO- PEN IN NEUSCHNEE ENTLANG EINES HÖHENGRADIENTEN VON 1100 M Ü. M. BIS 2300 M Ü. M. AM VILAN, SCHWEIZER OSTALPEN



Bachelorarbeit der Philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Bern

Vorgelegt von Manuel Rüdisühli; 18-116-749

manuel.ruedisuehli@students.unibe.ch

Dezember 2021

Leiterin der Arbeit: Prof. Dr. Bettina Schäftli

Betreuerin: Dr. Natalie Ceperley

Geographisches Institut der Universität Bern, Gruppe Hydrologie

Danksagung

Einige Personen haben mich während der Erarbeitung der vorliegenden Arbeit unterstützt. Deshalb möchte ich mich an dieser Stelle diesen Personen explizit meinen Dank aussprechen.

Als Erstes möchte ich mich bei meiner Betreuerin Dr. Natalie Ceperley bedanken. Das grosse Interesse an der Isotopenhydrologie ihrerseits konnte mich fesseln. Die offenen und konstruktiven Gespräche haben mir während dem ganzen Arbeitsprozess sehr weiter geholfen. Weiter wäre die Labortätigkeit ohne sie und Maarika Bischof eine riesige Herausforderung gewesen. Deshalb auch ein weiteres Dankeschön an Maarika Bischof. Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Mitstudent Hans Peter Pleisch. Der stetige Austausch verhalf mir Herausforderungen schnell zu meistern und Unsicherheiten zu überwinden. Durch die vielen spannenden Diskussionen lernte ich viel dazu und konnte mein Wissen erweitern.

Ein Dankeschön gehört auch Giacomina Bucher, Linard Rüdisühli, Gabi Rüdisühli und Niklaus Rüdisühli. Trotz nebligem, kaltem Wetter erklommen sie mit mir die Spitze des Vilans. Ohne sie wäre das Sammeln der Neuschneeproben unmöglich gewesen und damit auch diese Arbeit. Sie standen in zahlreichen Vorhaben an meiner Seite und unterstützen mich. Die anstrengenden Aufstiege und wundervollen Pulverabfahrten werden für immer in Erinnerung bleiben.

Weiter möchte ich mich auch bei meiner Kollegin und Mitstudentin Lea Schmid fürs Gegenlesen der Arbeit bedanken.

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist es den Höheneffekt von Wasserisotopologen in Neuschnee am Vilan zu charakterisieren und analysieren. Durch die Analyse von Neuschnee lässt sich der Einfluss von Fraktionierungsprozesse, nach dem Niederschlagsereignis minimieren und hilft dem Verständnis der Schnee-Schmelzwasserumwandlung. Dafür wurden insgesamt fünf Neuschneeereignisse im März und April 2021 analysiert. Die Proben stammen vom Osthang des Vilans zwischen 1100 m ü. M. und 2300 m ü. M. und sind im Abstand von 100 Höhenmeter gesammelt worden. Der Höheneffekt wurde mit einer linearen Regression ermittelt. Die Analyse zeigt, dass die Höhe nur einen kleinen Effekt auf die δ -Werte des Neuschnees hat, denn beim $\delta^{18}\text{O}$ zeigt nur ein Schneeereignis ein statistisch signifikanter Höheneffekt. Beim $\delta^2\text{H}$ sind es deren zwei. Die statistisch signifikanten Neuschneeereignisse zeigen einen Höhengradienten von $+ 0.155 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}/100 \text{ m}$ und $+ 1.211 \text{ ‰ } \delta^2\text{H}/100 \text{ m}$ respektive $+ 0.677 \text{ ‰ } \delta^2\text{H}/100 \text{ m}$. Die beobachteten positiven Gradienten lassen sich mit vier Effekten erklären. Erstens ist durch die vorherrschenden Wetterlagen ein Lee Effekt wahrscheinlich. Zweitens reichert sich die oberste Schneeschicht mit zunehmender Zeitdauer mit schweren Isotopologen an (Zeiteffekt). Drittens kann ein inverser Höheneffekt beobachtet werden, wenn sich Wasserdampf unterschiedlicher Herkunft mischt. Viertens kann die Niederschlagsmenge (Mengeneffekt) einen Einfluss auf die Isotopenzusammensetzung haben. Die Arbeit zeigt, dass weitere Forschung in der Analyse von Wasserisotopen in Neuschnee notwendig ist, um allfällige Einflussparameter besser identifizieren und quantifizieren zu können.

Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG	II
ZUSAMMENFASSUNG	III
INHALTSVERZEICHNIS.....	IV
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	V
TABELLENVERZEICHNIS	V
ABKÜRZUNGEN	VI
1 EINLEITUNG.....	1
1.1 ISOTOPE IN DER HYDROLOGIE	1
1.2 HINTERGRUND DER ISOTOPENHYDROLOGIE.....	1
1.3 BEZIEHUNG ZWISCHEN $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ UND $^2\text{H}/^1\text{H}$	3
1.4 PROZESS DER ISOTOPENFRAKTIONIERUNG.....	4
1.4.1 ISOTOPENFRAKTIONIERUNGSPROZESSE IN SCHNEE	6
2 MATERIAL UND METHODEN	7
2.1 UNTERSUCHUNGSGEBIET UND PROBENAHME	7
2.2 MESSUNG δ -WERTE	9
2.3 STATISTISCHE ANALYSE.....	10
3 ERGEBNISSE.....	11
3.1 $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ -BEZIEHUNG	11
3.2 HÖHENABHÄNGIGE ISOTOPENGRADIENTEN.....	13
3.2.1 HÖHENABHÄNGIGER $\delta^{18}\text{O}$ -GRADIENT	13
3.2.2 HÖHENABHÄNGIGER $\delta^2\text{H}$ -GRADIENT	14
3.3 TEMPERATURABHÄNGIGE ISOTOPENGRADIENTEN	16
3.4 KONTROLLPROBEN	17
3.4.1 RÄUMLICHE KONTROLLPROBEN	17
3.4.2 ZEITLICHE KONTROLLPROBEN	18
4 DISKUSSION	19
4.1 $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ -BEZIEHUNG	19
4.2 POSITIVE HÖHENABHÄNGIGE ISOTOPENGRADIENTEN.....	20
4.2.1 LEE EFFEKT	20
4.2.2 ZEITEFFEKT	20
4.2.3 FEUCHTIGKEITSSHERKUNFT	22
4.2.4 MENGENEFFEKT	22
4.3 VARIIERENDE HÖHENGADIENTEN	23
4.4 NEGATIVE TEMPERATURABHÄNGIGE ISOTOPENGRADIENTEN	24
4.5 FEHLERQUELLEN	24
4.5.1 PROBENENTNAHME.....	24
4.5.2 LAGERUNG DER PROBEN, δ -MESSUNG UND STATISTISCHE ANALYSE.....	25
4.5.3 KLEINRÄUMLICHE VARIATIONEN	26
4.5.4 WETTERDATEN	26
5 SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK.....	27
LITERATURVERZEICHNIS.....	28
ANHANG.....	31

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entnahmestellen für Neuschneeproben (Swisstopo 2021)	7
Abbildung 2: Flussdiagramm Ablauf Probenentnahme	8
Abbildung 3: $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ Verhältnis aller Schneeproben (inkl. Proben aus Malans)	11
Abbildung 4: $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ Verhältnis der Schneeproben vom Vilan	11
Abbildung 5: Deuterium Überschuss aller Proben in Abhängigkeit der Höhe	12
Abbildung 6: Höhenabhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte unterteilt in die unterschiedlichen Neuschneeereignisse	13
Abbildung 7: Höhenabhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte unterteilt in die unterschiedlichen Neuschneeereignisse	15
Abbildung 8: Alle $\delta^{18}\text{O}$ -Werte [‰] (links) und alle $\delta^2\text{H}$ -Werte [‰] (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur [°C]	16
Abbildung 9: Räumliche Variation der δ -Werte auf verschiedenen Skalen	18
Abbildung 10: Verlauf der δ -Werte der zeitlichen Kontrollproben am Vilan	18
Abbildung 11: Zeitliche Abhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte in Malans	19
Abbildung 12: Vergleich D-Exzess und $\delta^{18}\text{O}$ -Wert mit der Höhe vom Schneeereignis 12.03.2021	22
Abbildung 13: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der DI-Lösungen im Verlauf der δ -Wert Messung	25

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verwendete Standardlösungen für Standardisierung	9
Tabelle 2: Deuterium Exzess in Abhängigkeit der Höhe	12
Tabelle 3: Statistische Grössen für die Höhenabhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte	14
Tabelle 4: Statistische Grössen für die Höhenabhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte	14
Tabelle 5: Statistische Grössen für die Temperaturabhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte	16
Tabelle 6: Statistische Grössen für die Temperaturabhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte	17
Tabelle 7: Abweichungen der räumlichen Kontrollproben von der Referenzprobe	17
Tabelle 8: Verwendete Wetterdaten, um Steigungen zu erklären	21
Tabelle 9: Mögliche Einflüsse auf die höhenabhängigen Isotopengradienten	23
Tabelle 10: Differenz der räumlichen Kontrollproben MR 3_4_1 und MR 3_4_2	26

Abkürzungen

IAEA = International Atomic Energy Agency

VSMOW = Vienna Standard Mean Ocean Water

RAG = Bodenmessstation Bad Ragaz

SRS = Bodenmessstation Schiers

MWL = Meteoric Water Line

GMWL = Global Meteoric Water Line

LMWL = Local Meteoric Water Line

CRDS = Cavity Ring Down Spectrometer

1 Einleitung

1.1 Isotope in der Hydrologie

Die Verhältnisse der stabilen Wasserisotope ($^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und $^2\text{H}/^1\text{H}$) wurden in den letzten Jahrzehnten ausgiebig genutzt, um die Schlüsselaspekte des Wasserkreislaufs zu untersuchen (McDonnell 2003; Mook 2001; Ma et al. 2012). Zu den Schlüsselaspekten gehört die Entstehung, die Dynamik und die Interaktion zwischen Grundwasser, Oberflächenwasser und der Atmosphäre (Mook 2001). Insbesondere die Verwendung von stabilen Wasserisotopen als Tracer fand in den unterschiedlichsten Disziplinen der Wissenschaft ihre Anwendung (Mook 2001), denn durch die Nutzung der stabilen Isotope lassen sich die komplexen Systeme und Prozesse besser charakterisieren und beschreiben (Mook 2001). Als Tracer werden die Isotopenverhältnisse, respektive die gemessenen δ -Werte der untersuchten Isotope (der Begriff δ -Wert wird in Kapitel 1.2 erklärt) genutzt (Mook 2001). So können die Tracer zum Beispiel bei der Bestimmung der Verweildauer oder Herkunft von Grundwasser helfen, sowie auch bei Kalibrierung von Strömungs- und Transportmodellierungen verwendet werden (Schürch et al. 2003, McDonnell 2003; Dietermann & Weiler 2013). Dies ist jedoch nur möglich, wenn sich die δ -Werte vom Niederschlag zum denjenigen des Grundwassers unterscheiden (Mook 2001). Weiter kann mit den δ -Werten abgeschätzt werden, wann und wo das Wasser in ein Einzugsgebiet eingetroffen ist (Bowen und Good 2015). Dies ist möglich, weil die Isotopenzusammensetzung ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$) von Wasser in Raum und Zeit variieren. Wenn der Niederschlag in der Form von Regen fällt, hängt das Isotopenverhältnis unter anderem von der Höhe und der Temperatur ab (Gat et al. 2001; Brown 1970). Grund dafür sind sogenannte Isotopenfraktionierungsprozesse (Kapitel 1.4) wie zum Beispiel die Kondensation.

1.2 Hintergrund der Isotopenhydrologie

Unterschiedlichen Isotope eines Elements besitzen im Kern die gleiche Anzahl Protonen (Z) unterscheiden sich jedoch in ihrer Anzahl Neutronen (N) (Mook 2001). Um die unterschiedlichen Isotope eines Elements im Text oder in Formeln unterscheiden zu können, wird links oberhalb des Elementsymbols die Massenzahl (A) angegeben (Mook 2001). Die Massenzahl A resultiert sich aus der Summe der Protonenzahl Z (auch Ordnungszahl genannt) und der Neutronenzahl N . Für das Element XY wäre die Schreibweise folgendermassen:

$${}^A_ZXY_N; A = Z + N \quad \text{Formel 1}$$

Demnach lassen sich die beiden stabilen Wasserisotope als ^1H und ^2H (oder D für Deuterium) respektive die drei stabilen Sauerstoffisotope als ^{16}O , ^{17}O und ^{18}O schreiben. Diese fünf Isotope sind in der Natur stabil (Galewsky et al. 2016). Ein ^2H -Atom besitzt sowohl ein Neutron als auch ein Proton im Kern, hingegen besitzt ein ^1H -Atom nur ein Proton. Die Anzahl Neutronen ändert dadurch Masse des Atoms, beeinflusst aber die Ladung nicht. ^1H und ^{16}O werden darum als «leichte» Isotope bezeichnet, weil ihnen ein Neutron im Kern «fehlt», was zu einer kleineren Masse führt (Galewsky et al. 2016). Die Isotope ^{17}O , ^{18}O und ^2H werden «schwere» Isotope genannt. Weiter kommen die leichteren Isotope (^1H und ^{16}O) im Gegensatz zu den schweren Isotopen (^2H , ^{17}O und ^{18}O) deutlich häufiger vor (Beria et al. 2018, Galewsky et al. 2016).

Weil zwei Wasserstoffisotope (^1H und ^2H) und drei Sauerstoffisotope (^{16}O , ^{17}O und ^{18}O) in der Natur stabil sind und die Stöchiometrie von Wasser H_2O lautet, gibt es unterschiedliche Isotopenzusammensetzungen von Wasser. Solche Moleküle mit unterschiedlicher, stabilen Isotopenzusammensetzung werden «Isotopologe» genannt (Galewsky et al. 2016). Laut Sharp (2017) sind aufgrund der relativen Häufigkeit von den möglichen neun Wasserisotopologen nur vier Isotopologe messbar. Die anderen fünf Isotopologe sind in der Natur praktisch nicht vorhanden und darum kaum messbar (Sharp 2017). Das $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Isotopolog ist das am häufigsten vorkommende Wassermolekül (99.73098 %), gefolgt von $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ (0.199978 %), $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ (0.037888 %) und $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ (0.031460 %) (Sharp 2017). Die anderen fünf Isotopenzusammensetzungen sind noch seltener und darum kaum messbar (Sharp 2017).

Das Messen der Isotopologen als absolute Zahl ist bei solch geringen Häufigkeiten sehr schwierig (Mook 2001), weshalb das Isotopenverhältnis (R) zwischen seltenen, schweren Isotopen zu den häufigeren, leichteren Isotopen verwendet wird (Galewsky et al. 2016). Beispiel für das Konzentrationsverhältnis beider stabilen Wasserisotope:

$$^2R = \frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \quad \text{Formel 2}$$

Diese Darstellung nach Formel 2 der Isotopenverhältnisse bringt einige Herausforderungen mit sich, weshalb sie selten verwendet wird (Mook 2001). Mook (2001) erwähnt dazu folgende vier Gründe:

1. Die Art von Massenspektrometer, die für die Messung von Isotopenhäufigkeiten geeignet sind, sind grundsätzlich nicht geeignet, um zuverlässige absolute Isotopenverhältnisse zu erhalten.
2. Um Proben international miteinander zu vergleichen, wird einen Referenzwert benötigt.
3. Weil die Häufigkeiten der verschiedenen Isotopen so unterschiedlich sind, ist das Verhältnis sehr gross.
4. Absolute Verhältnisse sind weniger relevant als die Änderung der Verhältnisse durch einen chemischen oder physikalischen Prozess.

Aus den oben genannten Gründen wird deshalb den δ -Wert [‰] angegeben. Dieser Wert gibt das relative Isotopenverhältnis der Probe (R_A) zur Referenzprobe (R_r) an und ist in der Formel 3 ersichtlich.

$$\delta_{A/r} [\text{‰}] = \left(\frac{R_A}{R_r} - 1 \right) * 1000 = \frac{R_A - R_r}{R_r} * 1000 \quad \text{Formel 3}$$

Der Faktor 1000 wird verwendet um das Resultat direkt als Promillewert zu erhalten. Die δ -Notation für das Deuterium (gleiches Beispiel wie in der Formel 2) würde wie folgt lauten:

$$\delta^2\text{H} [\text{‰}] = \left[\frac{(^2\text{H}/^1\text{H})_A}{(^2\text{H}/^1\text{H})_r} - 1 \right] * 1000 = \left[\frac{(^2\text{H}/^1\text{H})_A - (^2\text{H}/^1\text{H})_r}{(^2\text{H}/^1\text{H})_r} \right] * 1000 \quad \text{Formel 4}$$

In der Hydrologie wird als Referenzprobe (R_r) häufig die Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) von der International Atomic Energy Agency (IAEA) verwendet (Beria et al. 2018). Negative δ -Werte deuten auf geringere Häufigkeiten des seltenen Isotops gegenüber der Referenzprobe (VSMOW) hin. Positive δ -Werte sprechen für höhere Häufigkeiten des seltenen Isotops (Mook 2001). Proben mit einer höheren Häufigkeit (positive δ -Werte) des seltenen Isotopes werde in der Literatur als «[...] more enriched in heavier isotopes [...]» bezeichnet (Beria et al. 2018). δ -Werte, die negativ oder kleiner sind, sind in der Literatur als «[...] more depleted in heavier isotopes [...]» aufgeführt (Beria et al. 2018).

Um die Resultate der Bachelorarbeit mit denjenigen der Literatur vergleichen zu können, werden in dieser Arbeit die Isotopenverhältnisse immer in der $\delta^A\text{XY}$ -Notation angegeben. Dabei entspricht der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert dem δ -Wert für das ^{18}O -Isotop und der $\delta^2\text{H}$ -Wert dem δ -Wert des ^2H -Isotops.

