# Stabile Isotope in der terrestrischen Ökologie – Einführung

J. Dyckmans

Kompetenzzentrum Stabile Isotope Universität Göttingen



#### Isotope

#### Aufbau der Atome

- Jedes Atom besteht aus Protonen, Neutronen und Elektronen
- Die Anzahl an Protonen bzw. Elektronen legen die Atomart (Element) fest (Im ungeladenen Atom ist die Anzahl Protonen = Elektronen)
- Atome einer Art mit unterschiedlicher Anzahl Neutronen bezeichnet man als Isotope

#### Beispiel zur Nomenklatur



Z: Anzahl der Protonen

- N: Anzahl der Neutronen
- □ A: Massezahl (= Z + N)
- Die Protonenanzahl ist f
  ür jedes Element festgelegt, A ergibt sich aus Z und N, daher gen
  ügt die Angabe
   <sup>13</sup>C f
  ür eine eindeutige Bezeichnung eines Atoms
- $M_Z = 1,6726231 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  $M_N = 1,6749543 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  $M_e = 9,100939 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$





#### Isotope

- Isotope sind Atome eines Elements, die sich in der Anzahl der Neutronen unterscheiden
- Isotope unterscheiden sich (fast) nicht in ihren chemischen Eigenschaften, da diese vor allem durch die Elektronenhülle bestimmt werden, aber in einigen physikalischen Eigenschaften (Masse!)
  - z.B.: Im geschlossenen Gasvolumen ist die kinetische Energie

$$E_{kin} = \sum m \cdot v^2$$

leichte Moleküle haben die gleiche Energie wie schwere Moleküle

$$\rightarrow \sum m_l \cdot v_l^2 = \sum m_s \cdot v_s^2$$
$$\rightarrow \frac{v_l}{v_s} = \sqrt{\frac{m_s}{m_l}}$$

→ leichte Moleküle haben eine höhere Geschwindigkeit (daraus resultiert z. B. der Unterschied in der Diffusionsgeschwindigkeit)

Die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften wirken sich aber auch bei chemischen oder biologischen Prozessen aus ( $\rightarrow$  Isotopeneffekte)

#### cope

## Isotope

Wasserstoff	Atomgewicht Relative natürliche Häufigkeit	<b>1</b> 1,00782 99,9885%	<b>2</b> 2,0141 0,0115%	<b>3</b> H t <sub>1/2</sub> = 13,3 J	
Kohlenstoff	Atomgewicht Relative natürliche Häufigkeit	<b>12</b> 12,0000 98,93%	<b>13</b> 13,0033 1,107%	<b>14</b> t <sub>1/2</sub> = 5730 J	
Stickstoff	Atomgewicht Relative natürliche Häufigkeit	<b>14</b> 14,0031 99,632%	<b>15</b> 15,0001 0,368%		
Sauerstoff	Atomgewicht Relative natürliche Häufigkeit	<b>16</b> 15,9949 99,76%	<b>17</b> 16,9991 0,038%	<b>18</b> 17,9991 0,205%	
Schwefel	Atomgewicht Relative natürliche Häufigkeit	<b>32</b> 31,97207 94,39%	<b>33</b> 32,97146 0,76%	<b>34</b> 33,96787 4,29%	<b>36</b> 35,96708 0,02%

### Einheiten der Isotopenhäufigkeit – atom%

Abundanz (atom%)

□ Häufigkeit eines Isotops in 100 Isotopen eines Elements

100



Anwendung insbesondere bei hoher künstlicher Markierung

### Einheiten der Isotopenhäufigkeit - APE

#### Atom%excess (APE)

□ Häufigkeit (atom%) über einem Basisniveau

$$atom\%excess = \left( \left( \frac{{}^{13}C}{{}^{13}C + {}^{12}C} \right)_{Markient} - \left( \frac{{}^{13}C}{{}^{13}C + {}^{12}C} \right)_{Basis} \right) \times 100$$

 $= atom \%_{\text{Markiert}} - atom \%_{\text{Basis}}$ 

- APE-Werte können einfach verrechnet werden, ohne dass der "Hintergrund" (das Basisniveau) herausgerechnet werden muss
- □ Anwendung bei Tracer-Experimenten
- □ APE ist eine relative Angabe



200

### Einheiten der Isotopenhäufigkeit – Delta

Delta-Wert (δ ‰)

Relativer Wert gegenüber einem einheitlich festgelegten Referenzwert

$$\delta(\%) = \frac{R_{Probe} - R_{Standard}}{R_{Standard}} \times 1000 = \left(\frac{R_{Probe}}{R_{Standard}} - 1\right) \times 1000$$

mit

$$R = \frac{\text{Anzahl schwerelsotope}}{\text{Anzahl leichtelsotope}} = \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \qquad \left( \text{vgl. } F = \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{13}\text{C} + {}^{12}\text{C}} = \frac{R}{R+1} \right)$$

R: Angabe eines Verhältnisses

F: Angabe einer Konzentration

### Einheiten der Isotopenhäufigkeit – Delta

- Delta-Wert (δ ‰)
  - Wird genutzt, um minimale Änderungen in der Isotopenzusammensetzung darzustellen (insbesondere Änderungen in den natürlichen Häufigkeiten)

z.B. für C: 0 ‰ = 1,1057 atom% <sup>13</sup>C

5 ‰ = 1,1111 atom% <sup>13</sup>C

Die Angabe relativer Unterschiede wird genutzt, weil die Messung von Differenzen von Isotopenhäufigkeiten wesentlich einfacher ist als absolute Isotopenhäufigkeiten zu bestimmen (vgl. Messtechnik)



#### Einheiten: Delta-Wert

Klassifikation der Referenzsubstanzen f
ür Deltawerte

#### Primärstandards

 häufig nur virtuell existierende oder nicht mehr vorhandene Substanzen, die als Bezugspunkt für die Angabe der Deltawerte dienen

#### Sekundärstandards

 reale Substanzen, die gegen Primärstandards geeicht wurden und zur Kalibrierung der Geräte genutzt werden (verwaltet von IAEA, NIST)

#### Arbeitsstandards

- reale Substanzen, die gegen die Sekundärstandards geeicht wurden und bei Messungen in regelmäßigen Abständen mitbestimmt werden
  - z. B. Acetanilid, Koffein (für C und N)



#### Einheiten: Delta-Wert

Referenzsubstanzen für Deltawerte (Primärstandards):

Kohlenstoff: Carbonat (Belemnite) aus der PeeDee-Formation (V-PDB) $^{13}C/^{12}C = 0,0111802 \implies 1,10566 \text{ atom}\%^{13}C$ die Kalibrierung erfolgt über die Festlegung der Referenz-Substanz NBS19 = +1,95‰ vs. V-PDB

Stickstoff: Luftstickstoff (N<sub>2</sub> Air)  ${}^{15}N/{}^{14}N = 0,0036765 \Rightarrow 0,366303 \text{ atom} \%{}^{15}N$ 

Sauerstoff/Wasserstoff: Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW)

 $^{18}O/^{16}O = 0,00200520$   $\Rightarrow 0,20011872 \text{ atom}^{18}O$ (in Karbonaten wird Sauerstoff auch *vs.* V-PDB angegeben)

 $^{2}H/^{1}H = 0,00015576 \implies 0,01557357 \text{ atom}\%^{2}H$ 

Schwefel: Cañon Diablo Troilit (meteoritisches FeS) (CDT)  ${}^{34}S/{}^{32}S = 0,0450045 \implies 4,306632 \text{ atom} \%{}^{34}S$ die Kalibrierung erfolgt über die Festlegung der Referenz-Substanz IAEA-S-1 = -0,30‰ vs. CDT

#### Delta-Wert – Bereiche natürlicher Abundanz



200

#### atom% <sup>18</sup>O 0.200 0.195 0.205 0.210 organische Substanz Luft O<sub>2</sub> kalte Niederschläge warme Klimate Klimate Ozeanwasser Sedimentäres Gestein -20 20 40 -40 0 60 δ<sup>18</sup>O (‰)



- Vergleich des Unterschieds von 0,01 atom% bei verschiedenen Isotopen
  - $\Box$  <sup>13</sup>C 0,01 atom%  $\cong$  9,15 ‰
  - □  ${}^{15}N$  0,01 atom%  $\cong$  27,4 ‰
  - □  ${}^{34}$ S 0,01 atom%  $\cong$  2,43 ‰
  - $\Box$  <sup>18</sup>O 0,01 atom%  $\cong$  50,03 %
  - □  ${}^{2}\text{H}$  0,01 atom%  $\cong$  642,3 ‰



#### **Einheiten: Delta-Wert**

Umrechnung von Deltawerten auf andere Standardsubstanzen

Im Normalfall wird eine Messprobe (sa = sample) gegen einen Labor- oder Arbeitsstandard (wstd = working standard) gemessen. Dieser Arbeitsstandard ist in der Regel gegen einen primären Standard (pr. Std. = primärer Standard) eingeeicht. Damit die  $\delta_{sa/wstd}$  – Werte von Messproben aus unterschiedlichen Messlaboren verglichen werden können, ist es eine Umrechnung auf  $\delta_{sa/pr.Std.}$  erforderlich.

$$\delta_{sa/wstd} = \left(\frac{R_{sa}}{R_{wstd}} - 1\right) * 1000 \ /_{00} \implies R_{sa} = \left(\frac{\delta_{sa/wstd}}{1000} + 1\right) * R_{wstd}$$
$$\delta_{wstd/pr.Std} = \left(\frac{R_{wstd}}{R_{pr.Std.}} - 1\right) * 1000 \ /_{00} \implies R_{pr.Std.} = \frac{1}{\left(\frac{\delta_{wstd/pr.Std.}}{1000} + 1\right)} * R_{wstd}$$

$$\delta_{sa/pr.Std.} = \left(\frac{R_{sa}}{R_{pr.Std.}} - 1\right) * 1000 \text{ }\text{/}_{00}$$

$$\delta_{\text{sa/pr.Std.}} = \left[ \left( \frac{\delta_{\text{sa/wstd}}}{1000} + 1 \right) * \left( \frac{\delta_{\text{wstd/pr.Std.}}}{1000} + 1 \right) - 1 \right] * 1000 \ 0 \text{ or }$$

$$\delta_{sa/pr.Std.} = \left(\delta_{sa/wstd} + 1000\right)^* \left(\frac{\delta_{wstd/pr.Std.}}{1000} + 1\right) - 1000 \ 0_{00}$$

$$\delta_{sa/pr.Std.} = \delta_{sa/wstd} + \delta_{wstd/pr.Std.} + \frac{\delta_{sa/wstd} * \delta_{wstd/pr.Std.}}{1000} \sqrt[0]{00}$$



 Verschiedene Isotope eines Element unterscheiden sich in physikalischen Eigenschaften, z.B.

