

Abstract

The stable isotope systems of D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ are widely used tracers in the fields of hydrology and paleoclimate reconstruction. The combination of both systems – the d-excess parameter ($\text{d-excess} = \delta \text{D} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$) – describes the deviation of a water from the Global Meteoric Water Line (GMWL) and is typically used to assess evaporation. However, the magnitude of d-excess is not only determined by humidity conditions but also by surface temperature, preventing a unique interpretation of its signal. The recently developed ^{17}O -excess parameter ($^{17}\text{O-excess} = \ln(\delta^{18}\text{O} + 1) - 0.528 \cdot \ln(\delta^{17}\text{O} + 1)$) provides a temperature independent tool that directly reflects relative humidity. The main objective of this work is to investigate the potential and limitations of triple oxygen isotope distribution in evaporating surface water bodies and atmospheric water vapour. Based on the fundamental evaporation theory of the Craig and Gordon Model, three different study sites serve to demonstrate the effects of local boundary conditions on ^{17}O -excess.

The first study presents triple oxygen isotope data of waters from the arid environment of Sistan, Iran. ^{17}O -excess in highly evaporated, non-recharged water bodies decreases systematically with increasing evaporation degree, which is also demonstrated by complementary chamber evaporation experiments. We also show that the evaporation trend can be adequately modelled as a function of evaporation loss and ambient relative humidity in the ^{17}O -excess vs. $\delta^{18}\text{O}$ space, if the isotopic composition of atmospheric vapour is determined sufficiently.

The second study expands this evaporative setting by the component of groundwater recharge. A chain of groundwater-fed saline ponds in the highly arid Atacama Desert demonstrates a systematic decrease of ^{17}O -excess along with an increase of $\delta^{18}\text{O}$ and salt content. Local relative humidity, the evaporation to inflow balance, as well as the isotopic compositions of inflow and atmospheric water vapour determine the evaporation trajectory in ^{17}O -excess vs. $\delta^{18}\text{O}$. Complementary data from on-site pan evaporation experiments are used to parametrise the model for the effects of wind-induced air turbulence and sluggish brine evaporation. A sensitivity test of the model reveals that ^{17}O -excess may provide a reliable tracer for hydrological balancing, as well as for paleo-humidity reconstructions from analysis of authigenic minerals that preserve the H_2O composition.

The last study presented in this work focuses on the distribution of triple oxygen isotopes in snow and atmospheric vapour at the Alpine setting of Mt. Zugspitze, South Germany. Local snowfall as well as ambient vapour show that ^{17}O -excess may vary in the order of 50 per meg on short time scales and is negatively correlated with $\delta^{18}\text{O}$. Reanalysis of moisture transport patterns and a simple mass balance model reveal that the magnitude of ^{17}O -excess is determined by sublimation of local snow cover rather than by variability at the initial moisture source. Comparison of atmospheric vapour with fresh snowfall shows that $\delta^{18}\text{O}$ and ^{17}O -excess are conserved in the precipitate to a large degree, whereas d-excess in snow is affected by another process – presumably condensation temperature. These findings suggest that the ^{17}O -excess may provide a suitable tool to identify local recycling and snow alteration in mid-latitude snow and ice deposits.

Taking everything into account, this work provides a fundamental contribution to the understanding of triple oxygen isotope distribution during evaporation and may provide a framework for future studies.

Kurzfassung

Die Analyse von D/H- und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnissen stellt ein grundlegendes Werkzeug für hydrologische, sowie paläoklimatologische Anwendungen dar. Die Kombination aus beiden Systemen, der d-excess-Parameter ($d\text{-excess} = \delta D - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$), wird herangezogen, um die verdunstungsbedingte Abweichung von der *Global Meteoric Water Line*, der globalen meteorischen Wasserlinie (GMWL) zu beschreiben. Allerdings wird der d-excess nicht nur durch die relative Luftfeuchte während der Verdunstung bestimmt, sondern weist auch eine Temperaturabhängigkeit auf, die direkte Rückschlüsse auf Feuchtigkeitsbedingungen erschwert. Der neue ^{17}O -excess-Parameter ($^{17}\text{O-excess} = \ln(\delta^{17}\text{O}+1) - 0.528 \cdot \ln(\delta^{18}\text{O}+1)$) bietet im Gegensatz zum d-excess ein temperaturunabhängiges System, das die relative Luftfeuchte während der Verdunstung direkt widerspiegelt. Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Potential und auch die Grenzen des Sauerstoff-Dreiiotopensystems bei der Quantifizierung von Verdunstungsprozessen zu erforschen. Auf der Grundlage des *Craig and Gordon*-Verdunstungsmodells wird in drei verschiedenen Studien die Systematik des ^{17}O -excess-Parameters in Oberflächenwässern und Schnee, sowie dem bei der Verdunstung gebildeten Wasserdampf untersucht.