1.3 Beziehung zwischen $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und $^2\text{H}/^1\text{H}$

In meteorischen Wässern korrelieren die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit den $\delta^2\text{H}$ -Werten (Dansgaard 1964). Dadurch sind die Isotopenzusammensetzung des Niederschlags in einer $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ Grafik entlang einer so genannten «meteoric water line» (MWL) ausgerichtet. Die MWL beschreibt den Zusammenhang der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte als Gerade. Der globale Mittelwert für diese MWL wird auch als «Global Meteoric Water Line» (GMWL) bezeichnet und lässt sich mit der Formel 5 darstellen:

$$\delta^2\text{H} [\text{‰}] = 8 * \delta^{18}\text{O} [\text{‰}] + 10 [\text{‰}] \quad \text{Formel 5}$$

Lokal zeigen die $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ Beziehungen (Formel 5) nicht immer eine Steigung (β_1) von 8 resp. einen Y-Achsenabschnitt (β_0) von 10 [‰]. In einem solchen Fall wird von der MWL oder der «Local Meteoric Water Line» (LMWL) gesprochen. Die LMWL beschreibt die lokale Beziehung zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werten (Gat et al. 2001). Der Y-Achsenabschnitt (hier $\beta_0 = 10$) entspricht dem Deuterium Überschuss und wird in der Literatur auch als «*d-excess*» bezeichnet (Galewsky et al. 2016). Beim D-Exzess (oder D-Wert) handelt es sich um einen Parameter der von Dansgaard (1964) eingeführt wurde und beschreibt mathematisch, wie weit eine Probe von der GMWL entfernt ist (Sharp 2017). Er lässt sich wie folgt beschreiben (Formel 6):

$$d [\text{‰}] = \delta^2\text{H} [\text{‰}] - 8 * \delta^{18}\text{O} [\text{‰}] \quad \text{Formel 6}$$

Der in der Formel 6 beschriebene Deuterium Überschuss entsteht bei der Evaporation (Bershaw 2018). Laut Sharp (2017) beschreibt ein D-Exzess von rund 10 ‰ für weltweite Proben angemessen und ist als Y-Achsenabschnitt in der GMWL ersichtlich. Ein D-Exzess $\neq 10$ [‰] gibt Aufschluss über das Einwirken von «Non-Equilibrium» Prozessen wie zum Beispiel die Evaporation (Galewsky et al. 2016; Beria et al. 2018). Der Grund für unterschiedliche Deuterium Überschusswerte liegt im Gewichtsunterschied zwischen den $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ - und $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ -Molekülen, der die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle bestimmt (vgl. Kapitel 1.4) (Bershaw 2018). Neben der Masse der Moleküle bestimmt die relative Luftfeuchte die Diffusionsgeschwindigkeit (Bershaw 2018). So erkannten Merlivat und Jouzel (1979), dass ein D-Exzess Wert von 10 ‰ einer relativen Luftfeuchte an der Ozeanoberfläche von 81 % bei 25 °C entspricht. Mit abnehmender Luftfeuchte wird die Fraktionierung aufgrund der Differenz der Diffusionsgeschwindigkeit zwischen den beiden Molekülen grösser und der D-Exzess steigt (Schotterer et al. 2010). Da im Winter die kalte Luft bezogen auf die wärmere Wasseroberfläche trocken ist, sind im Winter meistens höhere D-Werte zu messen als im Sommer (Bershaw 2018; Schotterer et al. 2010). Tiefe D-Werte sind hingegen in Niederschlägen aus Gebieten mit kühlen Meerestemperaturen und hoher Luftfeuchtigkeit vorzufinden (Schotterer et al. 2010). Der D-Exzess ist somit indirekt ein Indikator für die Herkunft der Niederschläge, respektive des Wasserdampfs (Schotterer et al. 2010).

1.4 Prozess der Isotopenfraktionierung

Die unterschiedlichen Isotope/Isotopologe unterscheiden sich in ihrer Masse (vgl. Kapitel 1.2). Durch die Massendifferenz unterscheiden sich deren physikalischen und chemischen Eigenschaften (Mook 2001). Nach Mook (2001) gibt es zwei Folgen:

- Durch das höhere Gewicht der schwereren Isotopen/Isotopologe ist deren Mobilität eingeschränkt. Unter Berücksichtigung der Formel für kinetische Energie:

$$k * T = \frac{1}{2} * m * v^2 \quad \text{Formel 7}$$

(k = Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur, m = Molekularmasse, v = durchschnittliche Molekulargeschwindigkeit) ist zu erkennen, dass die kinetische Energie ausschliesslich von der Temperatur abhängig ist (Mook 2001). Daher haben die Moleküle unabhängig von ihrem Isotopengehalt den gleichen Betrag für die kinetische Energie ($|E_{kin}| = |\frac{1}{2} * m * v^2|$). Das bedeutet, dass die Moleküle mit einem grösseren Molekularmasse (m) zwangsläufig eine kleinere mittlere Molekulargeschwindigkeit (v) haben:

- Dies hat unter anderem zur Folge, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der schwereren Isotopen/Isotopologen im Verhältnis zu leichteren Isotopen/Isotopologe langsamer ist (Mook 2001).
- Die Kollisionsfrequenz mit anderen Molekülen ist zudem für leichtere Isotope höher, wodurch die leichteren Isotopen/Isotopologen schneller chemisch reagieren können (Mook 2001).
- Die schwereren Isotope/Isotopologe haben grundsätzlich eine höhere Bindungsenergie als leichtere Isotope/Isotopologe (Mook 2001).

Durch die Formel 7 lässt sich sagen, dass bei der Verdunstung die leichten Isotopen bevorzugt werden. Das Bevorzugen eines Isotops in einem physikalischen Prozess hat eine Fraktionierung zur Folge und wird darum auch «Fraktionierungsprozess» bezeichnet. Die Fraktionierung kann je nach Prozess unter Gleichgewichtsbedingungen «*equilibrium fractionation*» oder Ungleichgewichtsbedingungen «*kinetic fractionation*» erfolgen (Mook 2001; Beria et al. 2018). Kinetische Fraktionierungen sind irreversibel und normalerweise mit schnellen und unvollständigen Prozessen (wie Verdunstung oder Sublimation ungesättigter Luft) assoziiert (Sharp 2017, Mook 2001). Dies geschieht zum Beispiel, wenn der Wasserdampf ständig durch Wind abtransportiert wird, wodurch kein Gleichgewicht erreicht werden kann (Sodemann 2006). Die Reaktionsrate ist dabei in die eine Richtung höher als in die andere Richtung (Beria et al. 2018). So werden bei der Verdunstung Wassermoleküle mit ^{16}O -Isotope und/oder ^1H -Isotope bevorzugt (Beria et al. 2018). Falls die Reaktionsraten in beide Richtungen gleich gross sind, sind die Reaktionen reversibel (Beria et al. 2018). In diesem Fall wird von einer «*equilibrium fractionation*» gesprochen (Mook 2001; Beria et al. 2018). Die Gleichgewichtsfraktionierung ist ausschliesslich von der Temperatur abhängig (Sharp 2017). Ein bekanntes Beispiel für eine Gleichgewichtsfraktionierung ist die Kondensation (Sharp 2017), bei der die schwereren Isotope bevorzugt in das Kondensat eingebaut werden (Kendall & McDonnell 1999 nach Beria et al. 2018). Die Kondensation wird durch einen Temperaturabfall unter die Taupunkttemperatur hervorgerufen. Weil es sich bei der Kondensation um eine Gleichgewichtsfraktionierung handelt, ist die Fraktionierung bei der Kondensation von der Temperatur abhängig (Sharp 2017). Deshalb bestimmt die vorherrschende Temperatur bei der Kondensation der Luftmasse das Isotopenverhältnis des Niederschlags (Beria et al. 2018; Galewsky et al. 2016). Der Fraktionierungsfaktor nimmt bei Aggregatzustandsänderungen mit steigender Temperatur ab (Akers et al. 2017). Dementsprechend ist der Niederschlag, der sich bei höheren Temperaturen bildet, stärker mit schwereren

Isotopen angereichert als der Niederschlag, der sich bei niedrigen Temperaturen bildet (Beria et al. 2018).

Wenn nun ein feuchtes Luftpaket entlang einer Bergflanke (adiabatisch) aufsteigen muss und abkühlt, kommt es zur Kondensation. Es beginnt zu regnen, wobei die schweren Isotope bei der Kondensation bevorzugt werden (Kendall & McDonnell 1999 nach Beria et al. 2018). Steigt das Luftpaket weiter auf, verarmt es zunehmend an schwereren Isotopen, weil die schweren Isotope durch die Kondensation aus dem System entfernt werden. Man spricht auch von einem Rayleigh Destillationsprozess (Gat et al. 2001; Holtkamp 2008). Das heisst, in einem vorhandenen Reservoir werden Teile in einen anderen Aggregatzustand überführt und dann sofort, ohne weitere Wechselwirkung aus dem Reservoir entfernt (Gat et al. 2001; Holtkamp 2008). Das Reservoir wäre hierbei die aufsteigende Luftmasse und der Prozess der Kondensation die Zustandsänderung. Der Rayleigh Destillationsprozess lässt sich auch als Formel darstellen (Moran et al. 2007):

$$R_v(f) = R_{v0} * f^{[\alpha_{l-v}(T)-1]} \quad \text{Formel 8}$$

Hierbei stellt R_{v0} das ursprüngliche Isotopenverhältnis (z. B. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) des Wasserdampfes dar. R_v entspricht dem Isotopenverhältnis nach der Fraktionierung (f). Der Faktor $f^{\alpha_{l-v}(T)}$ stellt den Fraktionierungsfaktor zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase dar, wobei T der Temperatur entspricht. Aus den Fraktionierungsfaktor wird ersichtlich, dass die Temperatur bei der Rayleigh Destillationsprozess eine wichtige Rolle einnimmt. Durch das stetige Ausregnen der schweren Isotope nimmt der ^{18}O - und ^2H -Gehalt des Niederschlags mit zunehmender Höhe ab (Gat et al. 2001). Dieser Effekt wird in der Literatur als «rain-out effect» bezeichnet (Beria et al. 2018). Das Modell des Rayleigh Destillationsprozesses findet ihre Anwendung in drei beobachteten Effekten (Dansgaard 1964 nach Gat et al. 2001)

- Höheneffekt: Mit zunehmender Höhe nehmen die δ -Werte ab (Gat et al. 2001; Brown 1970)
- Küsteneffekt: Mit zunehmender Distanz zur Küste nehmen die δ -Werte ab (Sharp 2007; Holtkamp 2008; Gat et al. 2001; Brown 1970)
- Geografische Breit: Mit zunehmendem Breitengrad nehmen die δ -Werte ab (Gat et al. 2001; Holtkamp 2008).

Zusammengefasst wirken sich die Fraktionierungsprozesse auf die Isotopenzusammensetzung des Niederschlags aus. Denn die leichteren Isotopologen von Wasser werden bei der Verdunstung bevorzugt, respektive werden die schwereren Isotopologen bei der Kondensation bevorzugt (Beria et al. 2018; Galewsky et al. 2016). Dies führt zu den drei oben beschriebenen Effekten. Diese Arbeit fokussiert sich auf den Höheneffekt, denn der Zusammenhang zwischen Temperatur (resp. Höhe) und δ -Wert ist laut Gat et al. (2001) einer der nützlichsten Anwendungen der Isotopenhydrologie. So lässt sich zum Beispiel die Höhe der Grundwasseranreicherung bestimmen (Gat et al. 2001).

1.4.1 Isotopenfraktionierungsprozesse in Schnee

Bei der Untersuchung von Schmelzwasser mittels stabilen Wasserisotopen zeigte das Wasser meist sehr variable Isotopenverhältnisse (Dietermann & Weiler 2013). Der Grund dafür vermutet Dietermann & Weiler (2013) liegt in diversen Isotopenfraktionierungsprozessen nach der Schneeakkumulation. Weil bei Schnee unterschiedliche Fraktionierungsprozesse auftreten, ist das ganze System um einiges komplexer. So kann sich das Isotopenverhältnis der Schneeflocke von der Bildung bis zum Schmelzen mehrfach verändern. Schneemetamorphose, Evaporation, Sublimation, versickerndes Schmelzwasser oder auch Regen gehören zu möglichen Fraktionierungsprozessen, die das ursprüngliche Isotopenverhältnis des Schneepakets verändern (Moser & Stichler 1974). Weiter erwähnen Beria et al. (2018), dass Wind das Isotopenverhältnis der Schneedecke durch Schneeverfrachtung oder beschleunigte Sublimation verändern kann. Die genannten Fraktionierungsprozesse in Schnee werden in dieser Arbeit unter dem Begriff «Postakkumulation-Fraktionierungsprozesse» zusammengefasst.

Insbesondere bei der Untersuchung des Höheneffekts im Schnee kamen die Forschenden bisher zu unterschiedlichen Resultaten. So erhielt Dietermann und Weiler (2013) im April 2010 an den nach Nord exponierten Hängen das Einzugsgebiet des Taschinasbachs (Ostalpen) einen Höhengradienten von $-2.6\text{‰}\delta^2\text{H}/100\text{ m}$. Zongxing et al. (2015) erhielt am Shiyi Glacier (China) im Mai 2013 am Shiyi Glacier einen Höhengradienten von $-6.56\text{‰}\delta^2\text{H}/100\text{ m}$. Doch für das $\delta^{18}\text{O}$ -Isotop einen Gradienten von $+0.876\text{‰}\delta^{18}\text{O}/100\text{ m}$. Die positiven Gradienten (inverse Isotopengradienten mit zunehmender Höhe) konnten durch die oben genannten Fraktionierungsprozesse erklärt werden (Moser & Stichler 1970; Zongxing et al. 2015). Zongxing et al. (2015) erwähnt spezifisch die Evaporation oder die Sublimation als mögliche Ursache der unterschiedlichen höhenabhängigen Isotopengradienten. Jedoch untersuchten die meisten Forschenden die Isotopenzusammensetzung der ganzen Schneedecke, wodurch Postakkumulation-Fraktionierungsprozesse das Isotopenverhältnis der Schneedecke mitbeeinflussen. Um den Höheneffekt besser zu verstehen und quantifizieren zu können, muss der Einfluss der Postakkumulation-Fraktionierungsprozesse minimiert werden.

Die Untersuchung des Höheneffekts im Schnee ist wichtig für das Verständnis der Prozesse in Schnee-Schmelzwasser-Umwandlung. Mit einem quantifizierten Höheneffekt wäre der Schmelzwassergehalt im Fluss, Grundwasser und Bodenwasser besser bestimmbar und die Verweildauer von Schmelzwasser in den einzelnen Reservoirs ermittelbar (Shanley et al. 2002). Das Ziel dieser Arbeit ist eine mögliche Höhenabhängigkeit des Isotopenverhältnisses in Schnee zu identifizieren und quantifizieren. Um den Einfluss der Postakkumulation-Fraktionierungsprozesse wie Wind, Evaporation, Sublimation etc. zu minimieren, werden die Isotopenverhältnisse in Neuschneeproben gemessen. Es wird postuliert, dass der in Kapitel 1.31.4 beschriebene «*rain out effect*» auch bei Neuschnee erkennbar ist. Aus diesen Gründen wird folgende Hypothese aufgestellt. Mit zunehmender Höhe ist das Isotopenverhältnis im Neuschnee an seltenen schweren Isotopen verarmt. Die δ -Werte werden also mit zunehmender Höhe kleiner.

2 Material und Methoden

2.1 Untersuchungsgebiet und Probenahme

Durch das wiederholte Entnehmen von Neuschnee während unterschiedlicher Neuschneeeignisse am gleichen Standort sollte der Höheneffekt besser quantifiziert und verglichen werden können. Die Neuschneeproben werden im Einzugsgebiet des Taschinasbach entnommen. Das Einzugsgebiet befindet sich in den Ostalpen nahe der österreichischen Grenze zwischen Landquart und Schiers, im Kanton Graubünden. Die Neuschneeproben werden am ostexponierten Hang des Vilans gesammelt, wobei der Höhenunterschied zwischen den Probenahmestellen 100 m beträgt. Der Gesamthöhenunterschied beträgt 1200 m, wobei die tiefst gelegene Probe auf 1100 m ü. M. und die höchstgelegenen Proben auf 2300 m ü. M. entnommen wird. Im Idealfall werden auf 13 verschiedenen Höhen Neuschneeproben entnommen.

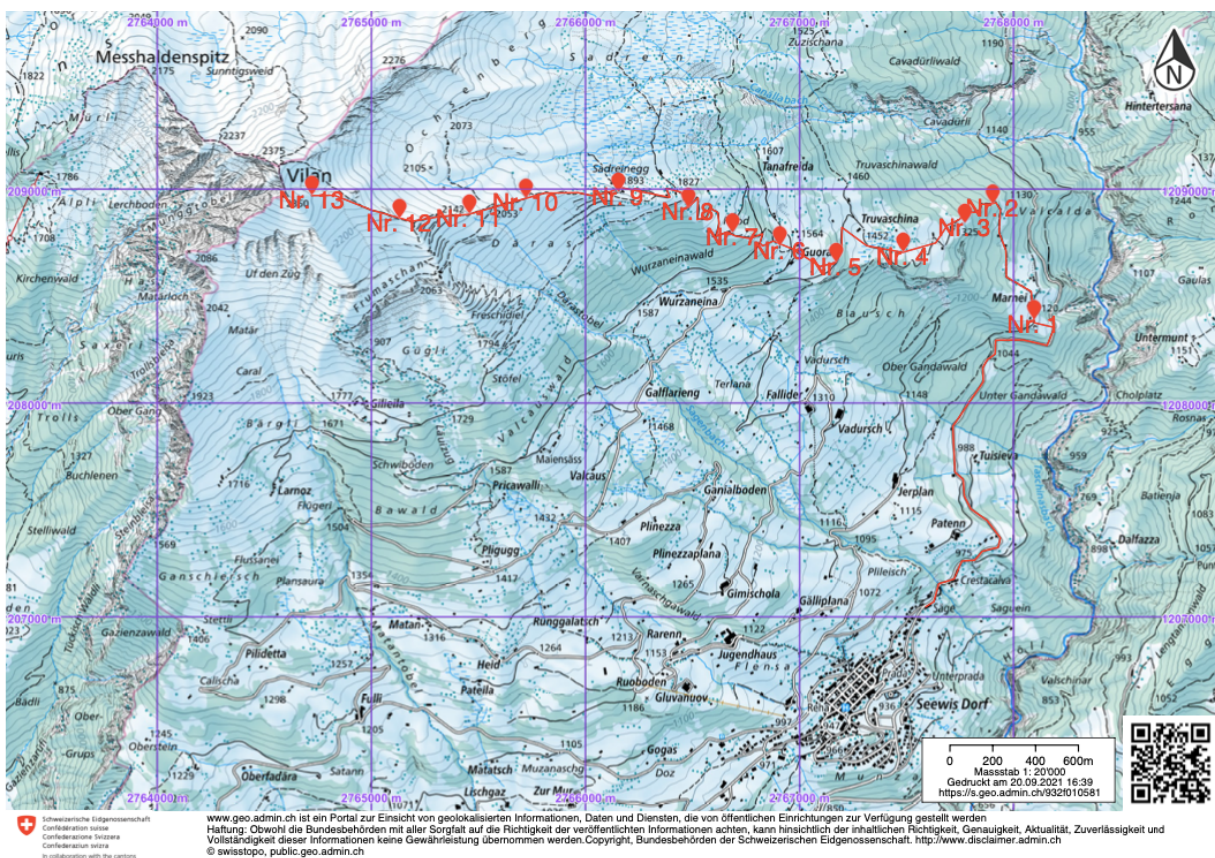


Abbildung 1: Entnahmestellen für Neuschneeproben (Swisstopo 2021)

Die Neuschneeproben werden zwischen Anfang März 2021 und Mitte April 2021 gesammelt. Die einzelnen Probenahmestellen sind in der Abbildung 1 ersichtlich. Der Ablauf der Probenentnahme ist in der Abbildung 2 dargestellt. So wird an jeder Probenahmestelle das Datum (dd.mm.yyyy), die Uhrzeit (MEZ oder MESZ) und GPS-Koordinaten (x, y, z) erfasst und es werden zusätzliche qualitative wetter- resp. schneespezifische Begriffe notiert. Dadurch können die Wetterdaten der Bodenwetterstationen mit der Wettereigenschaften vor Ort verglichen werden. Zudem werden die oben genannten wetter- und schneespezifischen Begriffe als Metadaten genutzt.