- □ Atommasse
- Nullpunktsenergie (wird durch die Vibrationsbewegung der Atome bestimmt)
  - chemische Bindungen mit schweren Isotopen sind fester (Dissoziationsenergie E<sub>S</sub> ist größer als E<sub>L</sub>)
  - Leichte Isotope sind "beweglicher" (wegen der höheren Vibrationsfrequenz)



Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Isotope f
ühren zu Unterschieden bei chemischen und biologischen Prozessen

Das Verhältnis leichter zu schwerer Isotope unterscheidet sich in unterschiedlichen Pools (z.B. zwischen Reaktionsprodukt und Substrat)

→ Fraktionierung, Isotopeneffekt



Kinetischer Isotopeneffekt

Leichtes und schweres Isotop unterscheiden sich in der Reaktionsgeschwindigkeit



 $\binom{12k}{13k} = 1,0232$  k: Reaktionsgeschwindigkeit

Tritt auf bei schnell, unvollständig oder irreversibel ablaufenden Reaktionen Ist meist deutlich größer als der Gleichgewichtsisotopeneffekt



Thermodynamischer (Gleichgewichts-)lsotopeneffekt

Tritt auf bei Gleichgewichtsreaktionen, die Lage des Gleichgewichts ist für leichte und schwere Isotope verschieden

$$CO_2(g) + H_2O \implies H_2CO_3$$

$$\left(\frac{12_{\mathsf{K}}}{13_{\mathsf{K}}}\right)_{0^{\circ}C} = 0,9897 \qquad \left(\frac{12_{\mathsf{K}}}{13_{\mathsf{K}}}\right)_{30^{\circ}C} = 0,9930 \qquad \qquad \mathsf{K} = \frac{c(\mathsf{H}_{2}\mathsf{CO}_{3})}{c(\mathsf{CO}_{2}) * c(\mathsf{H}_{2}\mathsf{O})}$$

Gleichgewichtskonstante

Ist meist kleiner als der kinetische Isotopeneffekt

Bindungsstärke hat einen starken Einfluss:
 Das schwere Atom akkumuliert dort, wo es am stärksten gehalten wird.

 $\rightarrow$  schwere Isotope sind in Reaktionsprodukten meist abgereichert

□ Ist temperaturabhängig: Wird meist mit zunehmender Temperatur geringer

#### Grundregeln

- Isotopenfraktionierung wird mit zunehmender Temperatur geringer
  - Unterschiede in der Aktivierungsenergie spielen bei hohen Temperaturen (=hohem Energiegehalt) eine geringere Rolle
- □ Isotopenfraktionierung ist bei leichten Elementen am stärksten
  - Der relative Masseunterschied ist bei leichten Elementen größer

#### Prozesse, die zur Fraktionierung f ühren

- □ Verdampfen, Kondensieren
- Schmelzen, Erstarren (weil Isotope sich in Siedepunkt, Oberflächenspannung, Dampfdruck, Viskosität, Schmelzwärme, Bildungswärme unterscheiden)
- Diffusion (Unterschiedlicher Konzentrationsgradient, Masse)
- □ Gravitationskräfte (Anreicherung von U<sup>235</sup> in Zentrifugen)
- Unterschiede bei photochemischen Reaktionen (Anregung/ Ionisation bei unterschiedlicher Wellenlänge)
- unterschiedliche Gleichgewichtszustände bei chemischen Reaktionen (Unterschiede in Bildungswärme, Bindungsstärke)



### Fraktionierung

- Fraktionierung ist die Basis f
  ür alle natural abundance-Studien
- Fraktionierung erschwert die Durchführung von Markierungsstudien
- Beispiele f
  ür Fraktionierungen bei nat
  ürlichen Prozessen

z.B.  $\delta_{P} - \delta_{S} = -54\%$   $H_{2}O (fl) - H_{2}O (g)$  $\delta^{2}H = -15 \%$   $\delta^{2}H = -69 \%$ 

mehr davon unter:

http://www.ggl.ulaval.ca/cgi-bin/isotope/generisotope.cgi

н	$\delta_{Produkt}$ - $\delta_{Substrat}$	
Übergang H <sub>2</sub> O flüssig – gasf. (50°C)	-54‰	
Übergang H <sub>2</sub> O fest - flüssig	-21,2‰	
С		
CO <sub>2</sub> Fixierung durch RuBisCO (Photosynthese)	-29,0‰	
CO <sub>2</sub> Diffusion Übergang CO <sub>2</sub> (g) – H <sub>2</sub> CO <sub>3 (30°C)</sub>	-4,4‰ -7‰	
Ν		
N <sub>2</sub> Fixierung (Leguminosen)	-3 bis +1‰	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Assimilation (Freiland)	-10‰	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Assimilation (Freiland)	-5‰	
NH <sub>3</sub> gasf NH <sub>4</sub> + aq	-25‰	
0		
Übergang H <sub>2</sub> O flüssig – gasf. (50°C)	-8‰	
Übergang H <sub>2</sub> O - HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> aq (25°C)	30‰	
Übergang $H_2O - CO_2$ gasf.	42,5‰	
S		
Reduktion Sulfat -Sulfid	0 bis -46‰	

17



 Fraktionierungsfaktor α gibt die Größe des Isotopeneffekts (d.h. der Fraktionierung) an.

Für die Reaktion  $CO_2 + H_2O \implies H_2CO_3$ ist er definiert als  $\alpha_{(^{13}C)} = \frac{R_{CO_2}}{R_{H_2CO_3}}$  (mit dem Isotopenverhältnis  $R = \frac{Anzahl schwere Isotope}{Anzahl leichte Isotope}$ )

Für irreversible Reaktionen gilt 
$$\alpha = \frac{k_1}{k_s}$$
, für Gleichgewichtsreaktionen gilt  $\alpha = \frac{K_1}{K_s}$ 

wobei  $k_l$  und  $k_s$  die Geschwindigkeitskonstanten,  $K_l$  und  $K_s$  die Gleichgewichtskonstanten für das leichte bzw. schwere Isotop sind

(a ist größer 1, wenn das leichte Isotop sich bevorzugt im Produkt aufhält wird bzw. schneller reagiert)



 Fraktionierungsfaktor α gibt die Größe des Isotopeneffekts (d.h. der Fraktionierung) an.

Für die Reaktion 
$$CO_2 + H_2O \implies H_2CO_3$$
  
ist er definiert als  $\alpha_{(^{13}C)} = \frac{R_{CO_2}}{R_{H_2CO_3}}$  (mit dem Isotopenverhältnis  $R = \frac{Anzahl schwere Isotope}{Anzahl leichte Isotope}$ )

Beispiel:

$$CO_{2 (Luft)} + H_{2}O \longrightarrow H_{2}CO_{3}$$
  
Substrat Produkt  
 $\delta^{13}C = -8,00 \% \qquad \delta^{13}C = -0,97\% \qquad \delta_{Produkt} - \delta_{Substrat} = 7,03\%$   
 $R = 0,011091 \qquad R = 0,011169 \qquad \alpha = \frac{0,011091}{0,011169} = 0,9930$ 



- Eine andere Art der Angabe der Größe der Fraktionierung ist der Fraktionierungsfaktor  $\varepsilon = (\alpha 1) \cdot 1000$
- Die Angabe von ε hat den Vorteil, dass die Unterschiede in Promille angegeben werden (wie die Deltawerte selbst auch) → Leichter zugänglich
- Es kann näherungsweise(!) geschrieben werden

$$\delta_{\mathsf{P}} = \delta_{\mathsf{S}} - \varepsilon \quad \Leftrightarrow \quad \varepsilon = \delta_{\mathsf{S}} - \delta_{\mathsf{P}}$$
  
Genau genommen aber gilt  $\varepsilon = \frac{\delta_s - \delta_P}{1 + \frac{\delta_P}{1000}}$ 

 Oft wird auch die "Diskriminierung" angegeben (d.h. die wie stark das schwere Atom bei Reaktionen "vermieden" wird)

 $\Delta = \delta_{\mathsf{P}} - \delta_{\mathsf{S}}$ 

Die Symbole  $\varepsilon$  und  $\Delta$  werden in der Literatur nicht immer einheitlich verwendet