Das erste Fallbeispiel beschäftigt sich mit der Sauerstoff-Dreiiotopensystematik in Wasserkörpern aus der Sistan-Wüste im Ostiran. Der ^{17}O -excess zeigt dabei eine deutliche, systematische Abnahme – bei gleichzeitiger Zunahme von $\delta^{18}\text{O}$ – in Wasserkörpern, die keinen Frischwasserzufluss erhalten und somit einen erhöhten Verdunstungsgrad aufweisen. Dieser systematische Trend kann ebenfalls in Wässern aus einem Labor-Verdunstungsexperiment nachgewiesen werden. Die Studie zeigt, dass sich der natürliche Verdunstungstrend als Funktion des Verdunstungsverlustes modellieren lässt, wenn die Isotopenzusammensetzung des atmosphärischen Wasserdampfes hinreichend abgeschätzt werden kann. Dabei spiegelt der Verlauf des Trends die durchschnittliche relative Luftfeuchte der Region wider.

Die zweite Studie ergänzt die Systematik um den konstanten Zufluss von Grundwasser. Als Fallbeispiel dient eine Kette von stark verdunsteten – durch einen Oberflächengrundwasserleiter verbundenen – Salztümpeln in der hochariden Atacama-Wüste in Nordchile. Der ^{17}O -excess weist in dem Gewässer eine stetige Abnahme bei gleichzeitiger Zunahme von $\delta^{18}\text{O}$ und Salzgehalt im Wasser auf. Der Verdunstungstrend lässt sich im ^{17}O -excess- $\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm präzise für die durchschnittliche relative Luftfeuchte und bei gegebener Isotopenzusammensetzung des Grundwasserzuflusses, sowie des atmosphärischen Wasserdampfes modellieren. Dabei gibt das Verhältnis von Wasserzufluss zu -verdunstung den genauen Verlauf vor. Durch ein ergänzendes Experiment, das vor Ort mit Verdunstungspfannen durchgeführt wurde, lassen sich zudem der Einfluss von Windturbulenz, sowie der erhöhten Salinität der Wässer auf die Verdunstung zureichend parametrisieren. Ein anschließender Sensitivitätstest zeigt, dass der ^{17}O -excess – bei korrekter Abschätzung der Randparameter – ein nützliches Werkzeug darstellt, um beispielsweise die Paläo-Luftfeuchtigkeit einer Region anhand von autigenen Sedimenten, die die Isotopenzusammensetzung des Wasserkörpers widerspiegeln, zu rekonstruieren.

Die letzte Studie in dieser Arbeit befasst sich mit der Sauerstoff-Dreiiotopensystematik in Schnee- und Wasserdampfproben von der Zugspitze. Der ^{17}O -excess variiert hierbei, sowohl im Schnee als auch im Wasserdampf, auf relativ kurzen Zeitskalen um bis zu 50 per meg und weist dabei eine negative Korrelation mit $\delta^{18}\text{O}$ auf. Anhand von Atmosphärentransportmodellen und einem Massenbilanz-Modell zeigt sich, dass die lokalen Variationen im ^{17}O -excess vermutlich auf eine Sublimation der Schneedecke zurückzuführen sind. Ein Vergleich zwischen Schneeproben und Wasserdampf zeigt zudem, dass die Sauerstoffisotopenzusammensetzung weitestgehend vom Dampf auf den sich daraus bildenden Niederschlag übertragen wird. Der d-excess in diesen Proben weist diesen Zusammenhang nicht auf, was vermutlich auf die Temperaturabhängigkeit des Parameters zurückzuführen ist. Die Erkenntnisse lassen darauf schließen, dass der ^{17}O -excess einen geeigneten Tracer darstellen könnte, um die Effekte von Sublimation, sowie lokalem Recycling von Wasserdampf, in Schnee- und Eisarchiven in mittleren Breiten zu quantifizieren.

Insgesamt liefert die vorliegende Arbeit einen grundlegenden Beitrag zum Verständnis der Sauerstoff-Dreiiotopensystematik bei Verdunstungsprozessen, sowie einen Rahmen für weitere, detailliertere Studien des ^{17}O -excess-Parameters.