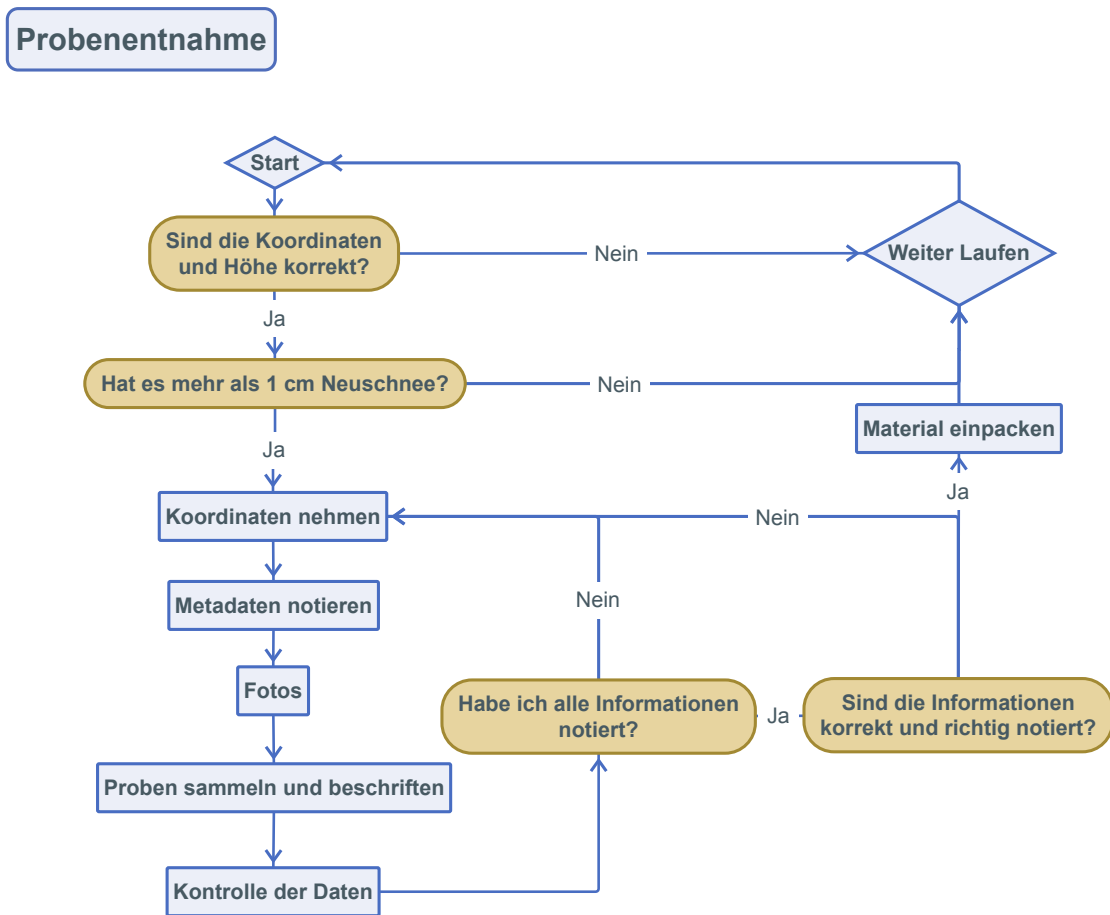


Abbildung 2: Flussdiagramm Ablauf Probenentnahme

Um einen Vergleich der einzelnen Schneeereignisse zu ermöglichen, sollten die Proben immer an der gleichen Stelle entnommen werden. Weiter werden bei einigen Standorten Kontrollproben gesammelt, um kleinräumliche und die zeitliche Variabilität der Isotopenverhältnisse besser berücksichtigen zu können. Die räumlichen Kontrollproben werden im Abstand von 1.60 m von der regulären Probe auf der gleichen Höhe entnommen. Die zeitlichen Kontrollproben werden mit einer Verzögerung von 01:00 – 03:00 h und einer Distanz von 1.60 m von der regulären Probe gesammelt. Ausgehend von der Hypothese sollten auf die räumlichen Kontrollproben dieselben Einflussparameter gewirkt haben, wie bei der regulären Probe, weshalb identische die δ -Wert erwartet werden. Weil einige der Postakkumulation-Fraktionierungsprozesse schon eingetreten sind, sollte bei den zeitlichen Kontrollproben einen anderen δ -Wert aufweisen als bei der regulären Probe.

Zusätzlich werden in Malans GR Neuschneeproben gesammelt. Malans (550 m ü. M.) liegt rund 6 km südwestlich von der Probenahmestelle 1 und befindet sich am Südhang des Vilans. Die Proben aus Malans werden genutzt, um die räumliche und zeitliche Variabilität der Isotopenverhältnisse besser untersuchen zu können.

Alle Probenahmestellen befinden sich im vegetationsfreien Raum, wodurch der Einfluss der umliegenden Nadelbäume minimiert wird. Das Volumen der Neuschneeproben beträgt $0.2\text{ m} \times 0.2\text{ m} \times 0.01\text{ m}$. Mit einer Lawinenschaufel wird der oberste Zentimeter der Neuschneeschicht entnommen und in einen luftdichten Plastikbeutel «*Tangan N°24 Zip Aufbewahrungsbeutel 1 L*» gepackt. Vor dem Verschliessen wird die gesamte Luft aus dem Plastikbeutel gepresst. Dadurch wird der Einfluss weiterer Fraktionierungsprozesse minimiert. Der beprobte Schnee wird nach dem Schmelzen in Injektionsfläschchen («*EcoLine 1.5 ml Short Thread Val 32 x 11.6 mm (clear), wide opening, pk. 100*») abgefüllt. Dabei wird der Schnee nicht aktiv geschmolzen, sondern während des Transports und der Lagerung bei $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam und lichtgeschützt aufgetaut. Dieser Vorgang dauert, je nach Grösse und Dichte der Schneeprobe 18 bis 24 h. Weil der Schmelzvorgang in einem luftdichtverschlossenen Plastikbeutel stattfindet, kann eine Veränderung der Isotopen ausgeschlossen werden. Die abgefüllten Injektionsfläschchen werden bis zur Isotopenanalyse bei Raumtemperatur gelagert.

2.2 Messung δ -Werte

Die Isotopenanalyse wird im Labor des Geographischen Instituts der Universität Bern mit eines *Cavity Ring Down Spectrometer (CRDS)* durchgeführt. Beim Gerät handelt es sich um das Modell «*Picarro L2140-i isotopic water analyzer*».

Die Isotopenverhältnisse werden im Modus « *^{17}O high precision vaporizer setup*» gemessen. Dabei werden die δ -Werte in Promille-Schreibweise (‰) relativ zum Vienna Standard-Meeresswasser (VSMOW) angegeben. Die Schneeproben erfahren jeweils 7 Injektionen. Die erhaltenen δ -Werte werden gemäss den Standardlösungen «ANZO», «EMEB» und «SAAS» standardisiert (Tabelle 1). Der Standardfehler des Isotopenanalysators beträgt $< 0.04\text{ ‰}$ für $\delta^{18}\text{O}$ und $< 0.1\text{ ‰}$ für $\delta^2\text{H}$.

Tabelle 1: Verwendete Standardlösungen für Standardisierung

Standards	ANZO	EMEB	SAAS
$\delta^2\text{H}$ [‰]	6.77	-58.4	-136.31
$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	1.09	-8.14	-18.29

Für die Berechnung der korrigierten δ -Werte werden immer die ersten drei δ -Werte der einzelnen Probe verworfen. Dadurch setzt sich die analysierten δ -Werte der Neuschneeproben aus dem Mittelwert der Injektionen 4, 5, 6 und 7 zusammen.

2.3 Statistische Analyse

Um zu prüfen, ob ein Zusammenhang zwischen der unabhängigen Variablen (z. B. Höhe) und der abhängigen Variablen (z. B. δ -Werte) besteht, wurden die Daten mit Hilfe einer einfachen linearen Regression analysiert. Die statistische Analyse wurde mit der Statistiksoftware «R-Studio» (<https://www.rstudio.com>) durchgeführt. Vor der Analyse werden jeweils eine Nullhypothese (H_0 = es besteht kein statistisch signifikanter Zusammenhang) und eine Alternativhypothese (H_1 = es besteht ein statistisch signifikanter Zusammenhang) formuliert, sowie auch deren Signifikanzniveau (α) definiert. Die Hypothesen für die Höhenabhängigkeit lauten:

- H_0 : Die Höhe hat keinen statistisch signifikanten Einfluss auf das Isotopenverhältnis
- H_1 : Die Höhe hat einen statistisch signifikanten Einfluss auf das Isotopenverhältnis
- $\alpha = 10\%$

Weil der Höheneffekt temperaturbedingt ist, wird neben der Höhe [m ü. M.] auch die berechnete Temperatur [°C] als unabhängige Variable beigezogen. Die Höhen stammen aus den GPS-Koordinaten. Die berechnete Temperatur entspricht der Temperatur, die bei der Probennahme vorgeherrscht hat. Die Temperatur wurde mit Hilfe der stündlichen Temperaturmessungen der Bodenmessstationen Schiers (SRS) und Bad Ragaz (RAG) von MeteoSwiss berechnet. Die Messstation SRS liegt rund 3.6 km südöstlich der Probe 1 auf 626 m ü. M. Die Station RAG (497 m ü. M.) hingegen befindet sich rund 11.2 km westlich der Probe 1. Weil die Bodenmessstation Schiers näher beim Untersuchungsgebiet liegt, wird die Temperaturdaten von Schiers stärker gewichtet. Die gemessene Temperatur von SRS trägt zu 65 % (RAG zu 35 %) zur berechneten Temperatur bei. Der Temperaturgradient [°C/100 m] wird mit der mittleren Temperaturdifferenz zwischen Schiers und Weissfluhjoch (2691 m ü. M.) berechnet. Dazu wird nur der Tag der Probeentnahme und der dazugehörige Vortag beachtet. Der verwendete Temperaturgradient beträgt $-0.53 \pm 0.12^\circ\text{C}/100 \text{ m}$.

Um die Höhen- resp. Temperaturgradienten zu definieren, werden die erhaltenen Regressionskoeffizienten (β_0 = Y-Achsenabschnitt, β_1 = Steigung) genutzt. Die Steigung β_1 entspricht dabei dem Gradienten. Ein solcher Gradient wäre z. B. der höhenabhängige Isotopengradienten [‰/100 m]. Der Regressionskoeffizient β_0 stellt den Y-Achsenabschnitt dar und wird bei der Analyse nicht beachtet. Das Bestimmtheitsmass (R^2) beschreibt, welcher Anteil der Gesamtstreuung in der abhängigen Variablen durch die unabhängige Variable erklärt werden kann (Kronthaler & Zöllner 2021). Wenn der p-Wert ≤ 0.1 ist, kann mit einer Sicherheit von 90 % die Alternativhypothese H_1 angenommen werden.

Die intervallskalierten Wetterdaten der Bodenmessstationen (z. B. Niederschlagsmenge [mm/48 h], Anzahl Tage mit Niederschlag, etc.) werden zusätzlich bei der Analyse der Höhengradienten für die Diskussion miteinbezogen. Da das Untersuchungsgebiet näher bei der Bodenstation SRS liegt, sind diese Werte stärker gewichtet. So berechnet sich die Niederschlagsmenge [mm/48 h] und tagesdurchschnittliche Temperatur gleich wie die berechnete Temperatur. Bei einer Datenlücke der Messstation SRS werden die Daten der Station RAG verwendet. Der Zusammenhang zwischen Wetterdaten und höhenabhängigem Isotopengradienten wird mit einer einfachen linearen Regressionsanalyse untersucht. Die Wetterdaten stellen die unabhängige Variable dar, die Höhengradienten die abhängige Variable.

Um die Unterschiede der räumlichen Kontrollproben zu den regulären Proben zu quantifizieren, werden die Differenzen mit einem statistischen Werten in einer Tabelle zusammengefasst. Die Differenz wird über folgende Formel berechnet:

$$\Delta\delta^{18}O [‰] = \delta^{18}O_{regulär} [‰] - \delta^{18}O_{control} [‰] \quad \text{Formel 9}$$

Für die Berechnung des $\Delta\delta^2H$ werden die $\delta^{18}O$ -Werte durch das δ^2H -Werte ersetzt. Die zeitlichen Variationen werden mit einer einfachen linearen Regression analysiert. Dazu wird die Zeitspanne zwischen den Probennahmen [min] gegenüber der Differenz grafisch dargestellt. Weiter werden in der Arbeit die der δ -Werte der unterschiedlichen Isotope getrennt analysiert.

Wegen der klimatischen Veränderungen gewinnt das $\delta^2H/\delta^{18}O$ -Verhältnis und damit auch der Deuterium Exzess (D-Wert) an Bedeutung für die Isotopenhydrologie (Schotterer et al. 2010). Deshalb wird sowohl die LMWL als auf der Deuterium Überschuss ermittelt. Der D-Exzess wird gemäss Formel 6 berechnet. Jedoch liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Höhenabhängigkeit der $\delta^{18}O$ - und δ^2H -Werte, weshalb die Analyse der D-Werte reduziert wird.

3 Ergebnisse

3.1 $\delta^2H/\delta^{18}O$ -Beziehung

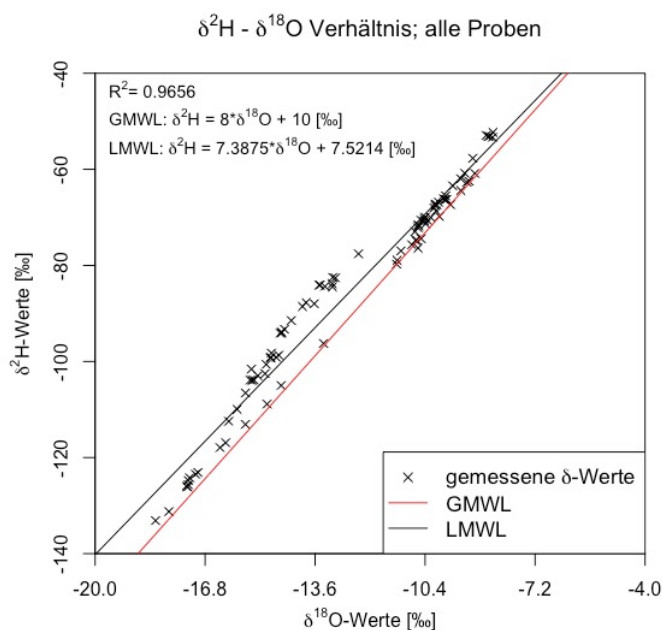


Abbildung 3: $\delta^{18}O$ - δ^2H Verhältnis aller Schneeproben (inkl. Proben aus Malans)

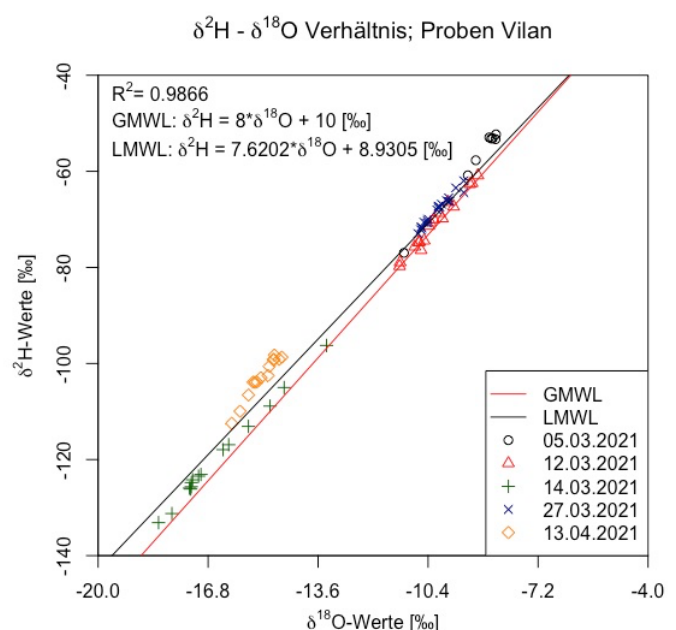


Abbildung 4: $\delta^{18}O$ - δ^2H Verhältnis der Schneeproben vom Vilan

Das $\delta^2H - \delta^{18}O$ - Verhältnis aller Schneeproben ist in der Abbildung 3 dargestellt. Diese Graphik beinhaltet die δ -Werte der am Vilan gesammelten Schneeproben und auch diejenigen von Malans. Somit enthält die Abbildung 3 alle $\delta^{18}O$ und δ^2H -Werte der insgesamt 91 Neuschneeproben. Die «local meteoric water line» (LMWL) wird mit einer einfachen linearen Regression aller Daten ermittelt. Das Bestimmtheitsmass R^2 beträgt hierbei 0.966. Die Geradengleichung der LMWL für alle Proben lautet:

$$\delta^2H = 7.3875 * \delta^{18}O + 7.5214 \quad \text{Formel 10}$$

Um eine genauere LMWL für den Vilan zu erhalten, werden für die Abbildung 4 die δ -Werte aus Malans entfernt. Die LMWL der am Osthang des Vilans gesammelten Proben lautet:

$$\delta^2H = 7.6202 * \delta^{18}O + 8.9305$$

Formel 11

Ohne die Schneeproben aus Malans steigt das Bestimmtheitsmass R^2 von 0.966 auf 0.987. Durch die unterschiedliche Einfärbung der einzelnen Neuschneeereignissen in Abbildung 4 wird ersichtlich, dass sich die fünf Neuschneeereignisse stark in ihren δ -Werten unterscheiden. Die $\delta^{18}O$ -Werte reichen von -18.24 [‰] bis zu -8.42 [‰] und weisen einen Mittelwert von -12.56 [‰] auf. Diejenigen für das 2H -Isotop liegen zwischen -133.13 [‰] und -52.30 [‰], wobei der Mittelwert -85.27 [‰] beträgt.