#### Fraktionierung

Beispiele

**CO**<sub>2</sub>-Diffusion:

$$\Delta_{\text{Diffusion}}$$
 =  $\delta_{\text{P}}$  -  $\delta_{\text{S}}$  = -4,40 ‰

$$\delta^{13}C_{(Luft)} = -8,00\% \Rightarrow \delta^{13}C_{(Stoma)} = -12,40\%$$

$$\varepsilon = \frac{\delta_s - \delta_P}{1 + \frac{\delta_P}{1000}} \qquad \varepsilon = 4,455$$

 $\epsilon = (\alpha - 1) \cdot 1000$  $\alpha = \epsilon/1000 + 1$   $\alpha = 1,004455$  CO<sub>2</sub>-Fixierung durch RubisCO (Photosynthese):

 $\begin{array}{ll} & \underset{\text{Substrat}}{\text{CO}_{2 \text{ (Luft)}}} & \Leftrightarrow & \underset{\text{Produkt}}{C_{6} \text{ (Pflanze)}} \\ & & \underset{\text{RubisCO}}{\Delta_{\text{RubisCO}}} = \delta_{\text{P}} - \delta_{\text{S}} = -29,00 \ \% \\ & & \delta^{13} C_{(\text{Luft})} = -8,00 \% \\ & & & & \bullet \ \delta^{13} C_{(\text{Pflanze})} = -37,00 \% \end{array}$ 

$$\epsilon = 30,11423$$

 $\alpha = 1,03011423$ 

### Fraktionierung im geschlossenen System

 Isotopenfraktionierung kann nur dann auftreten, wenn eine Reaktion, die mit einem Isotopeneffekt belegt ist, <u>unvollständig</u> abläuft.

geschlossenes System:  $S \rightarrow P$ 

- Bei der Diskriminierung der schweren Isotope wird das Substrat angereichert
- Im geschlossenen System ist das im weiteren Verlauf gebildete Produkt gegenüber dem initialen Produkt ebenfalls immer stärker angereichert
- Das Produktreservoir n\u00e4hert sich mit zunehmendem Reaktionsfortschritt dem urspr\u00fcnglichen Substrat an
- Reagiert das Substrat vollständig zu einem einzigen Produkt, hat das resultierende Produkt die gleiche Isotopie wie ursprünglich das Substrat (da es aus denselben Isotopen besteht)

#### $\rightarrow$ Rayleigh-Destillation





Die isotopische Zusammensetzung des Produktreservoirs lässt sich über die Gleichung für das Isotopenverhältnis des Reaktionsprodukts errechnen

$$R_{\text{Substrat}} = R_{0-\text{Substrat}} f^{(\alpha-1)}$$
  
in  $\delta$  – Notierung geschrieben :  
$$\ln\left(\frac{\delta_{\text{Substrat}} + 1000}{\delta_{0-\text{Substrat}} + 1000}\right) = (\alpha - 1)\ln f = \frac{\varepsilon}{1000}\ln f$$

für kleine  $\delta$  gilt

$$\delta_{\text{Substrat}} - \delta_{\text{0-Substrat}} \cong \varepsilon \ln \mathbf{f}$$

es folgt mit der Massenbilanz  $\delta_{0-\text{Substrat}} = \mathbf{f} \cdot \delta_{\text{Substrat}} + (1 - \mathbf{f}) \delta_{\text{Produktr eservoir}}$ 

$$\Rightarrow \delta_{\text{Produktreservoir}} = \delta_{\text{Substrat}} - \frac{\varepsilon_{\text{Produkt-Substrat}} \ln f}{1 - f}$$



### Fraktionierung im offenen System

Isotopenfraktionierung kann nur dann auftreten, wenn eine Reaktion, die mit einem Isotopeneffekt belegt ist, <u>unvollständig</u> abläuft.



#### Fraktionierung bei chemischen Reaktionen

- Die Fraktionierung während einer Reaktionen wird am reaktiven Zentrum (bzw. den reaktiven Zentren) verursacht
- Der primäre Isotopeneffekt größer als der sekundäre Isotopeneffekt
- Die apparente Fraktionierung ist umso kleiner, je größer das Molekül ist, da die Fraktionierung am reaktiven Zentrum durch unbeteiligte Atome "verdünnt" wird



### Fraktionierung bei chemischen Reaktionen

- Fraktionierung bei einer Reaktion lässt Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen zu
  - Bei pH 12
    - Isotopeneffekt f
      ür N deutlich geringer als f
      ür C: Bei N nur sekund
      ärer Isotopeneffekt, da N an der Reaktion nicht direkt beteiligt ist
    - Isotopeneffekt positiv f
      ür C und N (leichte Isotope reagieren schneller, da die Bindungen leichter gebrochen werden)
  - Bei pH 3
    - Isotopeneffekte f
      ür C und N gleich ausgepr
      ägt: C und N nehmen an der Reaktion direkt teil
    - Isotopeneffekt positiv f
      ür C, aber negativ f
      ür N bei pH 3 (Protonierung des N f
      ührt zu st
      ärkerer Bindung am N → 
      Übergangszustand ist stabiler → reagiert wahrscheinlicher zum Produkt)



#### Fraktionierung bei chemischen Reaktionen

- Der Vergleich der Fraktionierung von enzymkatalysierten Reaktionen in Mikroorganismen und abiotischen Reaktionen (deren Reaktionsmechanismus bekannt ist) zeigt, welcher Mechanismus bei der Enzymreaktion genutzt wird
- Die Reaktionsmechanismen sind auch dann unterscheidbar, wenn durch verschiedene Mechanismen das gleiche Produkt gebildet wird
- Die Mechanismen von Abbaureaktionen sind auch erkennbar, wenn das Produkt nicht wiederfindbar ist, weil der Isotopeneffekt (auch) im Edukt sichtbar ist
  - Dann kann aus dem Isotopeneffekt im Edukt auf das Abbauprodukt geschlossen werden, auch wenn dieses nicht analysiert werden kann (weil es z.B. schnell weiter reagiert oder flüchtig ist)



#### Messtechnik – Theorie

- Grundlagen der Massenspektrometrie
  - Beschleunigte geladene Teilchen werden im Magnetfeld abgelenkt, ihr Ablenkradius ist dabei umso größer, je höher ihre Masse ist.



#### ope

#### Messtechnik – Theorie

Kräfte im elektrischen Feld (Beschleunigung)

für die **elektrische Energie A<sub>el</sub>** eines Ions nach durchlaufen einer Spannungsdifferenz V gilt

 $A_{el} = q U$  mit A

mit A<sub>el</sub>= Energie [J] q = elektrische Ladung [As, C]

U = Spannung [V]

für die kinetische Energie A<sub>kin</sub> einer Masse m gilt

$$A_{kin} = \frac{1}{2} m v^2$$
  
 $v = Geschwindigkeit [m/s]$ 

Wird die elektrische Energie vollständig in kinetische Energie umgewandelt, so gilt

$$A_{el} = A_{kin}$$
$$q U = \frac{1}{2} m v^2$$

#### Messtechnik – Theorie

Kräfte im magnetischen Feld (Ablenkung)

$$\vec{F}_{magn} = \mathbf{q} \cdot \vec{\mathbf{v}} \cdot \vec{\mathbf{B}} \qquad \text{mit} \quad \vec{F}_{magn} = \text{magnetische Kraft} \qquad \text{Massenträgheit (Zentrifugalkraft)}$$
  
orentzkraft 
$$\vec{B} = \text{magnetische Kraftflussdichte oder} \\ \text{magnetische Induktion} \\ \left(\vec{B} = \mu\mu_0\vec{H}, \quad \vec{H} = \text{magnetische Feldstärke}\right)$$

Die vektorielle Komponente von F steht senkrecht auf v und B (Dreifingerregel). Die Lorenzkraft führt nicht zu Beschleunigung sondern zu einer Richtungsänderung. Ihr wirkt die Zentrifugalkraft entgegen

 $\vec{F}_{zentr} = m \frac{v^2}{r}$ 

Zentrifugalkraft (Massenträgheit)

v = Geschwindigkeit [m/s]

**Beschleunigung** 

r = Radius der Kreisbahn [m]

Ablenkung im Magnetfeld

(Lorentzkraft) 🖌

$$\vec{\mathbf{F}}_{\text{zentr}} = \vec{\mathbf{F}}_{\text{magn}} \implies q \cdot v \cdot B = m \frac{v^2}{r}, \qquad \Rightarrow \mathbf{r} = \frac{\mathbf{m} \cdot \mathbf{v}}{\mathbf{q} \cdot \mathbf{B}}$$



### Messtechnik – Theorie

Verknüpfung elektrischer und magnetischer Felder



aus 
$$v = \sqrt{2 \frac{q \cdot U}{m}}$$
  
und  $r = \frac{m \cdot v}{q \cdot B}$ 

(Beschleunigung im elektrischen Feld)

(Ablenkung im magnetischen Feld/Massenträgheit)

folgt 
$$r = \left(\frac{m}{q \cdot B}\right) \sqrt{2 \frac{q \cdot U}{m}} \Rightarrow r = \sqrt{\frac{m}{q}} \sqrt{2U} \frac{1}{B}$$
$$\Rightarrow \frac{rB}{\sqrt{2U}} = \sqrt{\frac{m}{q}}$$

d.h. für  $m_2 > m_1$  gilt  $r_2 > r_1$  (mit  $q_1 = q_2$ )

 $\rightarrow$  schwere Teilchen werden weniger stark abgelenkt

### Messtechnik – Massenspektrometer

#### IRMS (Isotope Ratio Massenspektrometrie)

Es werden schwere und leichte Isotope einer Probe gleichzeitig parallel in verschiedenen Auffängern gemessen