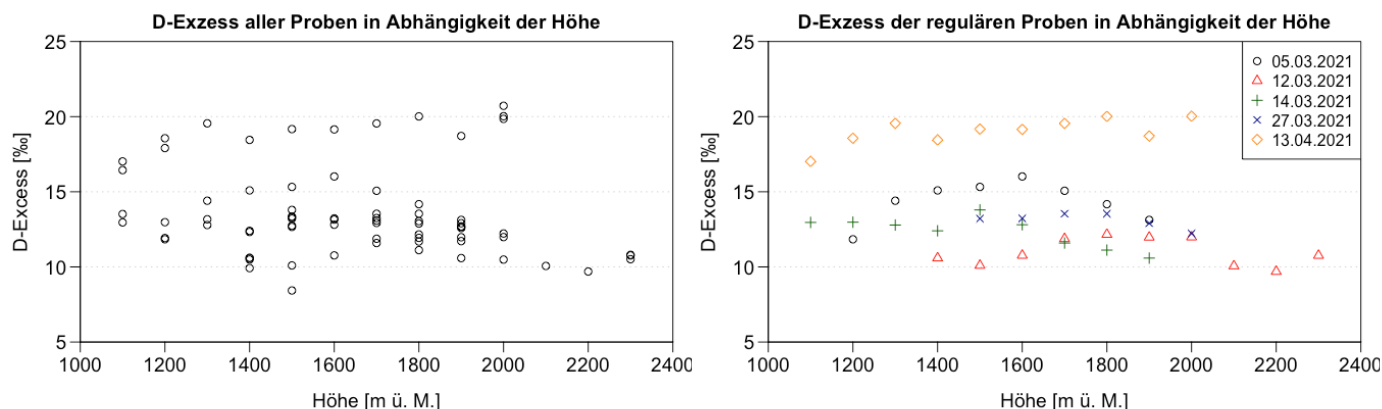


Abbildung 5: Deuterium Überschuss aller Proben in Abhängigkeit der Höhe

In der Abbildung 5 ist der Überschuss an Deuterium (D-Exzess) gegenüber der Höhe aufgetragen. Die D-Exzess-Werte liegen zwischen 8.43 ‰ und 20.72 ‰. Der Mittelwert liegt bei 12.92 ‰ und der Median bei 13.59 ‰. Anhand des Bestimmtheitsmasses (R^2) und dem p-Wert zeigt nur das Neuschneeereignis vom 12.03.2021 eine statistisch signifikante Höhenabhängigkeit im D-Wert. Die R^2 -Werte der Schneereignisse sind in der Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2: Deuterium Exzess in Abhängigkeit der Höhe

D-Wert	05.03.21	12.03.21	14.03.21	27.03.21	13.04.21
β_0	12.811	11.518	16.6	16.07	15.85
β_1	0.001012	-0.0002822	-0.002843	-0.001692	0.002043
R^2	0.03408	0.5289	0.219	0.1185	0.1726
p-Wert	0.2046	0.01716	0.204	0.5041	0.2325

3.2 Höhenabhängige Isotopengradienten

Für jedes Neuschneeereignis werden die standardisierten δ -Werte gegenüber der Höhe [m ü. M.] aufgezeichnet. Zusätzlich werden für die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (Abbildung 6) und $\delta^2\text{H}$ -Werte (Abbildung 7) eine einfache lineare Regression durchgeführt. Dabei werden die beiden Isotope separat analysiert. Die statistischen Werte der einfachen linearen Regression für die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind in der Tabelle 3 ersichtlich. Diejenigen der $\delta^2\text{H}$ -Werte befinden sich in der Tabelle 4 (vgl. Kapitel 3.2.2). Weil die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte im festen Verhältnis zu den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten sind ($\delta^{17}\text{O} = 1.8998 \pm 0.0039 \cdot \delta^{18}\text{O}$, $R^2 = 0.9996$), wurden die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte bei der Analyse nicht weiter untersucht.

3.2.1 Höhenabhängiger $\delta^{18}\text{O}$ -Gradient

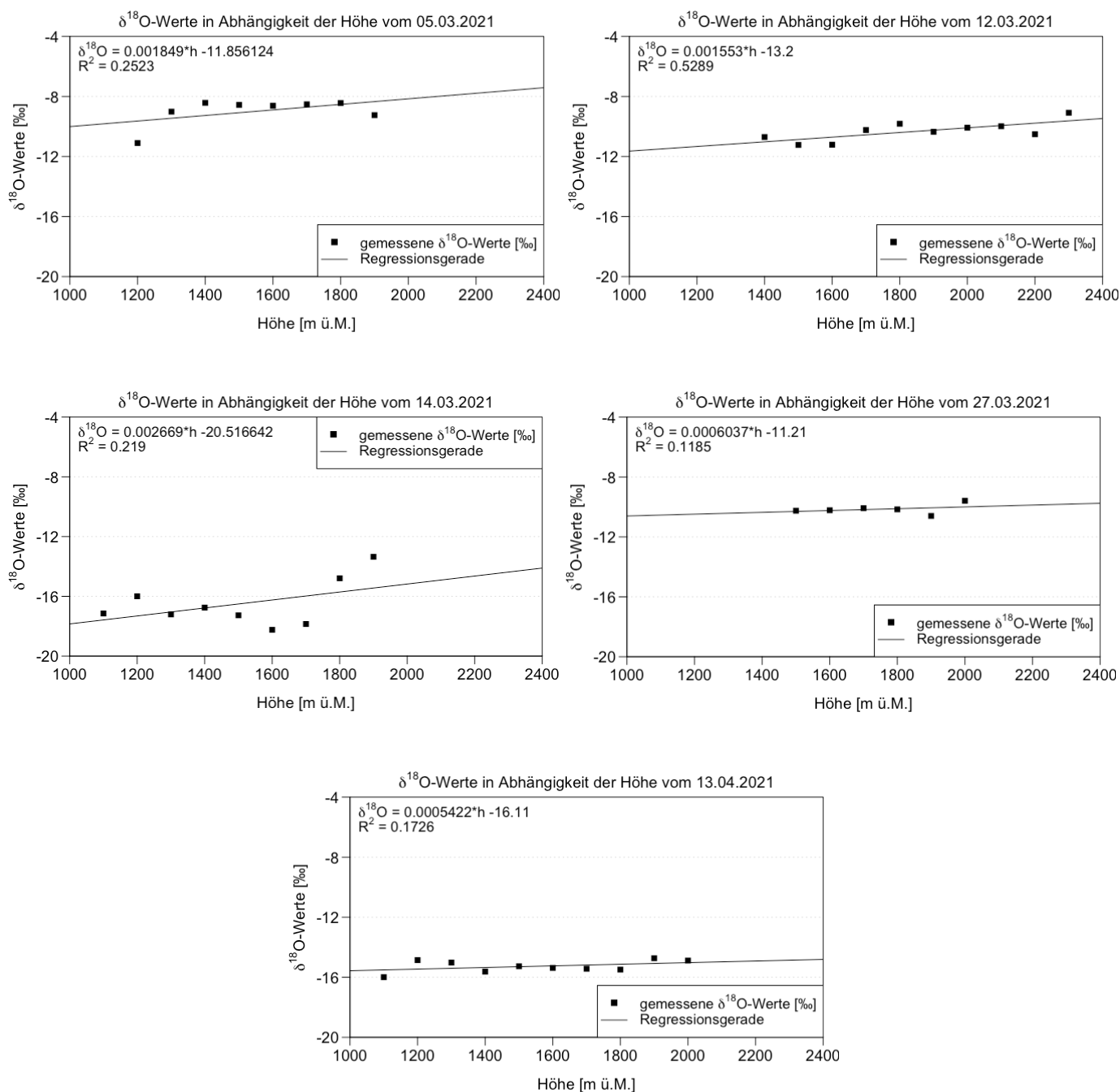


Abbildung 6: Höhenabhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte unterteilt in die unterschiedlichen Neuschneeereignisse

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Höhengradienten der fünf Neuschneeereignisse liegen zwischen $+0.054\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}/100\text{ m}$ und $+0.267\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}/100\text{ m}$. Obwohl die Daten der einzelnen Schneeereignisse eine kleine Streuung aufweisen, zeigt nur das Neuschneeereignis vom 12.03.2021 eine statistisch signifikante Höhenabhängigkeit ($p \leq 0.1$). Der höhenabhängige Isotopengradient für den 12.02.2021 lautet $+0.155\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}/100\text{ m}$. Auffallend ist, dass alle Isotopengradienten positiv ausfallen, was als inverser Isotopengradient zu verstehen ist.

Tabelle 3: Statistische Grössen für die Höhenabhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte

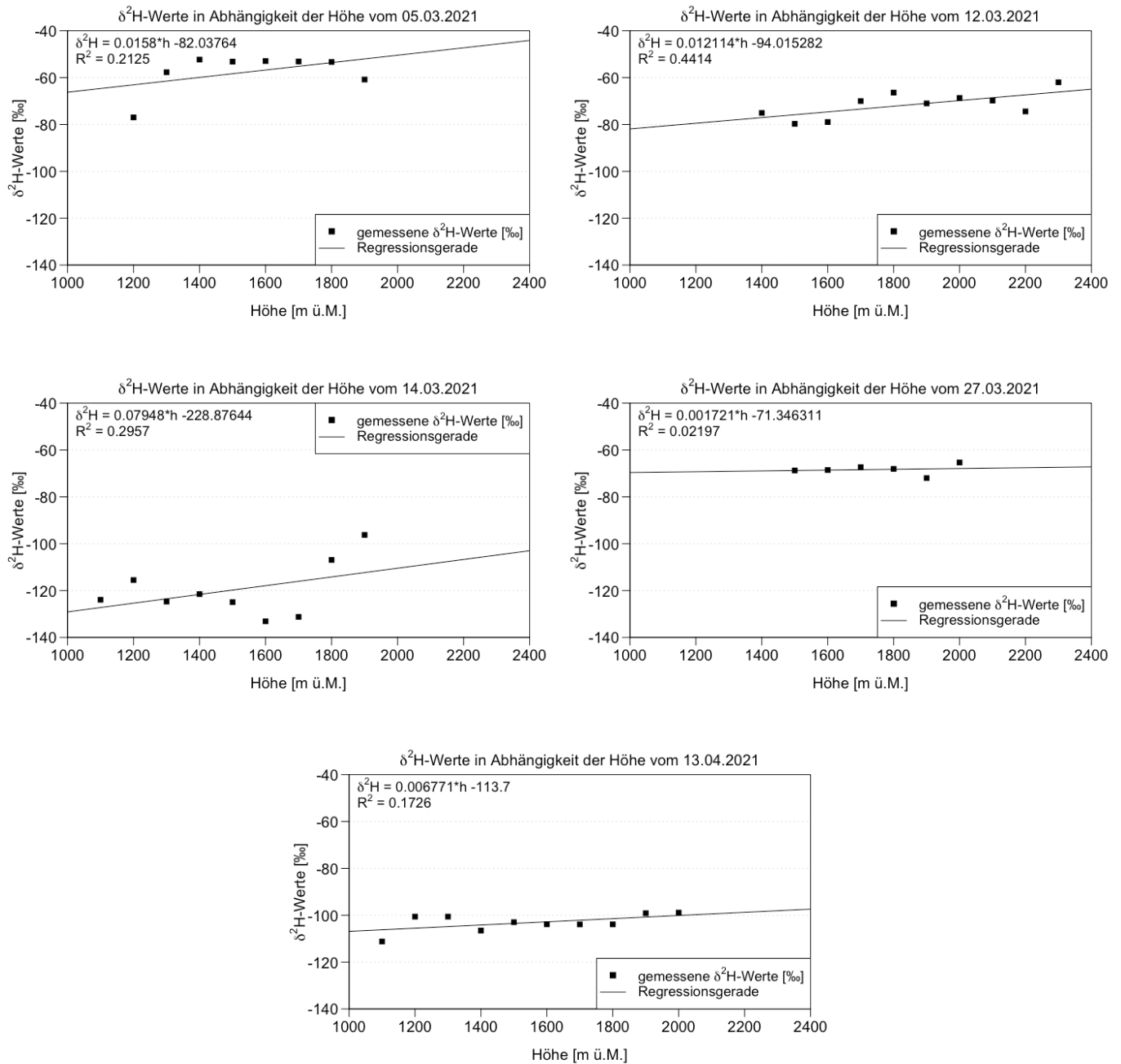
$\delta^{18}\text{O}$	05.03.21	12.03.21	14.03.21	27.03.21	13.04.21
β_0	-11.856124	-13.2	-20.516642	-11.21	-16.11
β_1	0.001849	0.001553	0.002669	0.0006037	0.0005422
R^2	0.2523	0.5289	0.219	0.1185	0.1726
p-Wert	0.2046	0.01716	0.204	0.5041	0.2325

3.2.2 Höhenabhängiger $\delta^2\text{H}$ -Gradient

Bei den $\delta^2\text{H}$ -Werten zeigen zwei der fünf Neuschneeereignisse eine statistisch signifikant Höhenabhängigkeit. Die $\delta^2\text{H}$ -gradienten der 5 Neuschneeereignisse liegen zwischen $+0.172\text{‰}$ $\delta^2\text{H}/100\text{ m}$ und $+1.865\text{‰}$ $\delta^2\text{H}/100\text{ m}$. Die der beiden statistisch signifikanten Ereignisse (vom 12.03.2021 und 13.04.2021) liegen bei $+1.211\text{‰}$ $\delta^2\text{H}/100\text{ m}$ respektive $+0.677\text{‰}$ $\delta^2\text{H}/100\text{ m}$.

Tabelle 4: Statistische Grössen für die Höhenabhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte

$\delta^2\text{H}$	05.03.21	12.03.21	14.03.21	27.03.2021	13.04.2021
β_0	-82.03764	-94.015282	-147.76779	-71.346311	-113.7
β_1	0.01580	0.012114	0.01865	0.001721	0.006771
R^2	0.2125	0.4414	0.1866	0.02197	0.3018
p-Wert	0.2504	0.03614	0.2456	0.7793	0.09997

Abbildung 7: Höhenabhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte unterteilt in die unterschiedlichen Neuschneeereignisse

3.3 Temperaturabhängige Isotopengradienten

Bei der Temperatur handelt es sich um eine in Kapitel 2.3 beschriebenen Methode berechnete Temperatur und nicht um eine gemessene Temperatur. Weil bei der Berechnung der Temperatur mit Hilfe eines Temperaturgradient von $-0.53\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$ bestimmt wird, ist die Höhe [m ü. M.] indirekt in der Temperatur enthalten. Deshalb kann diese Analyse nur unter Berücksichtigung der Resultate aus Kapitel 0 gemacht werden.

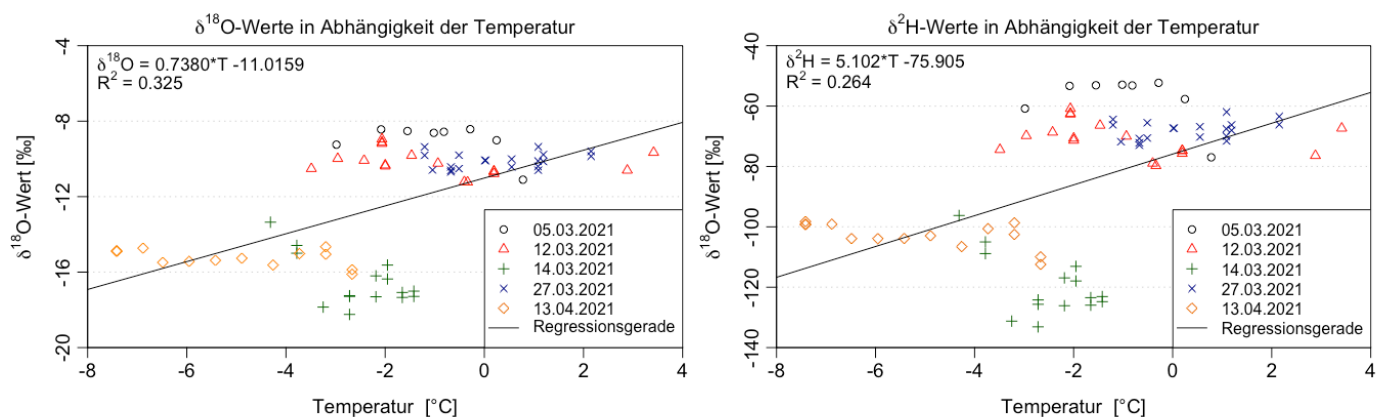


Abbildung 8: Alle $\delta^{18}\text{O}$ -Werte [‰] (links) und alle $\delta^2\text{H}$ -Werte [‰] (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur [°C]

In der Abbildung 8 ist die berechnete Temperatur gegenüber den gemessenen δ -Werte aufgetragen. Die einzelnen Neuschneeereignisse sind unterschiedlich eingefärbt. Die Geradengleichung der linearen Regression für alle $\delta^{18}\text{O}$ -Werte lautet $\delta^{18}\text{O} = 0.738 \cdot T - 11.0159$, diejenige für alle $\delta^2\text{H}$ -Werte ist $\delta^2\text{H} = 5.102 \cdot T - 75.905$, wobei T für die Temperatur in °C steht. Dementsprechend lauten die temperaturabhängigen Isotopengradienten $+0.738\text{ }‰\delta^{18}\text{O}/^{\circ}\text{C}$ und $+5.102\text{ }‰\delta^2\text{H}/^{\circ}\text{C}$. Wenn die einzelnen Schneeereignisse einzeln untersucht werden (Tabelle 5 und Tabelle 6) sind mit Ausnahme vom 27.03.2021 alle temperaturabhängigen Isotopengradienten negativ. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Gradienten liegen zwischen $-0.8932\text{ }‰/^{\circ}\text{C}$ und $+0.09764\text{ }‰/^{\circ}\text{C}$. Allerdings zeigen die δ -Werte nur in zwei Schneeereignissen (14.03.2021 und 13.04.2021) eine statistisch signifikante Temperaturabhängigkeit.