≠ "normales" Massenspektrometer, dort werden verschiedene Massen nacheinander bestimmt

Durch gleichzeitiges Messen der schweren und leichten Isotope k
ürzen sich Schwankungen in Ionenausbeute, Beschleunigungsspannung, Magnetfeld etc. heraus

#### → deutlich höhere Messgenauigkeit als bei sequentieller Messung

Die Ergebnisse werden relativ zum Arbeitsstandard angegeben, der seinerseits gegen einen Sekundärstandard geeicht wurde

→ es werden nur relative Unterschiede zwischen Standard und Probe bestimmt V2 02 CO2 28 32 44 29 33 45 m/z 30 34 46

### Messtechnik – Massenspektrometer

- Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers
  - 1 Probeneinlass
  - <sup>2</sup> Ionenquelle (Ionisierung der Probemoleküle)
  - Ionenbeschleunigung und –fokussierung im Flugrohr
  - 4 Ablenkung im Magnetfeld
  - <sup>5</sup> Detektion der Ionen nach Massen getrennt in Faraday-Cups
  - <sup>6</sup> Die gesamte Flugbahn der Ionen liegt unter Hochvakuum (10<sup>-7</sup> bis 10<sup>-9</sup> mbar), um Teilchenkollisionen zu vermeiden



000



### Messtechnik – Massenspektrometer

#### Ionengenerierung

- In der Ionenquelle werden aus einem erhitzten Wolframdraht (Filament) Elektronen freigesetzt und zur Trap plate beschleunigt (ca. 100V zwischen Filament und Trap)
- Durch Anlegen eines magnetischen Feldes werden die Elektronen auf eine Kreisbahn gezwungen, dadurch erhöht sich die Kollisionswahrscheinlichkeit mit dem Probegas (auf ~1‰)
- Probegas-Moleküle werden durch Kollision mit Elektronen ionisiert (z.B: N<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, …)



### Messtechnik – Massenspektrometer

#### Ionenfokussierung

- Ionisierte Moleküle werden durch eine angelegte Spannung (3-10 kV) ins Massenspektrometer beschleunigt (bei 3kV wird ein CO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion auf 1,15·10<sup>7</sup> cm/s = 414 000 km/h beschleunigt)
- Die Fokussierung des Ionenstrahls erfolgt durch ein Elektrodensystem


#### Messtechnik – Massenspektrometer

#### Ablenkung der Ionen im Magnetfeld

Es werden Elektromagnete eingesetzt, die auf verschiedene Massebereiche eingestellt werden können

(z.B. m/z = 28,29,30; 44,45,46)

- Ionen verschiedener Massen (d.h. verschiedener Isotopie) werden auf unterschiedliche Kreisbahnen abgelenkt und können separat aufgefangen werden.
  - → deutlich höhere Messgenauigkeit als bei sequentieller Messung





#### Messtechnik – Massenspektrometer

Detektion der Ionen in Faraday-Cups

Ionen werden in Faraday Cups aufgefangen. Die Oberfläche wirkt als Dynode, d.h. sie emittiert für jedes auftreffende Ion ein Elektron; diese Elektronen können nach Verstärkung als Strom gemessen werden. Die seltenen (schweren) Massen werden dabei höher verstärkt als die häufigen





H.

### Messtechnik – Massenspektrometer

- In den Faraday Cups werden Moleküle aufgefangen, aus denen Isotopenhäufigkeiten errechnet werden
  - □ Bei der Messung von N:
    - $m = 28: ^{14}N_2$
    - m = 29: <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N

m = 30: <sup>15</sup>N<sub>2</sub> (und <sup>14</sup>N<sup>16</sup>O als Verunreinigung aus der Verbrennung bzw. als Ionisationsfragmente in der Ionenquelle)

- Da die Häufigkeit von <sup>15</sup>N<sub>2</sub> extrem gering ist (0,0013%) spielt die Verunreinigung durch NO eine sehr große Rolle und die relative Häufigkeit von <sup>15</sup>N<sub>2</sub> ist nur ungenau bestimmbar
- Bei den meisten Messungen kann die <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Häufigkeit aus der <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N-Häufigkeit berechnet werden
- Bei manchen Studien (z.B. Denitrifikationsprozesse mit Traceranwendung) entsteht aber ein Nicht-Gleichgewicht zwischen <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N und <sup>15</sup>N<sub>2</sub>
  - Zur Herstellung des Gleichgewichts zwischen <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N und <sup>15</sup>N<sub>2</sub> werden die N<sub>2</sub>-Moleküle durch Mikrowellenstrahlen zerstört, bei der Neubildung von N<sub>2</sub> sind <sup>14</sup>N und <sup>15</sup>N dann stochastisch verteilt (Mikrowellen-Equilibierung)

## Messtechnik – Massenspektrometer

- In den Faraday Cups werden Moleküle aufgefangen, aus denen Isotopenhäufigkeiten errechnet werden
  - □ Bei der Messung von C bzw. O:
    - Es existieren eine Reihe von Isotopologen (d.h. Moleküle unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung)
    - **m = 44:**  ${}^{12}C^{16}O_2$
    - **m = 45:**  ${}^{12}C^{16}O^{17}O, {}^{13}C^{16}O_2$
    - **m = 46:**  ${}^{12}C^{16}O^{18}O, {}^{12}C^{17}O^{17}O$
    - m = 47: <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sup>17</sup>O, <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O, <sup>13</sup>C<sup>17</sup>O<sub>2</sub>
    - m = 48: <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C<sup>17</sup>O<sup>18</sup>O
    - m = 49:  ${}^{13}C^{18}O_2$
    - Die Isotopologe mit mehr als einem seltenen Isotop (<sup>13</sup>C, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>O) können vernachlässigt werden
    - Zur Bestimmung der <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-Häufigkeit aus der Masse 45 muss die <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>17</sup>O-Häufigkeit über einen Korrekturterm berücksichtigt werden (indem die <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>17</sup>O-Häufigkeit aus der <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O-Häufigkeit abgeschätzt wird)

### Alternativen zur Massenspektrometrie

IR-Spektroskopie (Cavity Ring Down Spektroskopie) an CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O oder H<sub>2</sub>O

Kleine Moleküle mit mit veränderbarem oder induzierbarem Dipolmoment
 (z.B. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, aber nicht N<sub>2</sub>) werden durch Absorption von Infrarot-Strahlung
 zu Schwingungen angeregt.

Die Resonanzwellenlänge ist dabei für die Isotope unterschiedlich

- Die Stärke der Absorption ist abhängig von der Konzentration. Aus dem Konzentrationsverhältnis lässt sich das Isotopenverhältnis bestimmen
- Die notwendige Empfindlichkeit und Genauigkeit wird dadurch erreicht, dass der Messstrahl die Messkammer sehr oft (100 000 mal) durchläuft
- Durch Absorption verliert der Messstrahl an Intensität, die Abklingdauer ist proportional zur Konzentration



#### ope

#### Messtechnik – Peripherie

Dual-Inlet (DI-IRMS)

- Das Probegas wird direkt in die Ionisationskammer eingelassen (d.h. es kommt kein Trägergas zum Einsatz)
- Referenzgas und Probe werden mehrmals abwechselnd gegeneinander gemessen
  - die Messgenauigkeit ist sehr hoch
  - es werden relativ hohe Probemengen benötigt
  - Die Probenvorbereitung muss im Vorfeld (off-line) erfolgen, was sehr zeitaufwändig ist





#### Messtechnik – Peripherie

#### Continuous Flow (CF-IRMS)

- Probe wird mit einem Trägergas (He) über den Open Split in das Massenspektrometer geleitet
- Benötigte Probenmengen sind sehr klein

(am **Open Split** gelangt nur ein Bruchteil der Probe in das MS)

→ Messgenauigkeit ist geringer als bei Dual-Inlet, da jede Probe nur einmal gemessen wird und die (relativ) großen He-Mengen stören können

→ Die Probenvorbereitung geschieht direkt vor dem Einleiten in das Massenspektrometer (online), dadurch sind viel höhere Probenzahlen möglich als bei DI







# Messtechnik – Peripherie

200

#### Massenspektrometer

- □ dual inlet (DI)
  - HDO Equilibrator, H-Device (Wasser)
  - Kiel-Device (für Carbonate)
- □ continuous flow (CF)
  - Elemental Analyser (EA-IRMS)
  - High Temperature Conversion/ Elemental Analyser (TC/EA-IRMS)
  - Gas chromatography (GC-IRMS)
  - Precon, Gasbench
  - HPLC

# Messtechnik – Peripherie

#### Elementaranalysator (C, N, S) – EA

- Die Probe wird im Oxidationsreaktor unter O<sub>2</sub>-Zugabe schlagartig verbrannt, dabei dient Wolframoxid und versibertes Cobaltoxid als Katalysator. Es entstehen CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> bzw. NO<sub>x</sub>.
- Die N-haltigen Verbrennungsgase werden im Reduktionsreaktor über Kupfer zu N<sub>2</sub> reduziert.
- Die Messgase werden über eine Wasserfalle geleitet, an einer GC-Säule getrennt und im Massenspektrometer analysiert.