Tabelle 5: Statistische Grössen für die Temperaturabhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte

$\delta^{18}\text{O}$	05.03.21	12.03.21	14.03.21	27.03.2021	13.04.2021
β_0	-9.3210	-10.28785	-18.7651	-10.13924	-15.82419
β_1	-0.3433	-0.09631	-0.8932	0.09764	-0.11515
R^2	0.2208	0.07137	0.3728	0.06322	0.2333
p-Wert	0.2401	0.2999	0.01563	0.2849	0.08018

Die $\delta^2\text{H}$ -Gradienten liegen zwischen $-6.392 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ und $+1.0295 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$. Die $\delta^2\text{H}$ -Werte sind wie auch schon die $\delta^{18}\text{O}$ -Werten, nur bei zwei Neuschneeereignisse statistisch signifikant von der Temperatur abhängig. Die beiden temperaturabhängigen Isotopengradienten sind $-6.392 \text{ ‰ } \delta^2\text{H/}^\circ\text{C}$ und $-1.456 \text{ ‰ } \delta^2\text{H/}^\circ\text{C}$.

Tabelle 6: Statistische Grössen für die Temperaturabhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte

$\delta^2\text{H}$	05.03.21	12.03.21	14.03.21	27.03.2021	13.04.2021
β_0	-60.324	-71.794	-135.786	-68.3464	-110.3898
β_1	-2.888	-1.017	-6.392	1.0295	-1.4560
R^2	0.1801	0.1141	0.3356	0.1272	0.3807
p-Wert	0.2947	0.1849	0.02362	0.1227	0.01879

3.4 Kontrollproben

Neben den wenigen Kontrollproben am Berg wurde am 07.04.2021 während eines Neuschneeereignisses in Malans sowohl räumliche als auch zeitliche Kontrollproben entnommen. Die Resultate der räumlichen Kontrollproben befinden sich in Kapitel 3.4.1, die der zeitlichen Kontrollproben in Kapitel 3.4.2.

3.4.1 Räumliche Kontrollproben

Die Differenz der räumlichen Kontrollproben zu den regulären ist, wie in der Tabelle 7 ersichtlich, vernachlässigbar klein. Eine Ausnahme ist die Probe MR 3_4_1 zu MR 3_4_2, wo sowohl beim $\delta^{18}\text{O}$, als auch beim $\delta^2\text{H}$ die maximale Differenz beobachtet werden kann.

Tabelle 7: Abweichungen der räumlichen Kontrollproben von der Referenzprobe

	$\Delta\delta^{18}\text{O} \text{ [‰]}$	$\Delta\delta^2\text{H} \text{ [‰]}$
Minimum	-0.737	-5.07
Erstes Quartil	-0.264	-1.867
Median	0.0192	0.3625
Mittelwert	0.027	0.414
Drittes Quartil	0.232	1.685
Maximum	1.56	12.585
Standardabweichung	0.517	3.956

Neben den am Vilan gesammelten Kontrollproben sind am 07.04.2021 in Malans weitere Proben gesammelt worden, mit welchen die räumliche Variation auf verschiedenen Skalen besser untersucht werden kann.

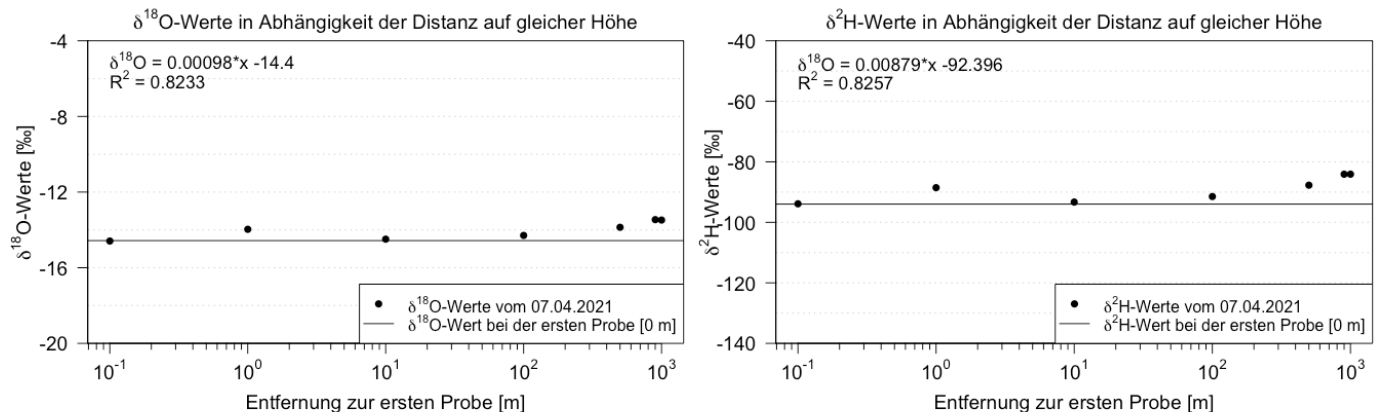


Abbildung 9: Räumliche Variation der δ -Werte auf verschiedenen Skalen

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte innerhalb eines Kilometers liegen alle zwischen -14.59 ‰ und -13.46 ‰. Diejenigen der ^2H -Isotope liegen zwischen -93.98 ‰ und -84.09 ‰. Die Gleichungen der Regressionsgeraden lauten $\delta^{18}\text{O} = 9.866 \cdot 10^{-4} \cdot s - 14.40$ und $\delta^2\text{H} = 8.79 \cdot 10^{-3} \cdot s - 92.396$. Die Variable (s) entspricht der Distanz [m] zwischen der Probe 0 und Probe x . Die Steigung ist in beiden Fällen < 0.01 .

3.4.2 Zeitliche Kontrollproben

Neben den räumlichen Kontrollproben werden auch zeitliche Kontrollproben gesammelt. Wie in der Abbildung 10 ersichtlich hat die Zeit einen Einfluss auf die δ -Werte, denn die δ -Werte werden im Laufe der Zeit grösser. So zeigen zeitlichen Kontrollproben eine durchschnittliche $\delta^2\text{H}$ -Anreicherung von $+1.88$ ‰/h (beim $\delta^{18}\text{O}$ sind es $+0.25$ ‰/h). Das heisst, der δ -Wert der obersten Schneeschiicht steigt kontinuierlich an.

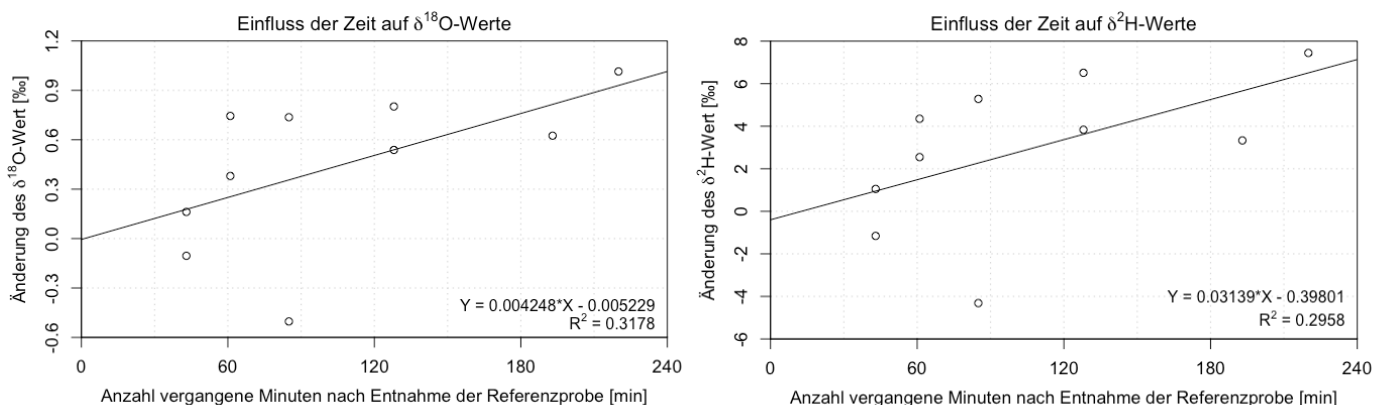


Abbildung 10: Verlauf der δ -Werte der zeitlichen Kontrollproben am Vilan

Das gleiche Phänomen zeigt sich auch in den Neuschneeproben vom 07.04.2021 in Malans. So steigen die $\delta^2\text{H}$ -Werte mit zunehmender Dauer des Schneeereignisses (Abbildung 11). Jedoch nehmen die $\delta^2\text{H}$ -Werte nach Ende des Schneeereignisses wieder ab.

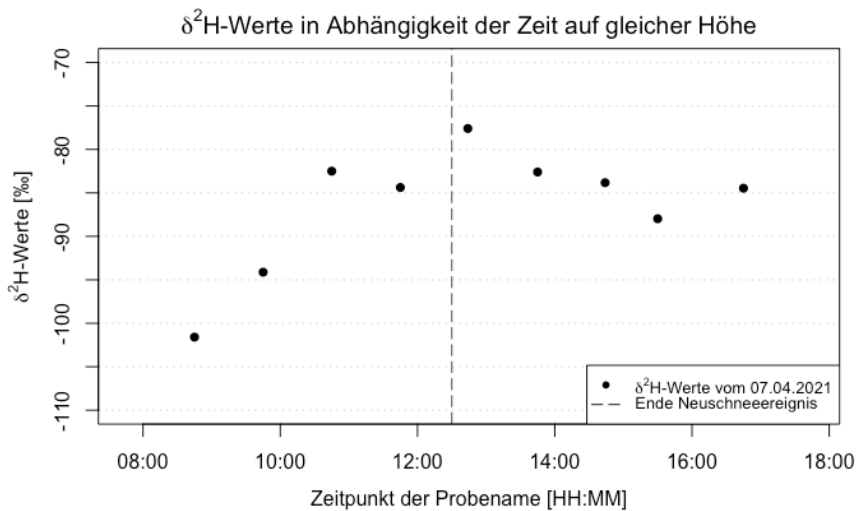


Abbildung 11: Zeitliche Abhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte in Malans

4 Diskussion

4.1 $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ -Beziehung

Die LMWL für die am Vilan gesammelten Proben lautet: $\delta^2\text{H} = 7.62 \cdot \delta^{18}\text{O} + 8.93$. Die LMWL-Gleichung weicht somit leicht von der GMWL ab, was auf Fraktionierungsprozesse unter Gleichgewichtsbedingungen in einem bestimmten Temperatur- und/oder Bereich der Isotopenzusammensetzung hinweisen kann (Putman et al. 2019). Alternativ können LMWL-Steigungen $\neq 8$ auf eine kinetische Fraktionierung deuten (Putman et al. 2019). Um dies zu untersuchen wird der Deuterium-Exzess berechnet. Die berechneten D-Werte befinden sich zwischen 8.43 ‰ und 20.72 ‰, wobei der Mittelwert bei 12.92 ‰ und der Median bei 13.59 ‰ liegt. Die D-Werte sind grösser als die der GMWL. Die grosse Spannweite der D-Werte ist ein Indiz für eine unterschiedliche Herkunft des Niederschlags (vgl. Kapitel 1.3). Doch gemäss Schotterer et al. (2010) können kinetische Prozesse in den Wolken und Verdunstungseffekte während des Falles die D-Werte verändern und damit die Information der Herkunft verfälschen. Vor allem bei Regen in kleinen Mengen kommt dies vor und sollte an einer flacheren Steigung in der $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ -Beziehung erkennbar sein (Schotterer et al. 2010). Die Steigung der LMWL beträgt am Vilan 7.62 und ist damit kleiner als die Steigung der GMWL. Dies ist ein Anzeiger dafür, dass die ursprüngliche Isotopenzusammensetzung der Schneeflocke schon während des Falles verändert wurde. Eine weitere Erklärung für die höheren D-Werte bieten Jouzel & Merlivat (1984). Jouzel & Merlivat (1984) postulieren, dass es im Falle einer übersättigten Luftmasse bezogen zur Eisoberfläche, zu einer Ablagerung von unterkühlten Flüssigkeitströpfchen kommt wodurch die Eiskristalle wachsen. Dadurch erhält der Wasserdampf einen höheren D-Wert, der auch im später folgenden Niederschlag erkennbar ist (Jouzel & Merlivat 1984). Jedoch trifft dies nur bei «mixed-phase clouds» zu (Jouzel & Merlivat 1984), was sich in den gemessenen Schneeereignissen nicht prüfen lässt. Die Abweichung der LMWL von der GMWL lässt sich somit durch kinetische Fraktionierung sowohl vor als auch nach der Niederschlagsbildung erklären.

4.2 Positive höhenabhängige Isotopengradienten

Der Höhengradient von ^2H im gleichen Einzugsgebiet, jedoch auf der Nordseite, betrug im Jahre 2010 – 2.6 ‰ $\delta^2\text{H}/100\text{ m}$ (Dietermann & Weiler 2013). Moser und Stichler (1970) stellten im Neuschnee der Alpen einen durchschnittlichen Höheneffekt von – 4 $\delta^2\text{H}/100\text{ m}$ fest. In der vorliegenden Bachelorarbeit wird in der obersten Neuschneesicht nur zwei statistisch signifikante Höheneffekte beim ^2H -Isotop (12.03.2021 und 13.04.2021), respektive einen beim ^{18}O -Isotop (12.03.2021). Die statistisch signifikanten Höheneffekte belaufen sich beim ^{18}O -Isotop auf + 0.155 ‰ $\delta^{18}\text{O}/100\text{ m}$ und beim ^2H auf + 1.211 ‰ $\delta^2\text{H}/100\text{ m}$ beziehungsweise + 0.677 ‰ $\delta^2\text{H}/100\text{ m}$. Diese Ergebnisse widerlegen die in Kapitel 1.4.1 formulierte Hypothese. In den anderen Schneeereignisse wurde kein statistisch signifikanter Höheneffekt beobachtet, jedoch fallen alle Höhengradienten positiv aus. Mögliche Gründe werden in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

4.2.1 Lee Effekt

Eine mögliche Ursache für die positiven Höhengradienten wäre der Lee-Effekt. Dieser findet im Schatten eines topografischen Hindernisses statt. Wenn sich kontinuierlich Niederschlag beim Überqueren eines topografischen Hindernisses bildet, dann bleibt der Rayleigh Destillationsprozess aktiv, was zu einer inversen Beziehung zwischen Höhe und δ -Werte führt (Moran et al. 2007). Dies bedingt jedoch, dass sich die Luftmasse von Westen nach Osten bewegt. Dementsprechend sollten die Bodenmessstationen RAG und SRS einen (Nord-)Westwind aufzeigen. Wie in der (Tabelle 8) ersichtlich, trifft dies in vier von fünf Fällen auch zu. Darum ist der Lee-Effekt eine plausible Erklärung für die erhaltenen positiven Höhengradienten. Doch auch im Neuschneeereignis vom 27.03.2021, an welchem keine klare Westwindlage herrschte, ist ein positiver Höhengradient (+ 0.06 ‰ $\delta^{18}\text{O}/100\text{ m}$) zu beobachten. Die Bodenmessstation SRS hat am Vortag (26.03.2021) eine mittlere Windrichtung von 180° resp. am Sammeltag (27.03.2021) von 72° gemessen. Jedoch hat die im Westen gelegene Station RAG eine mittlere Windrichtung von 138° und 291° gemessen. Durch die unterschiedlichen Windrichtungen vom 27.03.2021 (72° in SRS und 291° in RAG) ist es wahrscheinlich, dass es in der Höhe zu Turbulenzen gekommen ist. Durch die Turbulenzen kann der Neuschnee in unterschiedliche Höhenlage umgelagert werden, was auch zu einem positiven Höhengradienten führen kann.

4.2.2 Zeiteffekt

Die zeitlichen Kontrollproben zeigen am Vilan eine durchschnittliche $\delta^2\text{H}$ -Anreicherung von + 1.88 ‰/h (beim $\delta^{18}\text{O}$ sind es + 0.25 ‰/h). Die oberste Schneesicht reichert sich somit im Laufe der Zeit mit schweren Isotopen an. Der beobachtete Zeiteffekt lässt sich durch die Sublimation erklären, diese bevorzugt die leichteren Isotope, wodurch der relative Anteil an leichten Isotopen in der obersten Schneesicht abnimmt (Lechler & Niemi 2012; Moser & Stichler 1974). In Anbetracht, dass der Aufstieg zwischen 2-3 Stunden betragen hat, ändert der Zeiteffekt die totale Isotopenzusammensetzung der obersten Schneesicht um + 0.75 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ respektive um + 5.64 ‰ $\delta^2\text{H}$. Diese Postakkumulation-Fraktionierung hat einen grossen Einfluss auf die Regressionskoeffizienten und damit auch auf den Höheneffekt. Unter Berücksichtigung des Zeiteffekts würden die Höhengradienten eine flachere Steigung aufweisen.