### Messtechnik – Peripherie

High Temperature Conversion (O, H, NO<sub>3</sub>-N) – TC/EA

Die Proben werden unter Sauerstoffabschluss pyrolysiert, dabei wird der Sauerstoff in der Probe an "glassy carbon"zu CO umgewandelt, Wasserstoff wird zu H<sub>2</sub>, Nitrat-N zu N<sub>2</sub> reduziert







# Peripherie

- Gasproben
  - Bei genügend hoher Konzentration können Gasproben (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>) direkt nach Wasserfalle, gaschromatographischer Trennung und ggf. Umwandlung in Messgas gemessen werden
    - Direkte Injektion: Die Probe wird mit einer Spritze direkt durch ein Septum auf die Chromatographiesäule injiziert
    - Loop-Injektion: Die Probe wird in eine Probeschleife gespült und anschließend im He-Strom in das Massenspektrometer geleitet
      - Vorteil ist, dass die Probe nicht mit der Atmosphäre in Kontakt kommt









# Messtechnik – Peripherie

#### Gasproben

- Bei genügend hoher Konzentration können Gasproben (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>) direkt nach Wasserfalle, gaschromatographischer Trennung und ggf. Umwandlung in Messgas gemessen werden
- Bei geringen Konzentrationen werden die Probengase in einer Kältefalle mit flüssigen Stickstoff aufkonzentriert (Kryofocus)

   → Precon



## Messtechnik – Peripherie

#### Wasser

- Die Bestimmung von H und O an einer Probe ist über den TC/EA im Continous Flow-Modus möglich, hierbei sind die höchsten Probendurchsätze realisierbar
- Zur Bestimmung der O-Istotopie von Wasser kann flüssiges H<sub>2</sub>O mit einer CO<sub>2</sub> enthaltenden Gasphase equilibiert werden, dabei tauschen die Wasserund CO<sub>2</sub>-Sauerstoffatome aus, CO<sub>2</sub> wird analysiert und erlaubt Rückschlüsse auf die O-Isotopie im Wasser.

$$O=C=O + H_2O \implies H_2CO_3 \implies O=C=O + H_2O$$

- Der Austausch ist mit Fraktionierung belegt, das Ausmaß der Fraktionierung ist stark temperaturabhängig, daher muss die Reaktion im Thermostaten stattfinden
- Zur H<sub>2</sub>-Bestimmung wird Wasser über einem Chrom-Reaktor zu H<sub>2</sub> reduziert und kann im Dual-Inlet-Verfahren gemessen werden (H/D-Device)

$$2 \operatorname{Cr} + 3 \operatorname{H}_2 O \implies \operatorname{Cr}_2 O_3 + 3 \operatorname{H}_2$$

#### Substanzspezifische Analyse (CSIA)

GC-C-IRMS (gas chromatography-combustion-IRMS)

□ Gaschromatographische Trennung, Isotopenbestimmung nach

ratio

Umwandlung in CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> (EA-Mode)

111



### Substanzspezifische Analyse (CSIA)

GC-C-IRMS (gas chromatography-combustion-IRMS)

Gaschromatographische Trennung, Isotopenbestimmung nach

ratio

Umwandlung in CO, H<sub>2</sub> (TC/EA-Mode)



# Substanzspezifische Analyse (CSIA)

#### Derivatisierung vor GC-Analyse

- Viele polare Moleküle (Zucker, Aminosäuren, …) sind nicht über GC trennbar, da sie sich nicht in die Gasphase überführen lassen
- Bei der Derivatisierung werden polare Gruppen in unpolare umgewandelt und die Substanzen lassen sich in die Gasphase überführen
- Probleme
  - Die Derivatisierungreaktion kann der Fraktionierung unterliegen (die korrigiert werden kann, wenn sie reproduzierbar ist; die Messgenauigkeit nimmt dabei ab)
  - Durch die Einführung zusätzlicher C-Atome in die Zielsubstanzen wird die Messgenauigkeit geringer.





# Substanzspezifische Analyse (CSIA)

Flüssigkeitschromatographie (LC-IRMS)

100

- Eignet sich f
  ür polare (d.h. wasserl
  ösliche) Stoffe, die sich nicht über GC trennen lassen (Aminos
  äuren, Zucker, …)
- Nasschemische Oxidation der Probesubstanzen zu CO<sub>2</sub> mit Peroxodisulfat (Oxidationsmittel) und Phosphorsäure nach HPLC-Trennung

 $6 S_2 O_8^{2-} + C_2 H_5 OH + 3 H_2 O \implies 2 SO_4^{2-} + 2 CO_2 + 12 H^+$ 

Überführung des CO<sub>2</sub> in die Gasphase an einer Gasaustausch-Membran und Messung am IRMS





# Probenvorbereitung – Feststoffe

C/N-Analyse

- Proben müssen trocken und homogen sein (gemahlen)
  - siehe "Genauigkeit"
- O/H-Analyse
  - Proben müssen trocken und homogen sein (gemahlen)
    - siehe "Genauigkeit"
  - Proben können H mit atmophärischem Wasserdampf austauschen, dieser Effekt muss korrigiert werden
    - Eine Möglichkeit ist, die Proben mit Wasserdampf bekannter Isotopie ins Gleichgewicht zu bringen
    - Die H-Isotopie kann nur an Molekülen gemessen werden, die zumindest teilweise stabil (irreversibel) gebundende H-Atome enthalten



# Probenvorbereitung – Wasser

Das Wasser aus Boden- oder Pflanzenproben muss vor der Messung extrahiert werden, die Extraktion muss möglichst vollständig sein

- Zentrifugation
- Azeotrope Destillation
  - Der Probe wird Toluol im Überschuss zugesetzt. Toluol und Wasser formen ein Azeotrop; dadurch wird beim Verdampfen des Toluols alles Wasser aus der Probe entfernt.

cooling water

 Toluol und Wasser sind (fast) nicht mischbar. Daher bildet sich nach der Verdampfung im Auffanggefäß ein Zweiphasensystem und die Wasserprobe kann einfach vom Toluol getrennt werden



# Probenvorbereitung – Wasser

Das Wasser aus Boden- oder Pflanzenproben muss vor der Messung extrahiert werden, die Extraktion muss möglichst vollständig sein

- □ Kryo-Destillation
  - Die Probe wird in flüssigem Stickstoff (-196°C) eingefroren und evakuiert
  - Die Probe wird im stationären Vakuum erhitzt. Der entstehende Wasserdampf wird in Vorlagebehältern in flüssigem Stickstoff aufgefangen; so wird das Wasser (fast?) vollständig aus der Probe entfernt









#### Probenvorbereitung

Um einen "genauen" Messwert für eine Probe zu erhalten, sind zwei Dinge nötig:

- Der Messwert muss "präzise" sein
  - Messwiederholungen liefern einen sehr ähnlichen Messwert

     Die Messungen haben einen geringen zufälligen Fehler
- Der Messwert muss "wahr" sein
  - Der gelieferte Messwert ist nahe am "wahren" Wert

 $\rightarrow$  Die Messungen haben einen geringen systematischen Fehler



Zunehmende Präzision

Zufällige Fehler lassen sich durch häufige Messwiederholung erkennen und korrigieren; systematische Fehler sind nicht ohne weiteres erkennbar und daher sehr tückisch

# Messtechnik – Probenvorbereitung

Um einen "genauen" Messwert zu erhalten, müssen zufällige Fehler und systematische Fehler vermieden werden

- Probenahme: eine repräsentative Teilprobe muss entnommen werden. Voraussetzung dafür ist eine gute Homogenisierung der Probe (Mahlen!)
  - Alternativ kann die gesamte Probe analysiert werden (z.B. ganze Tiere, Knospe...)
- Es dürfen nicht systematisch Teile der Probe verloren gehen (z.B. durch Verdampfen bei der Trocknung), die möglicherweise ein anderes Isotopenverhältnis habe als die Gesamtprobe



# Messtechnik – Probenvorbereitung

Um einen "genauen" Messwert zu erhalten, müssen zufällige Fehler und systematische Fehler vermieden werden

- Umsetzungen (Reaktionen) müssen quantitativ erfolgen (vgl. Raleigh-Destillation: keine Fraktionierung bei vollständigem Umsatz)
  - Oder die Umsetzungen laufen so reproduzierbar, dass die auftretende Fraktionierung immer gleich ist. Sie kann dann bestimmt und rechnerisch korrigiert werden
- Die gesamte Probe muss der Analyse zugeführt werden
  - Z. B. Chromatographie: Schwere Isotope sind vorzugsweise in der Peakfront zu finden

Nur durch die Integration über den gesamten Peak wird das richtige Isotopenverhältnis ermittelt





#### Genauigkeit

Um einen "genauen" Messwert zu erhalten, müssen zufällige Fehler und systematische Fehler vermieden werden

- Kurze, hohe Peaks ergeben genauere Ergebnisse als lange, flache Peaks (bei gleicher Peakfläche
  - Der Grund hierfür ist, dass der Hintergrundwert über die gesamte Peakbreite abgezogen werden muss. Je länger der Peak ist, desto größer ist der einfluß der (mehr oder weniger genauen) Hintergrundbestimmung



#### lange, flache Peaks

#### kurze, hohe Peaks

# Genauigkeit – Post hoc Korrektur

Die Proben werden gegen ein Referenzgas gemessen

- Dieses wird direkt, dh. ohne Probenvorbereitung, Reaktion o.ä. in das Massenspektrometer geleitet
- Das Referenzgas ist über Laborstandard auf der internationalen Skala verankert.
- Laborstandard werden (auch) dazu verwendet, um Gerätedrift (der Peripheriegeräte oder des Massenspektrometers) zu erkennen und zu korrigieren
  - □ Zeit-Drift: Die Deltawerte der Laborstandards verschieben sich innerhalb einer Sequenz (verursacht z.B. durch Temperaturverschiebung, ..., ... )
  - Mengenabhängigkeit: Die Deltawerte ändern sich in Abhängigkeit der Einwaagemenge (dh. Peakhöhe), verursacht z.B. durch Verschmutzung der Ionenquelle, ..., ...)
  - Blank-Korrektur: Verunreinigungen (aus der Peripherie oder des massenspektrometers) können die Deltawerte besonders bei kleinen Probenmengen beeinflussen
    - Blank-Korrektur ist meist nicht notwendig, wenn durch Chromatographie die Verunreinigung von der Probe getrennt wird