Tabelle 8: Verwendete Wetterdaten, um Steigungen zu erklären

Datum	Proben gesammelt	Ort	Wetterstation	Lufttemp. daily mean [°C]	Niederschlagsmenge [mm]	Windrichtung [°]	Windrichtung	Windschw. [m/s]	Tagesmaximum Böen [m/s]	Sonneneinstrahlung; daily mean [W/m²]	Sunshine duration; daily total [min]	Sunshine duration; daily total [h]
04.03.21	nein	Vilan	RAG	8.4	1.3	287	W	3.3	14.4	118	161	2.7
04.03.21	nein	Vilan	SRS	4.8	0.5	307	NW	1.4	8.4			
05.03.21	ja	Vilan	RAG	4.7	4	315	NW	3.1	15.1	36	0	0
05.03.21	ja	Vilan	SRS	3.2	2.3	318	NW	1.9	9.3			
11.03.21	nein	Vilan	RAG	10.5	8	126	SE	5.7	15.9	130	173	2.9
11.03.21	nein	Vilan	SRS	6.7	9.3	315	NW	1.4	10.7			
12.03.21	ja	Vilan	RAG	7.4	0.8	273	W	3.7	12	176	402	6.7
12.03.21	ja	Vilan	SRS	4.5	0.3	279	W	1.6	9.2			
13.03.21	nein	Vilan	RAG	7.5	2.4	219	SW	5.2	16.3	186	459	7.7
13.03.21	nein	Vilan	SRS	5.3	1.4	302	NW	1.8	11.3			
14.03.21	ja	Vilan	RAG	3.6	11	301	NW	5	18.5	116	160	2.7
14.03.21	ja	Vilan	SRS	2	6.6	281	W	3	15.9			
26.03.21	nein	Vilan	RAG	11.5	0	138	SE	3.9	12	216	511	8.5
26.03.21	nein	Vilan	SRS	6.5	0	180	S	1.1	7.8			
27.03.21	ja	Vilan	RAG	8.1	1.2	291	W	3.5	14.4	73	0	0
27.03.21	ja	Vilan	SRS	4.6	3	72	O	1.2	5			
06.04.21	nein	Malans	RAG	0.3	0.4	307	NW	3.7	14.7	196	318	5.3
06.04.21	nein	Malans	SRS	-0.2	0.2	287	W	3.2	11			
07.07.21	ja	Malans	RAG	0	3.8	302	NW	3.2	12.3	122	33	0.6
07.07.21	ja	Malans	SRS	-0.8	2.7	277	W	3.2	11.4			
12.04.21	nein	Vilan	RAG	3.6	8.5	297	NW	6.5	17.9	57	0	0
12.04.21	nein	Vilan	SRS	2.8	4.4	311	NW	3.1	11.5			
13.04.21	ja	Vilan	RAG	3	0.4	312	NW	4.2	10.9	191	280	4.7
13.04.21	ja	Vilan	SRS	2	0	289	W	2.6	11.2			

4.2.3 Feuchtigkeitsherkunft

Der recycelte Wasserdampf aus der Region kann ebenfalls für einen inversen Höheneffekt auf der Leeseite verantwortlich sein (Jiao et al 2019). Sollten die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit der Höhe grösser werden, während der D-Exzess mit der Höhe abnimmt, ist es wahrscheinlich, dass es sich beim Niederschlag um recycelte Feuchtigkeit handelt (Jiao et al. 2019). Um zu sehen, ob der recycelte Wasserdampf auch am Vilan für den inversen Höheneffekt verantwortlich ist, wird der Verlauf des D-Exzess mit dem Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ -Werten verglichen und auf das oben genannte Kriterium überprüft (Abbildung 12: Vergleich D-Exzess und $\delta^{18}\text{O}$ -Wert mit der Höhe). Weil das Neuschneeereignis vom 12.03.2021 sowohl im $\delta^{18}\text{O}$ - als auch im D-Exzess statistisch signifikant höhenabhängig ist, wird dieses Ereignis auf recycelte Feuchtigkeit geprüft. Die Gradienten über das gesamte Schneeereignis betragen beim $\delta^{18}\text{O}$ -Wert $+0.155\text{‰}/100\text{ m}$ und beim D-Exzess $-0.0282\text{‰}/100\text{ m}$, was für recycelter Niederschlag spräche und den inversen Höheneffekt erklären könnte. Doch im Detail betrachtet, verlaufen die beiden Kurven zwischen 1400 m ü. M. bis 2000 m ü. M. parallel, was für normale Niederschlagsbedingungen spricht (Jiao et al. 2019). Erst ab 2000 m ü. M. sinkt der D-Exzess deutlich, während die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte weiter steigt. Die recycelte Feuchtigkeit ist erst ab einer Höhenlage von 2000 m ü. M. zu beobachten. Diese Beobachtung machten auch Jiao et al (2019), weshalb die recycelte Feuchtigkeit der inverse Höheneffekt miterklärt. Jedoch sind nur die beiden Kurvenverläufe vom 12.03.2021 miteinander vergleichbar, weshalb die Feuchtigkeitsherkunft die anderen inversen Isotopengradienten nicht erklären kann.

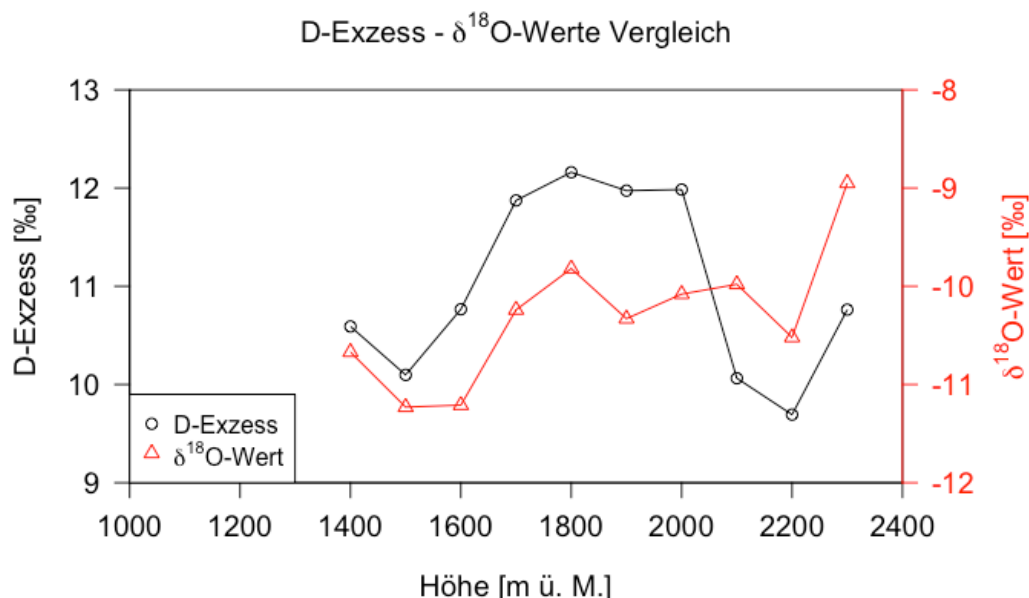


Abbildung 12: Vergleich D-Exzess und $\delta^{18}\text{O}$ -Wert mit der Höhe vom Schneeereignis 12.03.2021

4.2.4 Mengeneffekt

Niederschlagswasser aus grossen Niederschlagsereignissen ist gegenüber Niederschlagswasser aus kleinen Ereignissen grundsätzlich an schweren Isotopen verarmt (Dansgaard 1964). Dies ist auf 2 Effekte zurückzuführen. Kleinere Niederschlagsereignisse haben unterhalb der Wolkenbasis eine geringere Luftfeuchte, was zu einer höheren Evaporationsrate und einer Anreicherung mit schweren Isotopen führt (Dietermann 2010). Bei grösseren Niederschlagsereignissen steigt die Luftfeuchte und es findet eine geringere Verdunstung statt, weshalb eine Anreicherung mit schweren Isotopen reduziert wird (Ingraham 1998 nach Dietermann 2010). Der zweite Effekt bei der Kondensation durch den Rayleigh-Prozess verursacht (Dietermann 2010).

Die Wassermoleküle mit den schweren Isotopen ^{18}O und ^2H kondensieren und regnen schneller aus als die leichten Wassermoleküle, wodurch es zu einer Verarmung an schweren Wassermoleküle mit zunehmender Niederschlagsmenge kommt (Dietermann 2010). Sollte nun die Niederschlagsmenge entlang der Bergflanke räumliche Unterschiede aufweisen, könnte dies ein Höheneffekt unkenntlich machen respektive einen positiven Gradienten verursachen. Dies wäre der Fall, wenn mit zunehmender Höhe die Niederschlagsmenge abnehmen würde. Mit den vorhandenen Daten kann dies aber nicht bewiesen werden.

4.3 Variierende Höhengradienten

Die Steigungen der höhenabhängigen Isotopengradienten der einzelnen Schneeereignisse zeigen eine grosse Variabilität. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Gradienten reichen von $+0.054\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}/100\text{ m}$ bis $+0.267\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}/100\text{ m}$, die $\delta^2\text{H}$ von $+0.172\text{‰}$ $\delta^2\text{H}/100\text{ m}$ bis $+1.865\text{‰}$ $\delta^2\text{H}/100\text{ m}$. Die Steigungen unterscheiden sich im $\delta^2\text{H}$ -Wert fast um den Faktor 10. Um die erhaltenen Steigungen besser erklären zu können, wurden die in Tabelle 8 ersichtlichen Wetterdaten der Bodenstationen SRS und RAG miteinbezogen und gemäss Kapitel 2.3 analysiert. Die erhaltenen statistischen Grössen (Tabelle 9) zeigen, dass vor allem die Niederschlagsmenge [mm/48 h], die Dauer des Neuschneeereignisses [d] und die durchschnittliche Windrichtung [°] der vergangenen 48 h ein hohes Bestimmtheitsmass (R^2) aufweisen.

Tabelle 9: Mögliche Einflüsse auf die höhenabhängigen Isotopengradienten

Einflussfaktor	Tag im Jahr	Durchschnittstemperatur 48h [°C]	Niederschlagsmenge [mm/48 h]	Dauer des Neuschneeereignis [d]
R^2	0.5758	0.009292	0.3684	0.706
p-Wert	0.01094	0.7911	0.06278	0.002339
Einflussfaktor	Ø Windrichtung 48h [°]	Windgeschwindigkeit [Ø in 48h]	Ø Sonneneinstrahlung [W/m ² in 48 h]	48h Sonnenscheindauer [min]
R^2	0.2516	0.004799	$3.658 \cdot 10^{-9}$	0.08362
p-Wert	0.1397	0.8492	0.999999	0.4177

Wie in der Tabelle 9 erkennbar, korreliert die Niederschlagsmenge stark mit der Steigung der höhenabhängigen Isotopengradienten und ist zudem auch statistisch signifikant ($p\text{-Wert} \leq 0.1$). Der Grund, weshalb die Niederschlagsmenge die Steigung beeinflusst, ist mit vorhandener Literatur nicht abschliessend erklärbar. Doch die Feuchtigkeitsherkunft (Jiao et al. 2019) und der Mengeneffekt könnte eine mögliche Erklärung liefern. Jedoch ist der Einfluss der Niederschlagsmenge ohne lokal gemessene Niederschlagsmengen nicht überprüfbar.

4.4 Negative temperaturabhängige Isotopengradienten

Der Zusammenhang zwischen berechneter Temperatur und δ -Werten (Tabelle 5 und Tabelle 6) ist nicht viel stärker als der Zusammenhang zwischen Höhe und δ -Werten (Tabelle 3 und Tabelle 4). Je nach Wahl der unabhängigen Variablen (Höhe oder Temperatur) unterscheiden sich die statistisch signifikanten Schneeereignisse. So weisen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte vom Neuschneeereignis 12.03.2021 eine statistisch signifikante Höhenabhängigkeit, während die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Schneeereignisse vom 14.03.2021 und 13.04.2021 eine signifikante Temperaturabhängigkeit zeigen. Wenn alle δ -Werte gegenüber der berechneten Temperatur aufgetragen werden, ergibt die lineare Regressionsanalyse einen positiven Gradienten ($+ 0.738 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}/^\circ\text{C}$ und $+ 5.102 \text{ ‰ } \delta^2\text{H}/^\circ\text{C}$). Jedoch weisen die statistisch signifikanten temperaturabhängigen Isotopengradienten negative Gradienten auf. So weist das Neuschneeereignis vom 14.03.2021 eine Steigung von $- 0.8932 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}/^\circ\text{C}$ respektive von $- 6.392 \text{ ‰ } \delta^2\text{H}/^\circ\text{C}$. Das Ereignis vom 13.04.2021 weist einen Gradienten von $- 0.115 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}/^\circ\text{C}$ und $- 1.456 \text{ ‰ } \delta^2\text{H}/^\circ\text{C}$ auf. Dies bedeutet, dass eine zunehmende Fraktionierung bei höheren Temperaturen stattgefunden hat. Doch nach der Literatur sollte der Fraktionierungsfaktor mit steigender Temperatur abnehmen (Akers et al. 2017, Beria et al. 2018). Einen möglichen Grund für die Unstimmigkeit wäre die berechnete Temperatur. So sollte die Temperatur, bei der die Kondensation stattfindet, das resultierende Isotopenverhältnis bestimmen (Beria et al. 2018; Galewsky et al. 2016). Da es während der Probenahme meist leicht schneite, wurde angenommen, dass die vorherrschende Temperatur mit der Kondensationstemperatur übereinstimmte. Falls sich jedoch die Kondensationstemperatur stark von der vorgeherrschten berechneten Temperatur unterscheidet, wird ein möglicher Zusammenhang zwischen berechneter Temperatur und δ -Wert unkenntlich. Weiter muss beachtet werden, dass die berechnete Temperatur mit einem höhenabhängigen Temperaturgradienten berechnet wurde. Darum müssen die berechneten Temperaturen nicht mit den vorgeherrschten Temperaturen bei der Probenentnahme übereinstimmen und ist als mögliche Fehlerquelle zu identifizieren. Die Temperatur ist somit höhenabhängig und stimmt nicht zwingend mit der Kondensationstemperatur überein. Deshalb kann keine Aussage über die alleinige Temperaturabhängigkeit der δ -Werte gemacht werden.

4.5 Fehlerquellen

4.5.1 Probenentnahme

Um möglichst frischen Neuschnee zu analysieren, ist in dieser Arbeit nur der oberste Zentimeter beprobt worden. Doch genau diese oberste Schneesicht ist besonders anfällig auf Postakkumulation-Fraktionierungsprozesse (Stichler und Moser 1974). Eine Veränderung der Isotopenverhältnisse in der Zeitspanne zwischen Schneefall und Probenahme kann nicht ausgeschlossen werden. Jedoch hat es bei der Probenahme häufig geschneit, weshalb der oberste Zentimeter immer Neuschnee war und die Zeitspanne zwischen Schneefall und Probenahme sehr kurz war. Damit wird der Einfluss von Postakkumulation-Fraktionierungsprozesse reduziert. Allerdings kann Schnee über weite Distanzen transportiert werden und im Windschatten abgelagert werden. Das Untersuchungsgebiet befindet sich durch die vorherrschenden Westwindlagen auf der Leeseite, wo transportierter Schnee abgelagert werden kann. Dementsprechend kann ein Teil des fallenden Schnees aus einer anderen Höhenlage stammen. In diesem Fall spiegeln die Schneeproben nicht das Isotopenverhältnis des Orts der Probenahme dar, sondern dasjenige eines anderen Standorts. Dadurch kann der Höheneffekt verfälscht werden. Weil es im Untersuchungsgebiet insbesondere über 1700 m ü. M., oft stark windete, ist der Effekt der Schneeeverlagerung wahrscheinlich.

4.5.2 Lagerung der Proben, δ -Messung und statistische Analyse

Wie Lange (2016) erklärt, muss bis zur Laboranalyse ein kompletter Verdunstungsschutz gewährleistet sein. Mit der Verwendung von Injektionsfläschchen ist der Verdunstungsschutz gewährleistet. Jedoch ist ein kompletter Verdunstungsschutz zwischen Probenahme und Abfüllen der Proben nicht garantiert. Durch Löcher oder unvollständigem Verschliessen der Plastikbeutel wäre eine Fraktionierung durch Verdunstung oder Sublimation möglich. Fehlender Verdunstungsschutz wäre durch einzelne Ausreisser im δ -Wert erkennbar. Der δ -Wert dieser Probe wäre deutlich grösser als derjenige der Kontrollprobe oder benachbarten Probenahmestellen. Die Probe MR 3_4_1 ist einen solchen Ausreisser (Tabelle 10) und wird im Kapitel 4.5.3 genauer erläutert. Weitere Ausreisser wurden nicht beobachtet, was aber einen systematischen Fehler bei allen Proben nicht ausschliesst.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle ist ein Instrumentendrift. Dazu wird DI Messungen, die in regelmässigen Abständen bei der δ -Messung analysiert werden, genauer untersucht (Abbildung 13). Diese sollte im Verlauf der δ -Messung die gleichen δ -Werte aufweisen. Die Untersuchung der δ -Werte der DI-Lösungen zeigt eine Streuung der δ -Werte innerhalb derselben Probe. So lagen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der gleichen DI-Lösung zwischen -11.202‰ und -11.010‰ . Der Standardfehler liegt für die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit 0.0403 etwas höher als der vom Gerätehersteller (< 0.04) angegeben. Aus der Regressionsanalyse ergibt sich ein leichter Instrumentendrift (-0.002209 von Probe zu Probe). Dieser ist aber vernachlässigbar klein, weshalb er bei der Analyse der δ -Werte nicht weiter berücksichtigt wurde.

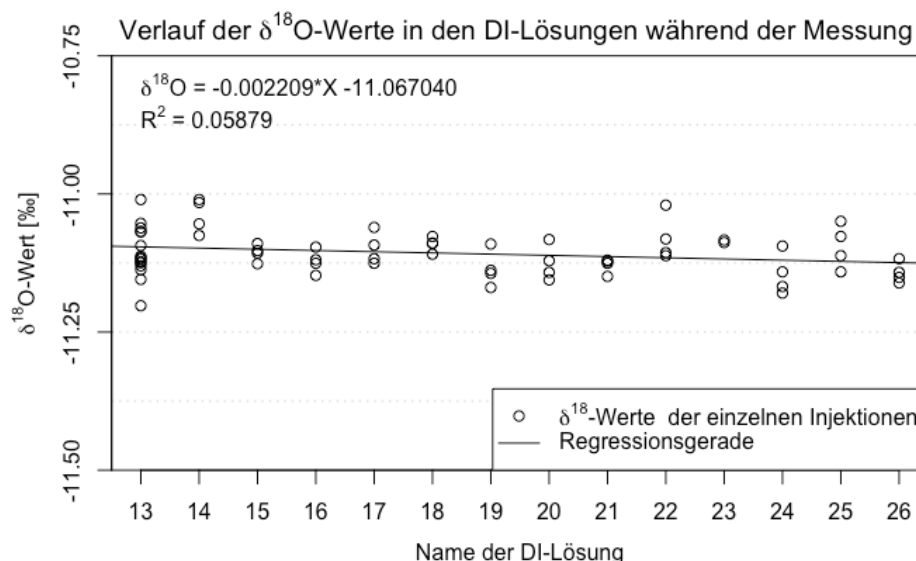


Abbildung 13: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der DI-Lösungen im Verlauf der δ -Wert Messung

Die Stichprobengrösse kann eine weitere Fehlerquelle darstellen. Die Stichprobengrösse der einzelnen Schneeereignisse ist unterschiedlich. So konnte am 27.03.2021 nur auf 6 Höhenlagen Neuschnee gesammelt werden, währenddessen es beim Ereignis vom 12.03.2021 deren 10 waren. Die unterschiedliche Stichprobengrösse sind durch die unterschiedlichen Schneefallgrenzen und Lawinensituationen zu erklären. Eine kleine Stichprobengrösse beeinträchtigt bei einer Regressionsanalyse die Verlässlichkeit der daraus folgenden Schlussfolgerung entscheidend (Jann 2019). Wie aber in der Abbildung 6 und Abbildung 7 ersichtlich sind keine Ausreisser in den δ -Werten der Neuschneeproben zu erkennen, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Stichprobengrösse keinen signifikanten Einfluss auf die einfache lineare Regression hatte.

4.5.3 Kleinräumliche Variationen

Die in Malans gesammelten Proben zeigen eine leichte Zunahme im δ -Wert mit zunehmender Distanz zur ersten Probe. Jedoch sind die Variationen in den δ -Werten sehr klein. Die Spannweite der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegt bei 1.13 ‰, diejenige der $\delta^2\text{H}$ -Werte bei 9.89 ‰. Die leichte Zunahme der δ -Werte lässt sich mit dem Zeiteffekt erklären.

Die am Vilan gesammelten räumlichen Kontrollproben zeigen nicht wie vermutet die gleichen δ -Werte wie die regulären Proben, sondern unterscheiden sich sowohl in den $\delta^{18}\text{O}$ -, als auch in den $\delta^2\text{H}$ -Werten (vgl. Tabelle 7). Es ist kein systematischer Zusammenhang zwischen der Lage (links/rechts) der Kontrollprobe gegenüber der regulären Probe und der Abweichung der δ -Werte zu beobachten. Die kleinräumlichen Variationen lassen sich durch den Standardfehler des CRDS und lokale Fraktionierungsprozesse erklären. Jedoch weist die Probe MR 3_4_1 eine besonders grosse Differenz zur Kontrollprobe MR 3_4_2 auf ($\Delta\delta^{18}\text{O} = +1.56$ ‰, $\Delta\delta^2\text{H} = +12.585$ ‰). Die Probe MR 3_4_1 zeigt besonders grosse δ -Werte und wird als Ausreisser interpretiert (vgl. Kapitel 4.5.2). In der Tabelle 10 ist ein grosser Unterschied im δ -Wert zu den tieferliegenden Proben MR 3_3_1 und MR 3_3_2, resp. höherliegenden Proben MR 3_5_1 und MR 3_5_2 erkennbar. Durch einen Lagerungsfehler könnte die Evaporation eine weitere Fraktionierung verursachen und die Schneeprobe würde sich mit ^{18}O -Isotopen anreichern (siehe Kapitel 4.5.2). Die Probe MR 3_4_1 zeigt eine solche Anreicherung an schweren Isotopen, während dies die Kontrollprobe MR 3_4_2 und die Proben der benachbarten Probenahmestellen nicht zeigen. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass es bei der Probe MR 3_4_1 zu einem Lagerungsfehler gekommen ist.

Tabelle 10: Differenz der räumlichen Kontrollproben MR 3_4_1 und MR 3_4_2

Probenname	Höhe	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]
MR 3_3_1	1300	- 17.34	- 125.952
MR 3_3_2	1300	- 17.08	- 123.460
MR 3_4_1	1400	- 15.74	- 113.543
MR 3_4_2	1400	- 17.31	- 126.128
MR 3_5_1	1500	- 17.25	- 124.212
MR 3_5_2	1500	- 17.29	- 125.660

4.5.4 Wetterdaten

Die bei der Analyse genutzten Wetterdaten sind mit der Hilfe von vereinfachten Modellen auf das Untersuchungsgebiet extrapoliert worden. Zudem handelt es sich um Bodenmessstationen, die die Wetterbedingungen im Tal aufzeichnen. Die erhaltenen Werte müssen darum nicht mit den vorgeherrschten Wetterbedingungen in den höheren Lagen übereinstimmen. Die Wetterbedingungen sind wichtig um die erhaltenen δ -Werte zu interpretieren. Damit erschwert die Distanz zum Untersuchungsgebiet und lokale Einflussfaktoren bei den Wetterstationen die Erklärung der erhaltenen Steigungen mit Wetterdaten. Ein Beispiel wäre die Windrichtung. Die gemessenen Windrichtungen würden für ein Auftreten eines Lee Effekts sprechen. Allerdings

muss die gemessene Windrichtung im Tal nicht mit der Windrichtung in der Höhe übereinstimmen. Damit besteht eine gewisse Unsicherheit, ob der Lee Effekt wirklich vorhanden ist.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Weil in Neuschnee der Einfluss von Fraktionierungsprozessen wie Schmelzen, Evaporation, Sublimation, Resublimation, Wind und Schneemetamorphose deutlich kleiner ist als im Rest der Schneedecke, ist es von Vorteil Neuschnee zu untersuchen. Dadurch lässt sich ein Höheneffekt in Schnee besser quantifizieren. Deshalb wurde am Osthang des Vilans (CH) über eine Höhendifferenz von 1200 m während unterschiedlichen Neuschneereignissen im März und April 2021 Neuschneeproben gesammelt und auf ihr Isotopenverhältnis analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass sich die verschiedenen Schneereignisse deutlich in ihren Isotopenzusammensetzungen und höhenabhängigem Isotopengradienten unterscheiden. Jedoch erklären die Höhe und die damit verbundene Temperatur nur bedingt die gemessenen Isotopenverhältnisse, denn ein einziges Schneereignis zeigt im $\delta^{18}\text{O}$ -Werte eine statistisch signifikante Höhenabhängigkeit. Beim $\delta^2\text{H}$ sind es zwei Schneereignisse. Die statistisch signifikanten Neuschneereignisse zeigen einen Höhengradienten von $+ 0.155 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}/100 \text{ m}$ und $+ 1.211 \text{ ‰ } \delta^2\text{H}/100 \text{ m}$ respektive $+ 0.677 \text{ ‰ } \delta^2\text{H}/100 \text{ m}$. Weitere Faktoren, wie Wetterlage, Zeitpunkt der Probenahme, Niederschlagsmenge und Niederschlagsdauer haben zusätzlichen Einfluss auf die Isotopenzusammensetzung und können die positiven Höhengradienten erklären. So kann eine Westwindlage am Vilan einen Lee Effekt auslösen. Mit zunehmender Zeit kommt es durch Evaporation und Sublimation zu Fraktionierungsprozessen, wodurch sich die Schneeoberfläche binnen wenigen Stunden mit schweren Isotopologen anreichert. Weiter kann ein inverser Höheneffekt auftreten, wenn Wasserdampf beim Überfließen der Gipfelregion kondensiert und sich mit der lokal recycelten Luftmasse mischt. Zudem können sich lokal unterscheidende Niederschlagsmengen zu unterschiedlichen δ -Werten führen. Besonders auffällig ist, dass die Steigung des höhenabhängigen Isotopengradienten mit der Niederschlagsmenge der letzten 48 h stark korreliert. Jedoch ist der genaue Mechanismus dahinter noch unklar und bedarf weiterer Forschungsarbeit. Um die Einflüsse unterschiedlichen meteorologischer Messgrösser auf die δ -Werte in Neuschnee genauer quantifizieren zu können, sind jedoch eine grössere Stichprobengrössen und genauere Wetterdaten nötig.

Literaturverzeichnis

- Akers, P.D., Welker, J.M. & Brook, G.A. (2017): Reassessing the role of temperature in precipitation oxygen isotopes across the eastern and Central United States through weekly precipitation-day data. *Water Resources Research*, 53(9), 7644–7661. <https://doi.org/10.1002/2017WR020569>
- Beria, H., Larsen, J.R., Ceperley N.C., Michelon, A., Vennemann, T. & Schaeffli, B. (2018): Understanding snow hydrological processes through the lens of stable water isotopes. *WIREs Water*. 5, e1311. <https://doi.org/10.1002/wat2.1311>
- Bershaw, J. (2018): Controls on Deuterium Excess across Asia. *Geosciences*. 8(7): 257. 1-11 <https://doi.org/10.3390/geosciences8070257>
- Bowen, G.J. & Good, S.P. (2015): Incorporating water isoscapes in hydrological and water resource investigations. *WIREs Water*, 2(2), 107–119. <https://doi.org/10.1002/wat2.1069>
- Brown, R.M. (1970): Distribution of hydrogen isotopes in canadian waters. *Isotope Hydrology*, IAEA, Vienna, 3-22.
- Dansgaard, W. (1964): Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4), 436-468.
- Dietermann, N. (2010) Stabile Isotope im Schnee: räumliche und zeitliche Variabilität. Masterarbeit. Institut für Hydrologie. Albert-Ludwig-Universität Freiburg i. Br., Deutschland
- Dietermann, N. & Weiler, M. (2013): Spatial distribution of stable water isotopes in alpine snow cover. *Hydrology and Earth System Sciences*, 17, 2657-2668.
- Galewsky, J., Steen-Larsen, H.C., Field, R.D., Worden, J., Risi, C. & Schneider, M. (2016): Stable isotopes in atmospheric water vapor and applications to the hydrologic cycle. *Reviews of Geophysics*, 54(4), 809–865. <https://doi.org/10.1002/2015RG000512>
- Gat, J.R., Mook W.G. & Meijer, H.A.J. (2001): Volume 2 – Observed isotope effects in precipitation. In: International Atomic Energy Agency and United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (Hrsg.): *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications*. Centre for Isotope Research, Groningen
- Holtkamp, J (2008): Modellierung der Isotopenfraktionierung im Niederschlag. Diplomarbeit. Institut für Hydrologie. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br. Freiburg i. Br., Deutschland
- Jann B. (2009) Diagnostik von Regressionsschätzungen bei kleinen Stichproben (mit einem Exkurs zu logistischer Regression). In: Kriwy P., Gross C. (Hrsg.): *Klein aber fein!*. VS Verlag für Sozialwissenschaften. https://doi.org/10.1007/978-3-531-91380-3_5
- Jiao, Y., Liu, C., Gao, X., Xu, Q., Ding, Y. & Liu, Z. (2019): Impacts of moisture sources on the isotopic inverse altitude effect and amount on precipitation in the Hani Rice Terraces region of the Ailao Mountains. *Science of The Total Environment*, 687, 470-478, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.426>
- Jouzel, J., & Merlivat, L. (1984). Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Modeling of the isotopic effects during snow formation. *Journal of Geophysical Research*, 89, 11.749–11.757. <https://doi.org/10.1029/JD089iD07p11749>
- Klaus, J. & McDonnell, J.J. (2013): Hydrograph separation using stable isotopes. Review and evaluation. *Journal of Hydrology*, 505, 47–64. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.09.006>
- Kronthaler F. & Zöllner S. (2021): Linear Regression with RStudio. In: *Data Analysis with RStudio*. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-62518-7_7

- Lange, J. (2016): Tracer in der Hydrologie. Natürliche Tracer. In: Fohrer, N., Bormann, H., Miegel, K., Casper, M., Bronstert, A., Schumann, A., Weiler, M. (Hrsg.): Hydrologie. Haupt Verlag, Bern.
- Lechler, A.R. & Niemi, N.A. (2012): 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. *GSA Bulletin*, 124 (3-4): 318–334
<https://doi.org/10.1130/B30467.1>
- Ma, J.Z., Zhang, P., Zhu, G., Wang, Y., Edmunds, M., Ding, Z. & He, J. (2012): The composition and distribution of chemicals and isotopes in precipitation in the Shiyang River system, northwestern China. *Journal of Hydrology*, 436-437, 92-101 <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.02.046>.
- McDonnell, J.J. (2003): Where does water go when it rains? Moving beyond the variable source area concept of rainfall-runoff response. *Hydrological Processes*, 17, 1869-1875.
- Merlivat, L. & Jouzel, J. (1979): Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen-18 relationship for precipitation *Journal of Geophysical Research*. 84. 5029-5033. 10.1029/JC084iC08p05029
- Mook, W.G. (2001): Volume 1: Introduction - theory, methods, review. In: International Atomic Energy Agency (IAEA) and United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (Hrsg.): Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications. Centre for Isotope Research, Groningen
- Moran, T.A., Marshall S.J., Evans E.C. & Sinclair, K.E. (2007): Altitudinal Gradients of stable Isotopes in Lee-Slope Precipitation in the Canadian Rocky Mountains. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 39:3, 455-467, DOI: 10.1657/1523-0430(06-022)[MORAN]2.0.CO;2
- Moser, H. & Stichler, W. (1970): Deuterium measurements on snow samples from the Alps, *Isotope Hydrology*, IAEA, Vienna, 43–57.
- Moser, H. & Stichler, W. (1974): Deuterium and oxygen-18 contents as an index of the properties of snow covers. *International Association of Hydrological Sciences*, 114, 122–135.
- Mott, R., Schirmer, M., Bavay, M., Grünewald, T. & Lehning, M. (2010): Understanding snow-transport processes shaping the mountain snow-cover. *The Cryosphere*, 4(4), 545–559.
<https://doi.org/10.5194/tc-4-545-2010>
- Putman, A.L., Fiorella, R.P., Bowen, G.J. & Cai, Z. (2019): A global perspective on local meteoric water lines: Meta-analytic insights into fundamentals controls and practical constraints. *Water Resources Research*, 55, 6896–6910. <https://doi.org/10.1029/2019WR025181>
- Schotterer, U., Schürch, M., Rickli, R. & Stichler, W. (2010): Water Isotopes in Switzerland. Latest Findings of the National ISOT Network. *Gas Wasser Abwasser*, 2010, 1073-1081.
- Schürch, M., Kozel, R. & Schotterer, U. (2003): Observation of Isotopes in the Water Cycle – the Swiss National Network (NISOT). *Environmental Geology*, 45, 1-11. 10.1007/s00254-003-0843-9
- Shanley, J.B., Kendall, C., Smith, T.E., Wolock, D.M. & McDonnell, J.J. (2002): Controls on old and new water contributions to stream flow at some nested catchments in Vermont, USA. *Hydrological Processes*, 16, 589-609.
- Sharp, Z. (2017): Principles of Stable Isotope Geochemistry, 2nd Edition. Digital Repository. The University of New Mexico. Albuquerque
- Sodemann, H (2006): Tropospheric transport of water vapour: Lagrangian and Eulerian perspectives. Doctoral Thesis. Institute of Technology. ETH Zürich. Zürich, Schweiz
<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005215132>
- Swisstopo, Bundesamt für Landestopografie (2021): Landeskarte der Schweiz Winterdarstellung.
<https://s.geo.admin.ch/932f010581> Zugriff: 20.09.2021

- Vasil'chuk, Y., Chizhova, J., Frolova, N., Budantseva, N., Kireeva, M., Oleynikov, A., Tokarev, I., Rets, E. & Vasil'chuk, A. (2020): A variation of stable isotopes composition of snow with altitude on the Elbrus Mountain, Central Caucasus. *Geography, Environment, Sustainability*, 13(1), 172-182. <https://doi.org/10.24057/2071-9388-2018-22>
- Zongxing, L., Qi, F., Wei, L., Tingting, W., Xiaoyan, G., Zongjie, L., Yan, G., Yanhui, P., Rui, G., Bing, J. Yaxaun, S. & Chuntan, H. (2015): The stable isotope evolution in Shiyi glacier system during the ablation period in the north of Tibetan Plateau, China. *Quaternary International*, 380, 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.02.013>

Anhang

R-Code

1. Daten Einlesen

```
data <- read.csv("/Pfad", header = TRUE, sep = ";")
```

2. Einfache lineare Regression

```
reg_x_y<-lm(abhängige_Variable~unabhängige_Variable)
summary(reg_x_y)
```

3. Graphik erstellen

```
plot(data$unabhängige_Variable , data$abhängige_Variable,
     main = "Titel",
     ylab = "Y-Achsentitel",                # " $\delta$ -Wert [%]"
     xlab = "X-Achsentitel",                # "Höhe [m ü. M.]"
     xlim = c(Start, Ende),                # c(1000, 2400)
     ylim = c(Start, Ende),                # c(-20, -4)
     xaxs = "i",
     yaxs = "i",
     xaxp = c(Start, Ende, Unterteilungen), # c(1000,2400,14)
     yaxp = c(Start, Ende, Unterteilungen), # c(-20, -4, 4)
     grid(nx = Anzahl X-Unterteilungen Gitter, ny= Anzahl Y-
           Unterteilungen Gitter),
     mgp = c(Abstand Achsenbeschriftung, Abstand Labelbeschriftung,
             Abstand Achsen),
     col = "Farbe",                        # "black", "red", ...
     pch = "Punktform"                    # 1, 2, 3, ...
     )
abline(reg_x_y)
legend(Ort (x- & Koordinaten),
      c("Text_1", "Text_2", ...),
      pch = c("Symbol_1", "Symbol_2", ...),
      col = c("Farbe_1", "Farbe_2", ...)
      )
text(Ort (x- & Koordinate),
     "Regressionsgeradengleichung",      #aus summary(reg_x_y)
     col = "Farbe"
     )
```