# Genauigkeit – Post hoc Korrektur

#### Driftkorrektur

- Die Ergebnisse des Standards werden genutzt, um Zeit- onder Mengenabhängigkeit der Ergebnisse zur erkennen
  - Achtung: Große und kleine Probenmengen müssen gleichmäßig über die gesamte Messsequenz verteilt sein, um Zeit- und Mengenabhängigkeiten unterscheiden zu können
- □ Standards werden auf die wahren Werte korrigiert
- Die gleiche Korrektur wird auf die (unbekannten) Proben angewendet



# Genauigkeit – Post hoc Korrektur

#### Hintergrund(Blank)-Korrektur

- Beiträge von nicht-Probenmaterial (z.B. Luft-N<sub>2</sub>, Kohlenstoff aus den Zinnschiffchen für die EA-Analyse,...) müssen aus dem Ergebnis der Proben herausgerechnet werden
- Die Menge und Isotopie des Blank können bestimmt werden über
  - direkte Messung (wenn der Hintergrund hoch genug ist f
    ür eine dirkete Isotopiebestimmung)
  - Extrapolation der Auftragung 1/Menge vs. delta-Wert (Keeling-plot) von mehreren Standardsubstanzen mit unterschiedlicher Isotopie
- Die Mathematische Korrektur der gemessenen Werte erhöht die Ungenauigkeit der Messung durch die Fehlerfortpflanzung erheblich (besonders wenn Probe und Blank deutlich unterschiedliche Isotopie haben)



#### Markierungstechniken

Langzeitmarkierung (Continuous labelling)

- □ Erlauben die quantitative Bestimmung von (Brutto-) Umsatzraten
  - z.B.: Buchen wachsen unter markierter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre
- Kurzzeitmarkierung, Tracer (Pulse-chase labelling)
  - Ermöglichen es, das Schicksal einer bestimmten Substanz (bzw. einzelner Atome) innerhalb eines Systems zu verfolgen
  - Erlauben die Erfassung von Prozessen, die sonst nicht messbar sind (Zeit- bzw. Mengeneinschränkung)
    - z.B.: Markierte Streu wird im Boden zersetzt



#### Markierungstechniken

#### Arten der Traceranwendung

- hohe Markierung zur Minimierung der Systemstörung, Diskriminierung wird vernachlässigbar
  - geringe Zugabemengen z.B. von <sup>15</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (99at%) stören nicht den Stickstoffhaushalt des Bodens, ermöglichen aber die Wiederfindung des <sup>15</sup>N in allen Bodenkompartimenten (Nitrat, Ammonium, DON, Norg, Pflanzen, N2O, N2)
- geringe Markierung (innerhalb der natürlichen Abundanz) zur Kostenminimierung
  - Substanzen, die aus natürlichen Quellen stammen, werden in einem System mit abweichender Isotopie als Tracer eingebracht
    - □ CO<sub>2</sub> aus Methan (-48 ‰ gegenüber -8 ‰ in der Atmosphäre)
    - □ C4-Pflanzen (Mais, -12 ‰) auf einem C3-Boden (z.B. Wald, Weizen, -30 ‰)
  - Eignet sich insbesondere f
    ür Langzeitexperimente

#### Rechnen mit Anreicherungen

100



#### Rechnen mit Anreicherungen

000



### Rechnen mit Anreicherungen

200

#### Geringe Anreicherung:

- □ Großer Einfluss des Hintergrundniveaus → Atom% vs. Atom%excess
- Hohe Anreicherung:
  - □ Geringerer Einfluss des Hintergrundniveaus,
  - Merklicher Unterschied zw. Atom% und Delta-permil





#### Markierungstechniken

- Isotope pool dilution
  - Zur Bestimmung einer Poolgröße wird einem Pool unbekannter Größe eine bekannte Menge Marker der gleichen Substanz zugegeben. Über die Markierung des Gesamtpools kann die Größe des unmarkierten Pools bestimmt werden.



$$P_{t} \cdot at\%_{t} = P_{1} \cdot at\%_{1} + P_{2} \cdot at\%_{2}$$
  
ausserdemgilt  
$$P_{t} = P_{1} + P_{2}$$
  
$$P_{1} = \frac{P_{2} \cdot at\%_{2} - P_{2} \cdot at\%_{t}}{(at\%_{t} - at\%_{1})}$$

P: Poolgröße at%: Markierung des Pools



### Markierungstechniken

- Isotope pool dilution
  - □ Problemstellung: Bestimmung der Zu- und Abflussraten eines Pools
  - Zur Erfassung der Bruttoumsatzraten (Bildungsrate m, Abbaurate i)
     im Gegensatz zur Nettorate (d.h. die Änderung der Poolgröße (= m i)) wird der Pool S einheitlich isotopisch markiert.
  - Dies hat zur Folge, dass Verluste aus Pool S ebenfalls isotopisch markiert sind; die Bildung aber weiterhin aus unmarkierter Substanz erfolgt.





#### Markierungstechniken

#### Isotope pool dilution

- □ Verluste aus dem Pool (Abbaurate i) S\* 15 10 S\* 5 ändern die Isotopie nicht, 25% S\* 25% S\* da sowohl markierte als auch S S 30 45 15 unmarkierte Substanz abgebaut wird.
- Durch die Zufuhr neuer, unmarkierter Substanz (Bildungsrate m) wird die Isotopie des Pools verändert



#### Markierungstechniken

- Isotope pool dilution
  - □ Voraussetzungen
    - Der markierte Pool ist einheitlich markiert
    - Alle Prozesse laufen nach einer Kinetik nullter Ordnung ab
      - (d.h. die Raten sind konstant und damit unabhängig von der Substratmenge)
    - □ Es findet keine Diskriminierung bei der Zufuhr bzw. Verlust aus dem Pool statt
    - D Markierte Substanz, die den Pool verlässt, wird nicht wieder in den Pool eingebracht

Die Bildungsrate m und Abbaurate i lassen sich nach folgenden Formeln berechnen

$$m = \frac{S_0 - S}{t} \frac{\ln \frac{S_0^* S}{S^* S_0}}{\ln \frac{S_0}{S}}, \quad i \neq m \qquad i = \frac{S_0 - S}{t} \frac{\ln \frac{S_0^*}{S^*}}{\ln \frac{S_0}{S}}, \quad i \neq m$$

$$m = i = \frac{S_0}{t} \ln \frac{S_0^*}{S^*} \quad i = m$$

mit S = Substrat, S<sup>\*</sup> = markiertes Substrat, Subskripte t und 0 beziehen sich auf die Zeitpunkte t bzw. t=0

(nach Kirkham & Bartholomew 1954)
## Mischungsrechnung – two pool mixing model

Mischungsrechnung mit zwei Quellen (two pool mixing model)

Der Beitrag eines markierten Teilpools zu einem Gesamtpool kann über folgende Gleichungen errechnet werden:

$$M_{Mix} = M_L + M_U$$
 (Massenbilanz)  
 $\Rightarrow M_L = M_{Mix} - M_U$ 

 $M_{Mix} \cdot at\%_{Mix} = M_{L} \cdot at\%_{L} + M_{U} \cdot at\%_{U}$ 

(Isotopische Massenbilanz)

Einsetzen und Umstellen ergibt

$$M_{L} = \left(\frac{at\%_{Mix} - at\%_{U}}{at\%_{L} - at\%_{U}}\right)$$

at% <sub>U</sub>	at% <sub>Mix</sub>	at% <sub>L</sub>
at% <sub>Mix</sub> - at% <sub>U</sub>		
	at% <sub>L</sub>	– at% <sub>U</sub>

100

## Mischungsrechnung – two pool mixing model



## Mischungsrechnung – Keeling plot

### Analyse eines Mischungssystems

 Konstanter Beitrag von Quelle 1 mit unterschiedlichen Mengen aus Quelle 2 (und: Isotopien der Quellen sind verschieden!)

- Beispiel: Atmosphärenluft (360ppm CO<sub>2</sub>) gemischt mit CO<sub>2</sub> aus der Bodenatmung
- Auftragung der reziproken Konzentration (1/c) gegen die Isotopie ergibt eine Gerade

#### y = ax + b

 Der Achsenabschnitt b der Geradengleichung gibt die Isotopie der Quelle 2 an,

denn für x = 0 gilt y = b; außerdem ist  $c = 1/x = 1/0 = \infty$ 

Der Wert b wird also bei "unendlich hoher"  $CO_2$ -Konzentration erreicht. Da der Beitrag von Quelle 1 konstant bleibt (z.B. 360ppm) ist er für c =  $\infty$  vernachlässigbar. Der  $\delta$ -Wert für Quelle 1 kann abgeschätzt werden aus den geringsten Konzentrationswerten (d.h. kein Beitrag aus Quelle 2).





## Markierungstechniken

Welche Voraussetzung müssen erfüllt sein?

- Das untersuchte System darf durch die Zugabe der markierten Substanz nicht gestört werden.
- Die Anreicherung muss im Zielkompartiment groß genug sein.



## Markierungstechniken

- Welche Voraussetzung müssen erfüllt sein?
  - Die Anreicherung muss im Zielkompartiment groß genug sein.
  - Das untersuchte System darf durch die Zugabe der markierten Substanz nicht gestört werden.
- Mögliche systematische Fehler
  - Fraktionierung
    - Unterschiede zwischen Pools werden über- oder unterschätzt, wenn der Ubergang zwischen beiden mit Fraktionierung belegt ist
    - Bei der Probenaufbereitung kann Fraktionierung zu fehlerhaften Resultaten f
      ühren (z.B. Fällung von CO<sub>2</sub> als Carbonat, Derivatisierungsreaktionen für substanzspezifische Analysen,...)

□ Fraktionierungseffekte lassen sich durch Einsatz hoher Markierung umgehen

- Moleküle sind in sich uneinheitlich markiert
  - (z. B. positionsspezifische Markierung im Zuckermolekül)



positionsspezifische Unterschiede im Deltawert zwischen C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub>-Glucose (Abweichung vom Mittelwert)

### e

## Markierungstechniken

### Mögliche systematische Fehler

- Uneinheitliche Markierung
  - Verschiedene Kompartimente von Pflanzen oder Tieren haben unterschiedliche Umsatzzeiten, d.h. die Raten mit denen der Marker aufgenommen wird, ist unterschiedlich
    - "Schnelle" Pools werden stärker markiert als "langsame" Pools
    - "Sehr langsame" Pools sind bei "zu kurzen"
       Experimenten nicht sichtbar

$$\rightarrow \Delta$$
(Weizen/Mais) = ~ 13‰

$$\rightarrow \Delta(\text{Leber}_{t=200d}) = 3,2\%$$



Gannes, del Rio & Koch 1998 Comp. Biochem. Physiol.

## Markierungstechniken

### Mögliche systematische Fehler

- Uneinheitliche Markierung
  - Verschiedene Kompartimente von Pflanzen oder Tieren haben unterschiedliche Umsatzzeiten, d.h. die Raten mit denen der Marker aufgenommen wird, ist unterschiedlich
    - "Schnelle" Pools werden stärker markiert als "langsame" Pools
    - In Abbauexperimenten sind "schnelle" Pools überrepräsentiert
      - z.B. nimmt die Markierung im Schleim sehr stark ab, aber der Schleim macht nur einen sehr geringen Teil der Regenwurmbiomasse aus
    - "Langsame" Pools können nicht beobachtet werden



### → Die Bestimmung von Poolanzahl und -größen ist bei uneinheitlicher Markierung fehlerhaft

## Markierungstechniken

### Mögliche systematische Fehler

- Uneinheitliche Markierung
  - Ganze Pflanzen (oder Tiere), die als Marker eingesetzt werden sollen, sind in verschiedenen Kompartimenten uneinheitlich markiert (z.B. freie Zucker stärker als Cellulose, Blätter stärker als Holz)
    - "Schnelle" Pools werden stärker markiert als "langsame" Pools, wenn diese überproportional schnell abgebaut werden, wird über die Isotopenanalyse der Umsatz des Gesamtstoffes überschätzt



→ Die Bestimmung von Umsatzraten in Abbauexperimenten ist bei uneinheitlicher Markierung fehlerhaft

## <sup>13</sup>C-Diskriminierung - C<sub>3</sub>-Photosynthese

Photosynthese von C<sub>3</sub>-Pflanzen

100



## Fraktionierungsmodell C<sub>3</sub>

<sup>13</sup>C-Fraktionierung von C<sub>3</sub>-Pflanzen

$$\Delta = a + (b - a) \qquad \frac{p_i}{p_a}$$



- $\square p/p_a$  wird in erster Linie durch die stomatäre Leitfähigkeit gesteuert
- □ Je kleiner  $p/p_a$  desto kleiner wird die Isotopendiskriminierung  $\Delta$
- Je größer p/p<sub>a</sub> desto stärker kann die Isotopendiskriminierung durch die RuBisCo wirksam werden

## Water use efficiency" (WUE) und $\delta^{13}C$

- Wassernutzungseffizienz (WUE) ist das Verhältnis aus CO<sub>2</sub>-Aufnahme zu Wasserverlust über die Stoma
- WUE = mmol  $CO_2$  fixiert / mol  $H_2O$  transpiriert

WUE ~  $0.8 - 1.5 \text{ mmol CO}_2 / \text{mol H}_2\text{O}$  (für C<sub>3</sub>-Pflanzen)



- Der Wasserdampfverlust steigt proportional mit der Stomaöffnung, da der Wasserdampfgradient zwischen Innenraum und Atmosphäre unabhängig von der Stomaöffnung gleich bleibt
- Die Photosyntheserate sinkt unterproportional bei Schließung der Stomata da die RubisCO auch bei niedrigen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen effizient arbeitet
- → Die WUE steigt mit sinkender stomatärer Leitfähigkeit, d.h. mit zunehmender Schließung der Stomata

## Water use efficiency" (WUE) und $\delta^{13}\text{C}$

 Für C<sub>3</sub>-Pflanzen gilt: Je größer die stomatäre Leitfähigkeit, desto negativer der δ <sup>13</sup>C-Wert. (bei gleicher CO<sub>2</sub>-Konzentration bzw. Helligkeit)

 Über diese Abhängigkeit der Fraktionierung von der stomatären Leitfähigkeit bei C<sub>3</sub>-Pflanzen stehen der δ<sup>13</sup>C und WUE miteinander in Beziehung

 $\rightarrow$  der  $\delta$  <sup>13</sup>C-Wert von C<sub>3</sub>-Pflanzen kann als Index der WUE dienen



## Wasserangebot und $\delta^{13}C$ im Stammholz

 $\delta^{13}$ C-Werte im Stammholz von Eucalyptus globulus mit und ohne Bewässerung



- Die Bewässerung erhöht die stomatäre Leitfähigkeit und die <sup>13</sup>C Fraktionierung
- Der sommerliche δ<sup>13</sup>C-Anstieg wird hierdurch unterdrückt.
- → Der  $\delta^{13}$ C-Wert kann Auskunft geben über die Wachstumsbedingungen von C<sub>3</sub>-Pflanzen

100

## <sup>13</sup>C-Diskriminierung - $C_4$ -Photosynthese



## Fraktionierungsmodell C<sub>4</sub>

<sup>13</sup>C-Diskriminierung von C<sub>4</sub>-Pflanzen

$$\Delta = a + (b_4 + b_3 \phi - a) \frac{p_i}{p_a}$$

- $\Delta$  = Diskriminierung
- a = Fraktionierung durch Diffusion (-4,4 ‰)
- $b_4$  = Fraktionierung durch PEP-Carboxylase (5,7 ‰)
- $b_3$  = Fraktionierung durch RuBisCO (-27 ‰)
- $\phi$  = Anteil des PEP-fixierten C, der als CO<sub>2</sub> entweicht (liegt meist bei 0,2 – 0,3)
- $p_i = CO_2$ -Konzentration im Blatt
- $p_a = CO_2$ -Konzentration in der Außenluft
- Bei steigendem  $p_i/p_a$  sinkt die Isotopendiskriminierung  $\Delta$ 
  - □ Der  $p_i/p_a$  Effekt wirkt entgegengesetzt wie bei den C<sub>3</sub>-Pflanzen
  - Der p<sub>i</sub> /p<sub>a</sub> Effekt ist bei C4-Pflanzen wesentlich kleiner, weil die Diskriminierung von PEP und RuBisCO einander entgegenwirken



Farquhar 1983

## cope

## Steuergrößen des $\delta^{13}$ C-Wertes

# Beeinflussung des p<sub>i</sub>/p<sub>a</sub>: Umweltfaktoren

Strahlung, CO<sub>2</sub>-Konz. Wasserdampfdefizit Wasserverfügbarkeit Boden Salzgehalt Boden Höhenlage, Exposition



### Biolog. Faktoren

Genetische Variation

Wuchsform

Konkurrenz

Entwicklungsstadium

Photosynthesekapazität



000

## Wasserkreislauf im terrestrischen Ökosystem



- Bei der Verdunstung treten sowohl Gleichgewichtsfraktionierung als auch kinetische Fraktionierung auf
  - → Wasserdampf ist isotopisch abgereichtert (leicht)
- Das Ausregnen von Wasserdampf erfolgt in einer Gleichgewichtsreaktion, dabei regnen die schweren Isotope bevorzugt aus
  - $\rightarrow$  der "erste Regen" ist isotopisch angereichert (schwer)
  - $\rightarrow$  der Wasserdampf wird mit zunehmendem Ausregnen leichter



Bei der Verdunstung tritt Fraktionierung auf. Diese wird verursacht durch

Gleichgewichtsfraktionierung und

000

diffusive kinetische Fraktionierung



- Der diffusive kinetische Isotopeneffekt ist abhängig vom Luftfeuchtigkeitsunterschied Δh = 1 – h<sup>•</sup><sub>a</sub> in der Diffusionsschicht
  - Die Fraktionierung nimmt mit Δh zu

200

 Die Gleichgewichtsfraktionierung von <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H bei der Verdunstung ist temperaturabhängig

t (°C)	<sup>2</sup> ε <sub>v/l</sub> (‰)	<sup>18</sup> ε <sub>v/l</sub> (‰)
0	-101.0	-11.55
5	- 94.8	-11.07
10	- 89.0	-10.60
15	- 83.5	-10.15
20	- 78.4	- 9.71
25	- 73.5	- 9.29
30	- 68.9	- 8.89
35	- 64.6	- 8.49
40	- 60.6	- 8.11



- Das Ausregnen aus einer Wasserdampfwolke bei sinkender Temperatur (und damit sinkender Wasserdampfgehalte) folgt einer Rayleigh-Destillation
- Zusätzlich steigt die Fraktionierung mit abnehmender Temperatur
- Die Isotopie des Regens ändert sich folglich in Abhängigkeit von:
  - **Breitengrad**: niedrigere  $\delta^{18}$ O-Werte mit zunehmendem Breitengrad
  - Kontinentalität: niedrigere δ<sup>18</sup>O-Werte in zunehmend kontinentaler Lage
  - **Höhe**: niedrigere  $\delta^{18}$ O-Werte in zunehmender Höhenlage
  - **Jahreszeit** (in temperaten Klimaten): niedrigere  $\delta^{18}$ O-Werte im Winter
  - **Temperatur**: niedrigere  $\delta^{18}$ O-Werte bei abnehmender Temperatur
  - **Menge**: niedrigere  $\delta^{18}$ O-Werte bei Starkregen
    - Weil große Mengen Wasser abregnen, spielt der "erste Regen" eine geringe Rolle
    - Weniger Evaporation aus den Regentropfen aufgrund der hohen Luftfeuchtigkeit

## $\delta^{18}O$ Verteilung in Niederschlägen

Kontinentalität verschiebt Isotopengradient (isotopisch leichtere Niederschläge über Kontinenten)



Isotopengradient wird mit zunehmender Breite größer

Fehlender Gradient über dem Amazonas zeigt an Recycling des Wasserdampfes über dem trop. Regenwald an

## Global Meteoric Water Line

- Das Verhältnis der Delta-Werte von <sup>18</sup>O zu <sup>2</sup>H in Oberflächenwasser (Niederschläge, Seen, Flüsse) lässt sich global mit einer Geradengleichung beschreiben
- Zu einer Geradengleichung kommt es deshalb, weil die Fraktionierung bei H und O prinzipiell von den gleichen Faktoren bestimmt wird
  - Temperatur
  - Luftfeuchtigkeit
- In warmen Regionen sind "schwere", in kalten Regionen "leichte" Niederschläge zu finden
  - Der isotopisch schwere "erste Regen" fällt in warmen Regionen, dadurch wird der folgende Regen (in kalten Regionen) abgereichert



## Global vs. Local Meteoric Water Line

 Die GMWL ist aufgebaut aus lokalen Einzugsgebieten, die lokale Meteoric Water Lines (LMWL) bilden

000

- Trennung der Punkte, die die GMWL 5 darstellen in lokale MWLs zeigt, δ<sup>2</sup>dass regionale Gegebenheiten dazu führen, dass die LMWL mehr oder weniger stark von der GMWL abweichen -5
  - Eine geringere Steigung der LMWL zeigt an, dass Evaporation (mit kinetischer Fraktionierung) eine größere Rolle spielt
- Auftragung der LMWL ergibt ein Dachziegelmuster



Kendall & Coplen 2001 Hydrol. Processes

## **Global Meteoric Water Line**

- Abweichungen von der GMWL im Regen zeigen starke Verdunstung an (z.B. aus dem Regetropfen nach der Kondensation)
- Genauso weichen beispielsweise
   Flüsse, die extremer Verdunstung ausgesetzt sind, von der GMWL ab



## **Global Meteoric Water Line**

000

Übersicht über die Effekte, die die MWL beeinflussen



δ<sup>18</sup>O (‰)

## **Global Meteoric Water Line**

### Übersicht über die Effekte, die die MWL beeinflussen

Kondensation (unter Gleichgewichtsfraktionierung) Regen ist gegenüber der Dampfphase isotopisch schwerer. Dadurch wird die Dampfphase isotopisch leichter, der daraus entstehende Regen ist entsprechend leichter ⇒ Regen in kalten Regionen ist isotopisch abgereichert, da er aus abgereichertem Wasserdampf entsteht warme Regionen erster Regen MWL δ<sup>2</sup>H (‰) Ozeanwasser kalte Regionen Wasserdampf δ<sup>18</sup>O (‰)

## **Global Meteoric Water Line**

000

Übersicht über die Effekte, die die MWL beeinflussen





## Nahrungsnetze

- Isotope können zur Identifikation der Nahrung und zur Ableitung von Nahrungsnetzpositionen genutzt werden
  - □ Stickstoff
    - Nahrung und Konsument unterscheiden sich im  $\delta^{15}$ N um im Mittel 3,4 ‰
    - δ<sup>15</sup>N im Gewebe erhöht sich, weil bei der Deaminierung bevorzugt <sup>14</sup>N umgesetzt und in den Ausscheidungsstoffen (Harnstoff, Ammoniak) anreichert wird





## Nahrungsnetze

### Probleme bei der Nahrungsnetzanalyse

- "isotopic routing"
   Verschiedene Inhaltsstoffe
   (z.B. Eiweiße, Fette, Kohlenhydrate,...)
   werden nach der Aufnahme
   unterschiedlich verstoffwechselt:
   z.B. werden Eiweiße bevorzugt zur
  - Gewebebildung genutzt; Kohlenhydrate zur Energiegewinnung "verbrannt"
- Das Ausmaß des "isotopic routing" ist abhängig vom Nahrungsangebot
- → der Beitrag von eiweißreicher Nahrung wird überschätzt





## Nahrungsnetze



- Manche Verbindungen werden unverändert aus der Nahrung übernommen,
  - $\rightarrow \text{kein Isotopenshift}$
  - andere werden jeweils neu aufgebaut  $\rightarrow$  trophischer Shift
- Das Ausmaß, in dem Verbindungen unverändert übernommen werden, ist abhängig von Menge und Zusammensetzung der Nahrung
- → Isotopie ist beeinflusst von der Zusammensetzung des Gewebes



*T. albacares* (≈ fifth trophic level)

Wolf et al. (2009), Funct. Ecol. 23: 17-26

## Sauerstoff – Troposphärenkreislauf

200





## Sauerstoff – MIF (mass independent fractionation)

200

Fraktionierungsprozesse, wie wir sie bisher betrachtet haben, sind massenabhängig, d.h. die Fraktionierung von <sup>17</sup>O vs. <sup>16</sup>O ist halb so groß wie die Fraktionierung von <sup>18</sup>O vs. <sup>16</sup>O



Thiemens 2006 Annu. Rev. Earth. Planet. Sci.

# Sauerstoff – MIF (mass independent fractionation)

100

- Die meisten Fraktionierungsprozesse sind massenabhängig, d.h. die Fraktionierung von <sup>17</sup>O vs. <sup>16</sup>O ist halb so groß wie die Fraktionierung von <sup>18</sup>O vs. <sup>16</sup>O
- Bestimmte Prozesse fraktionieren massenunabhängig, z.B. die Ozonbildung in der Stratosphäre

$$O_2 + hv \rightarrow O \cdot + O$$

$$\begin{array}{c} \cdot O \cdot + O_2 \rightarrow O_3^* \\ \bullet O_3^* & \bullet O_2 \\ \bullet O_3^* & \bullet O_3 + M^* \end{array}$$

- Die Häufigkeit der Bildung von O<sub>3</sub> aus O<sub>3</sub>\* (Ozon in einem angeregten, energiereichen Zustand) hängt von der Lebensdauer des O<sub>3</sub>\* ab
  - Je länger die Lebensdauer, desto höher die Wahrscheinlichkeit, dass die überschüssige Energie an ein Teilchen M übertragen werden kann
- Asymmetrische Teilchen (z.B. <sup>17</sup>O<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O oder <sup>18</sup>O<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O) sind langlebiger als das symmetrische <sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O, da die Energie auf mehr Zustände verteilt werden kann. Dieser Effekt ist für <sup>17</sup>O<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O und <sup>18</sup>O<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O gleich groß
- Ozon ist daher stark in <sup>17</sup>O und <sup>18</sup>O angereichert, die Anreicherung ist f
  ür <sup>17</sup>O und <sup>18</sup>O gleich groß

# Sauerstoff – MIF (mass independent fractionation)

200

 Stratosphärisches Ozon ist isotopisch sehr stark angereichert, dabei ist die Anreicherung in <sup>17</sup>O und <sup>18</sup>O etwa gleich groß (MIF: Mass Independent Fractionation), diese Anreicherung überträgt sich z.B. auf stratosphärisches CO<sub>2</sub>

 $\Box$  Anhand der <sup>17</sup>O-Anomalie ( $\Delta$ <sup>17</sup>O oder <sup>17</sup>O excess, die Abweichung von der massenabhängigen Fraktionierung) im 120 . atmosphärischen CO<sub>2</sub> stratosph. O<sub>3</sub> 100 kann der Beitrag von strastosphärischem ۵٬۱۶O [%] 80 troposph. O<sub>3</sub> gegenüber biogenem  $\Delta^{17}O$ CO<sub>2</sub> abgeschätzt werden. 60 2:1 Linie NO<sub>3</sub> Da der CO<sub>2</sub>-Austausch zwischen Stratosphäre und 40 stratosph. Atmosphäre bekannt  $CO_2$ (und konstant) ist, kann 20 🔰 troposph. CO<sub>2</sub> SO<sup>2</sup> aus  $\Lambda^{17}$ O die Globale 🖉 Luft O<sub>2</sub> SMOW Bruttoprimärproduktion (GPP) 0 terr. Silikate abgeschätzt werden. atmosph. H<sub>2</sub>O -20

-50

150

200

100

δ<sup>'18</sup>O [‰]

50

0

Thiemens 2006 Annu. Rev. Earth. Planet. Sci.