Name der Probe	d170 mean [%]	d180 mean [%]	d2H mean [%]	d170-sd [%]	d180-sd [%]	d2H-sd [%]	Höhe [müM]	Uhrzeit UTC [hh:mm]	Datum [dd.mm.jj]	Wind ¹	Wetter ²	Schneefall ³	ange-tauter Schnee ⁴	Weitere Informationen
MR-1_2_1	-5.83	-11.10	-76.98	0.03	0.03	0.11	1200	09:40	05.03.21	0	2	0	1	leicht angetauter Schnee
MR-1_3_1	-4.72	-9.01	-57.69	0.01	0.01	0.07	1300	09:51	05.03.21	0	2	1	1	Lockerschnee
MR-1_4_1	-4.40	-8.42	-52.30	0.04	0.03	0.17	1400	10:06	05.03.21	0	2	1	1	Lockerschnee
MR-1_5_1	-4.49	-8.56	-53.17	0.04	0.05	0.12	1500	10:29	05.03.21	0	2	1	0	Lockerschnee
MR-1_6_1	-4.52	-8.62	-52.93	0.02	0.03	0.10	1600	10:45	05.03.21	0	2	1	0	Lockerschnee
MR-1_7_1	-4.43	-8.52	-53.11	0.05	0.04	0.13	1700	11:01	05.03.21	0	2	0	0	Pulverschnee
MR-1_8_1	-4.40	-8.44	-53.32	0.02	0.03	0.13	1800	11:19	05.03.21	0	2	0	0	Pulverschnee
MR-1_9_1	-4.82	-9.24	-60.83	0.02	0.01	0.06	1900	11:36	05.03.21	1	2	0	0	Pulverschnee
MR-2_4_1	-5.57	-10.67	-74.80	0.02	0.03	0.08	1400	08:03	12.03.21	0	2	0	1	wenig Schnee
MR-2_4_2	-5.64	-10.79	-75.69	0.04	0.02	0.08	1400	08:03	12.03.21	0	2	0	1	wenig Schnee
MR-2_4_3	-5.54	-10.65	-74.71	0.02	0.02	0.05	1400	08:03	12.03.21	0	2	0	1	wenig Schnee
MR-2_4_4	-5.03	-9.66	-67.35	0.03	0.03	0.08	1400	11:43	12.03.21	0	0	0	1	wenig Schnee; schwerer Schnee
MR-2_5_1	-5.83	-11.23	-79.73	0.03	0.05	0.11	1500	08:20	12.03.21	0	2	0	1	wenig Schnee
MR-2_5_2	-5.54	-10.60	-76.40	0.03	0.04	0.13	1500	11:33	12.03.21	0	0	0	1	wenig Schnee
MR-2_6_1	-5.86	-11.21	-78.95	0.03	0.01	0.10	1600	08:35	12.03.21	0	1	0	0	Lockerschnee; Schneekristalle sichtbar
MR-2_7_1	-5.33	-10.24	-70.01	0.02	0.01	0.07	1700	08:50	12.03.21	0	1	0	0	Lockerschnee
MR-2_8_1	-5.13	-9.82	-66.39	0.01	0.01	0.12	1800	09:08	12.03.21	0	2	0	0	Lockerschnee
MR-2_9_1	-5.41	-10.33	-70.66	0.02	0.02	0.01	1900	09:28	12.03.21	0	1	0	0	Lockerschnee
MR-2_9_2	-5.42	-10.38	-71.34	0.04	0.02	0.13	1900	09:28	12.03.21	0	1	0	0	Lockerschnee
MR-2_10_1	-5.28	-10.08	-68.67	0.03	0.03	0.16	2000	09:48	12.03.21	1	0	0	0	Pulverschnee
MR-2_11_1	-5.19	-9.98	-69.81	0.00	0.01	0.05	2100	10:12	12.03.21	1	0	0	0	leicht angetauter Schnee
MR-2_12_1	-5.50	-10.52	-74.43	0.03	0.04	0.21	2200	10:29	12.03.21	1	1	0	0	Viel windverfrachteter Schnee
MR-2_13_1	-4.66	-8.95	-60.85	0.02	0.02	0.08	2300	10:47	12.03.21	1	1	0	0	Pulverschnee

¹ Ja = 1; Nein = 0² sonnig = 0; bewölkt = 1, neblig = 2³ Ja = 1; Nein = 0⁴ Ja = 1; Nein = 0

Name der Probe	d170 mean [%]	d180 mean [%]	d2H mean [%]	d170-sd [%]	d180-sd [%]	d2H-sd [%]	Höhe [müM]	Uhrzeit UTC [hh:mm]	Datum [dd.mm.jj]	Wind ¹	Wetter ²	Schneefall ³	angetauter Schnee ⁴	Weitere Informationen
MR-2_13_2	-4.74	-9.12	-62.46	0.02	0.02	0.09	2300	10:47	12.03.21	1	1	0	0	Pulverschnee
MR-2_13_3	-4.81	-9.18	-62.67	0.03	0.02	0.30	2300	10:47	12.03.21	1	1	0	0	Pulverschnee
MR-3_1_1	-8.91	-17.01	-123.11	0.03	0.02	0.15	1100	07:05	14.03.21	0	1	1	0	Kugeliger Schnee; Nacht heftiger Wind
MR-3_1_2	-9.09	-17.29	-124.79	0.04	0.06	0.20	1100	07:06	14.03.21	0	1	1	0	Kugeliger Schnee; Nacht heftiger Wind
MR-3_2_1	-8.56	-16.36	-117.94	0.02	0.01	0.19	1200	07:22	14.03.21	0	1	1	0	Kugeliger Schnee; Nacht heftiger Wind
MR-3_2_2	-8.21	-15.63	-113.09	0.03	0.03	0.19	1200	07:23	14.03.21	0	1	1	0	Kugeliger Schnee; Nacht heftiger Wind
MR-3_3_1	-9.10	-17.34	-125.95	0.02	0.02	0.09	1300	07:39	14.03.21	0	1	1	0	Kugeliger Schnee; Nacht heftiger Wind
MR-3_3_2	-9.01	-17.08	-123.46	0.05	0.09	0.67	1300	07:40	14.03.21	0	1	1	0	Kugeliger Schnee; Nacht heftiger Wind
MR-3_4_1	-8.26	-15.74	-113.54	0.04	0.01	0.09	1400	07:59	14.03.21	0	1	1	0	Kugeliger Schnee; Nacht heftiger Wind
MR-3_4_2	-9.06	-17.31	-126.13	0.04	0.03	0.18	1400	08:00	14.03.21	0	1	1	0	Kugeliger Schnee; Nacht heftiger Wind
MR-3_5_1	-9.05	-17.25	-124.21	0.04	0.03	0.19	1500	08:15	14.03.21	0	1	1	0	Kugeliger Schnee; Nacht heftiger Wind
MR-3_5_2	-9.04	-17.29	-125.66	0.03	0.02	0.21	1500	08:16	14.03.21	0	1	1	0	Kugeliger Schnee; Nacht heftiger Wind
MR-3_6_1	-9.56	-18.24	-133.13	0.03	0.02	0.15	1600	08:30	14.03.21	0	1	1	0	Kugeliger Schnee; Nacht heftiger Wind
MR-3_7_1	-9.37	-17.85	-131.24	0.03	0.03	0.29	1700	08:47	14.03.21	1	2	1	0	Viel windverfrachteter Schnee
MR-3_8_1	-7.88	-15.00	-108.87	0.02	0.02	0.11	1800	09:01	14.03.21	1	2	1	0	leicht windgepresste Schneeoberfläche
MR-3_8_2	-7.63	-14.59	-105.00	0.02	0.04	0.13	1800	09:02	14.03.21	1	2	1	0	leicht windgepresste Schneeoberfläche
MR-3_9_1	-7.00	-13.35	-96.24	0.01	0.01	0.07	1900	09:17	14.03.21	1	2	1	0	leicht windgepresste Schneeoberfläche
MR-4_5_1	-5.48	-10.40	-69.95	0.02	0.01	0.08	1500	10:36	27.03.21	0	2	1	1	leichter angetauter Schnee
MR-4_5_2	-5.31	-10.11	-67.54	0.03	0.03	0.21	1500	10:37	27.03.21	0	2	1	1	leichter angetauter Schnee
MR-4_5_3	-5.13	-9.86	-66.12	0.03	0.02	0.09	1500	12:44	27.03.21	0	2	1	1	Schwerer Nassschnee
MR-4_5_4	-5.03	-9.59	-63.44	0.03	0.02	0.14	1500	12:45	27.03.21	0	2	1	1	Schwerer Nassschnee
MR-4_6_1	-5.21	-10.01	-66.84	0.04	0.05	0.17	1600	10:52	27.03.21	0	2	1	1	leichter angetauter Schnee
MR-4_6_2	-5.46	-10.43	-70.27	0.02	0.01	0.13	1600	10:53	27.03.21	0	2	1	1	leichter angetauter Schnee
MR-4_7_1	-5.30	-10.10	-67.24	0.02	0.04	0.22	1700	11:10	27.03.21	0	2	1	0	Lockerschnee
MR-4_7_2	-5.26	-10.06	-67.43	0.03	0.02	0.21	1700	11:11	27.03.21	0	2	1	0	Lockerschnee
MR-4_7_3	-5.54	-10.60	-71.55	0.02	0.03	0.09	1700	12:35	27.03.21	0	2	1	1	angetauter Schnee
MR-4_7_4	-4.88	-9.36	-61.96	0.01	0.05	0.09	1700	12:36	27.03.21	0	2	1	1	angetauter Schnee

Name der Probe	d170 mean [%]	d180 mean [%]	d2H mean [%]	d170-sd [%]	d180-sd [%]	d2H-sd [%]	Höhe [müM]	Uhrzeit UTC [hh:mm]	Datum [dd.mm.jj]	Wind ¹	Wetter ²	Schneefall ³	ange-tauter Schnee ⁴	Weitere Informationen
MR-4_8_1	-5.51	-10.52	-70.60	0.02	0.02	0.09	1800	11:27	27.03.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-4_8_2	-5.12	-9.80	-65.53	0.02	0.02	0.10	1800	11:28	27.03.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-4_8_3	-5.11	-9.77	-66.25	0.01	0.03	0.12	1800	12:28	27.03.21	0	2	1	1	leicht angetauter Schnee
MR-4_8_4	-5.30	-10.14	-68.05	0.02	0.02	0.16	1800	12:29	27.03.21	0	2	1	1	leicht angetauter Schnee
MR-4_9_1	-5.52	-10.59	-71.80	0.02	0.02	0.03	1900	11:42	27.03.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-4_9_2	-5.54	-10.61	-72.16	0.03	0.03	0.05	1900	11:43	27.03.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-4_9_3	-5.58	-10.69	-72.96	0.02	0.02	0.11	1900	12:25	27.03.21	0	2	1	1	leicht angetauter Schnee
MR-4_9_4	-5.45	-10.43	-70.75	0.01	0.02	0.12	1900	12:26	27.03.21	0	2	1	1	leicht angetauter Schnee
MR-4_10_1	-5.11	-9.81	-66.27	0.03	0.04	0.08	2000	12:02	27.03.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-4_10_2	-4.89	-9.36	-64.40	0.04	0.03	0.15	2000	12:03	27.03.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-M0845	-8.08	-15.45	-101.59	0.03	0.02	0.09	NA	06:45	07.04.21	0	1	1	0	Pulverschnee
MR-M0945	-7.65	-14.61	-94.12	0.02	0.03	0.09	NA	07:45	07.04.21	0	1	1	0	Pulverschnee
MR-M1045	-6.85	-13.09	-82.50	0.03	0.02	0.12	NA	08:45	07.04.21	0	1	1	0	Pulverschnee
MR-M1145	-6.97	-13.31	-84.38	0.06	0.03	0.09	NA	09:45	07.04.21	0	1	1	0	Pulverschnee
MR-M1244	-6.43	-12.34	-77.59	0.01	0.04	0.06	NA	10:44	07.04.21	0	1	1	0	Pulverschnee
MR-M1345	-6.80	-13.01	-82.60	0.01	0.02	0.03	NA	11:45	07.04.21	0	1	0	1	Temperaturen >0°C
MR-M1444	-6.86	-13.10	-83.83	0.02	0.03	0.10	NA	12:44	07.04.21	0	1	0	1	Temperaturen >0°C
MR-M1530	-7.13	-13.62	-87.97	0.03	0.02	0.07	NA	13:30	07.04.21	0	0	0	1	Temperaturen >0°C
MR-M1645	-6.85	-13.10	-84.46	0.05	0.03	0.14	NA	14:45	07.04.21	0	0	0	1	nasser Schnee
MR-MD00	-7.62	-14.57	-93.98	0.02	0.02	0.17	NA	08:18	07.04.21	1	1	1	0	Pulverschnee
MR-MD01	-7.63	-14.59	-93.88	0.04	0.05	0.11	NA	08:18	07.04.21	1	1	1	0	Pulverschnee
MR-MD1	-7.33	-13.97	-88.55	0.02	0.02	0.11	NA	08:19	07.04.21	1	1	1	0	Pulverschnee
MR-MD10	-7.58	-14.49	-93.30	0.02	0.03	0.13	NA	08:21	07.04.21	1	1	1	0	Pulverschnee
MR-MD100	-7.48	-14.29	-91.47	0.02	0.02	0.09	NA	08:26	07.04.21	1	1	1	0	Pulverschnee
MR-MD1000	-7.07	-13.48	-84.09	0.02	0.03	0.10	NA	08:42	07.04.21	1	1	1	0	Pulverschnee
MR-MD500	-7.24	-13.86	-87.73	0.03	0.02	0.07	NA	08:33	07.04.21	1	1	1	0	Pulverschnee

Name der Probe	d170 mean [%]	d180 mean [%]	d2H mean [%]	d170-sd [%]	d180-sd [%]	d2H-sd [%]	Höhe [müM]	Uhrzeit UTC [hh:mm]	Datum [dd.mm.jj]	Wind ¹	Wetter ²	Schneefall ³	ange-tauter Schnee ⁴	Weitere Informationen
MR-MD900	-7.03	-13.46	-84.09	0.03	0.04	0.08	NA	08:39	07.04.21	1	1	1	0	Pulverschnee
MR-5_1_1	-8.32	-15.87	-109.94	0.01	0.01	0.17	1100	04:39	13.04.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-5_1_2	-8.45	-16.11	-112.45	0.03	0.03	0.07	1100	04:40	13.04.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-5_2_1	-7.68	-14.66	-98.69	0.02	0.02	0.05	1200	04:56	13.04.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-5_2_2	-7.87	-15.05	-102.53	0.04	0.05	0.13	1200	04:57	13.04.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-5_3_1	-7.87	-15.02	-100.61	0.01	0.01	0.04	1300	05:17	13.04.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-5_4_1	-8.23	-15.63	-106.55	0.02	0.02	0.03	1400	05:29	13.04.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-5_5_1	-8.02	-15.27	-102.96	0.03	0.03	0.09	1500	05:42	13.04.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-5_6_1	-8.06	-15.38	-103.87	0.03	0.03	0.15	1600	05:56	13.04.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-5_7_1	-8.09	-15.43	-103.92	0.03	0.03	0.04	1700	06:08	13.04.21	0	2	1	0	Pulverschnee
MR-5_8_1	-8.12	-15.49	-103.89	0.03	0.02	0.17	1800	06:22	13.04.21	1	2	1	0	erste Treibschneeansammlungen
MR-5_9_1	-7.71	-14.73	-99.13	0.02	0.02	0.10	1900	06:38	13.04.21	1	2	1	0	Viel windverfrachteter Schnee
MR-5_10_1	-7.82	-14.89	-99.11	0.05	0.04	0.09	2000	07:03	13.04.21	1	2	1	0	Neuschnee nur im Windschatten
MR-5_10_2	-7.79	-14.87	-98.25	0.03	0.03	0.08	2000	07:04	13.04.21	1	2	1	0	Neuschnee nur im Windschatten
MR-5_10_3	-7.81	-14.89	-99.30	0.02	0.01	0.05	2000	07:05	13.04.21	1	2	1	0	Neuschnee nur im Windschatten
DI-13	-5.81	-11.10	-78.78	0.04	0.05	0.49	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DI-14	-5.79	-11.04	-78.15	0.04	0.03	0.24	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DI-15	-5.80	-11.11	-79.13	0.04	0.02	0.05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DI-16	-5.83	-11.12	-79.15	0.02	0.02	0.13	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DI-17	-5.80	-11.10	-78.88	0.04	0.03	0.05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DI-18	-5.81	-11.09	-78.89	0.02	0.01	0.16	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DI-19	-5.83	-11.14	-78.94	0.04	0.03	0.04	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DI-20	-5.84	-11.13	-79.11	0.04	0.03	0.03	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DI-21	-5.82	-11.13	-79.07	0.01	0.01	0.13	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DI-22	-5.80	-11.08	-78.89	0.04	0.04	0.06	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DI-23	-5.82	-11.09	-79.49	0.05	0.00	0.15	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DI-24	-5.84	-11.15	-79.15	0.03	0.04	0.06	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Name der Probe	d17O mean [‰]	d18O mean [‰]	d2H mean [‰]	d17O-sd [‰]	d18O-sd [‰]	d2H-sd [‰]	Höhe [müM]	Uhrzeit UTC [hh:mm]	Datum [dd.mm.jj]	Wind ¹	Wetter ²	Schneefall ³	ange-tauter Schnee ⁴	Weitere Informationen
DI-25	-5.82	-11.09	-79.21	0.03	0.04	0.19	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DI-26	-5.85	-11.14	-79.23	0.02	0.02	0.06	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
ANZO	0.60	1.08	6.69	0.04	0.04	0.36	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
EMEB	-4.27	-8.15	-58.71	0.03	0.03	0.26	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
SAAS	-9.61	-18.29	-136.10	0.03	0.03	0.23	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA