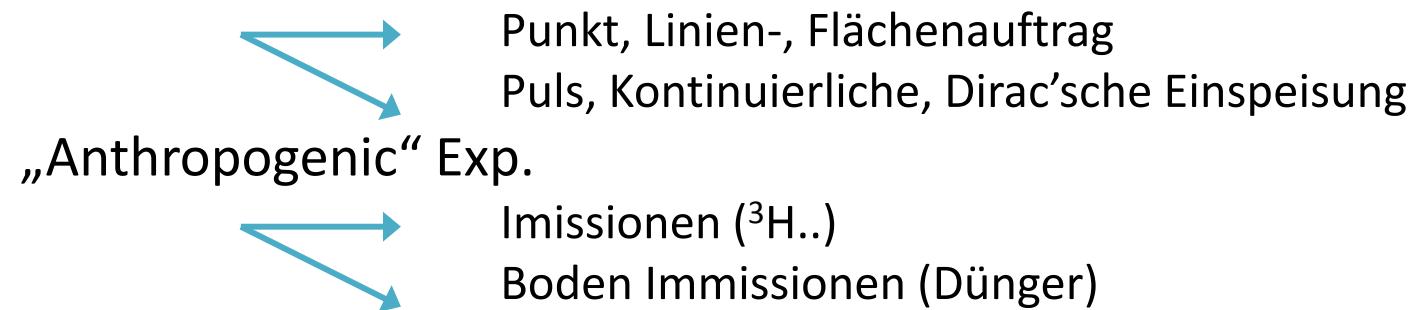
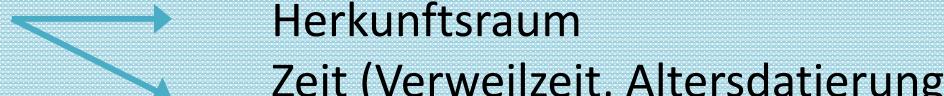


Tracer Signal

- Künstliche Tracer (Artificial Tracer)
„Wissenschaftliches Experiment“



- Natürliche Tracer (Environmental Tracer)
Isotope
- 
- ```
graph LR; A["Isotope"] --> B["Herkunftsraum"]; A --> C["Zeit (Verweilzeit, Altersdatierung)"]
```

# Natürliche Tracer: „Nutzung“

- Vorteile
  - Flächenhafte, kontinuierliche Markierung über den Niederschlag
  - Große Skalen in Raum und Zeit möglich
  - Geeignet für Einzugsgebietsuntersuchungen
- Nachteile
  - Räumlich-zeitliche Variabilität des Inputs und im System nur schwer erfassbar
  - Inputsignal oft relativ schwach



# Anwendungsgebiete stabile Umweltisotope



- Abflusskomponententrennung mit Ganglinienseparation
- Bestimmung von Verweilzeiten
- Grundwasserneubildung
- Interaktion Oberflächen- Grundwasser
- Rekonstruktion von Paläoklimaten

# Isotope



Stabile Isotope

Radioactive Isotope

**Kein Zerfall, stabil**

**Examples:**  $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$

**Alpha, Beta oder Gamma  
Zerfall**

**$^3\text{H}$  (Tritium),  $^{14}\text{C}$**

# Definition Isotope

- Isotope sind Nuklide mit gleicher Ordnungszahl, aber unterschiedlicher Massenzahl
- Isotope stehen am gleichen Ort (griech. ισοτόπος – gleicher Ort) im Periodensystem
- Isotope eines Elements bezeichnen also Atome, die eine gleiche Anzahl von Protonen und eine unterschiedliche Anzahl von Neutronen im Atomkern haben

# Was ist ein Isotop?

**N+Z**  
**Z** **E**lement

**Z** = Anzahl der Protonen (or atomic number)

**N** = Anzahl der Neutronen

**N+Z** = Masse

# Natürliche Isotopenhäufigkeit von wichtigen stabilen Isotopen

| Element     | Isotopes | Z  | N  | Atomic Mass | Abundance [%] |
|-------------|----------|----|----|-------------|---------------|
| Wasserstoff | 1H       | 1  | 0  | 1.0078      | 99.984        |
|             | 2H       | 1  | 1  | 2.0141      | 0.0156        |
| Kohlenstoff | 12C      | 6  | 6  | 12.0000     | 98.892        |
|             | 13C      | 6  | 7  | 13.0034     | 1.108         |
| Stickstoff  | 14N      | 7  | 7  | 14.0031     | 99.635        |
|             | 15N      | 7  | 8  | 15.0001     | 0.365         |
| Sauerstoff  | 16O      | 8  | 8  | 15.9949     | 99.759        |
|             | 17O      | 8  | 9  | 16.9991     | 0.037         |
|             | 18O      | 8  | 10 | 17.9992     | 0.204         |
| Schwefel    | 32S      | 16 | 16 | 31.9721     | 95.02         |
|             | 33S      | 16 | 17 | 32.9714     | 0.76          |
|             | 34S      | 16 | 18 | 33.9676     | 4.22          |
|             | 36S      | 16 | 20 | 35.9671     | 0.014         |

# Messung von stabilen Isotopen

- Messung der absoluten Isotopenhäufigkeit ist schwierig
- Deshalb werden die unterschiedlichen Isotopenverhältnisse gemessen bezüglich eines Referenzmaterials
- Dadurch kann die höchste Genauigkeit erreicht werden

$$\delta_{\text{Probe}} = \left( \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \right) \cdot 1000 \quad [\text{\%}]$$

$$\text{mit : } R = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}$$

$\delta$ -Werte = relative Werte [%]

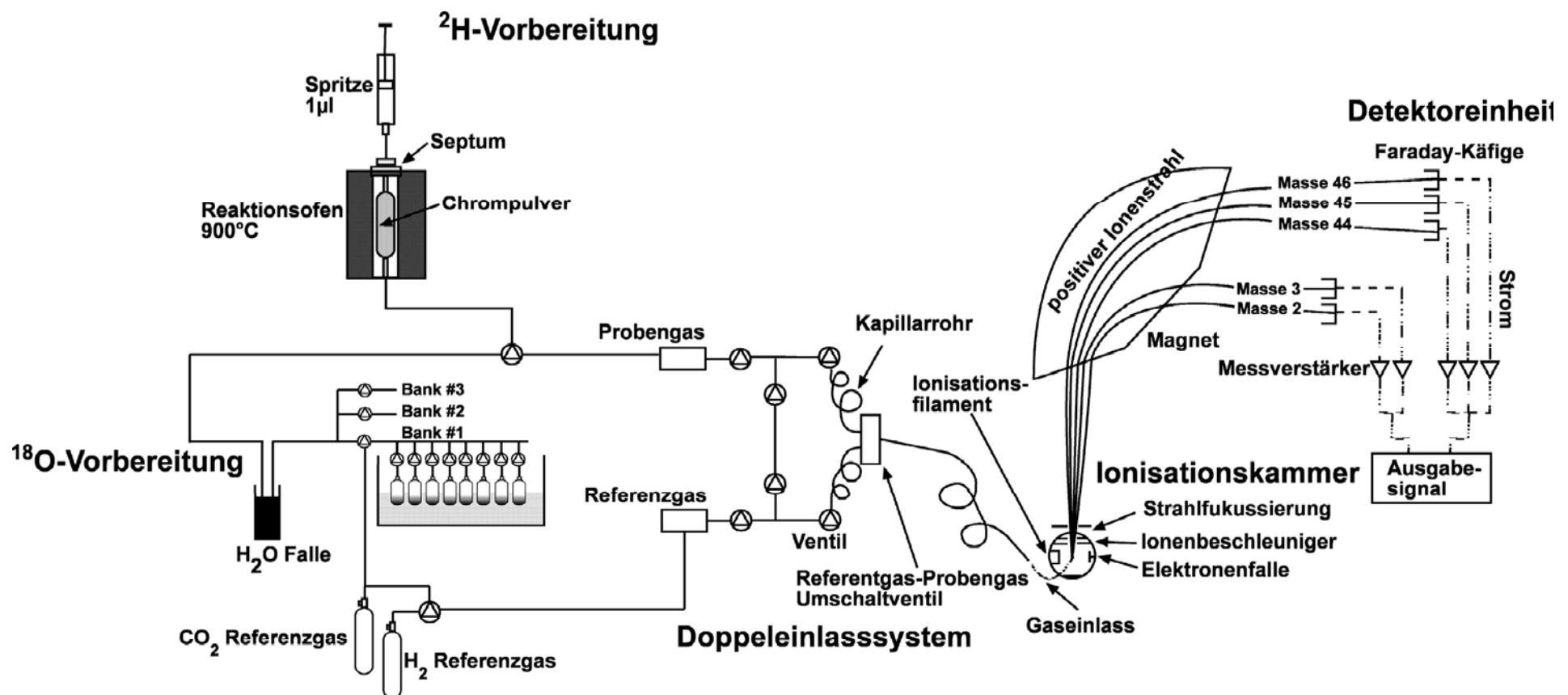
- keine Konzentration, könnte aber ausgerechnet werden wenn bezogen auf internationale Standards, dann:  
[% bzgl. V-SMOW]

# Messmethoden



- Radiometry (decay counting, radioisotopes):
  - Proportional Gas Counters (PGC): gases
  - Liquid Scintillation Counters (LSC): liquids
- Mass spectrometry (mass separation, stable isotopes)
  - Isotope Ratio Mass Spec. (IRMS): stable isotopes
  - Accelerator Mass Spec. (AMS): rare radioisotopes
- Cavity Ring Down Spectroscopy
  - Isotope Water Vapor Analyser

# Messprinzip IRMS

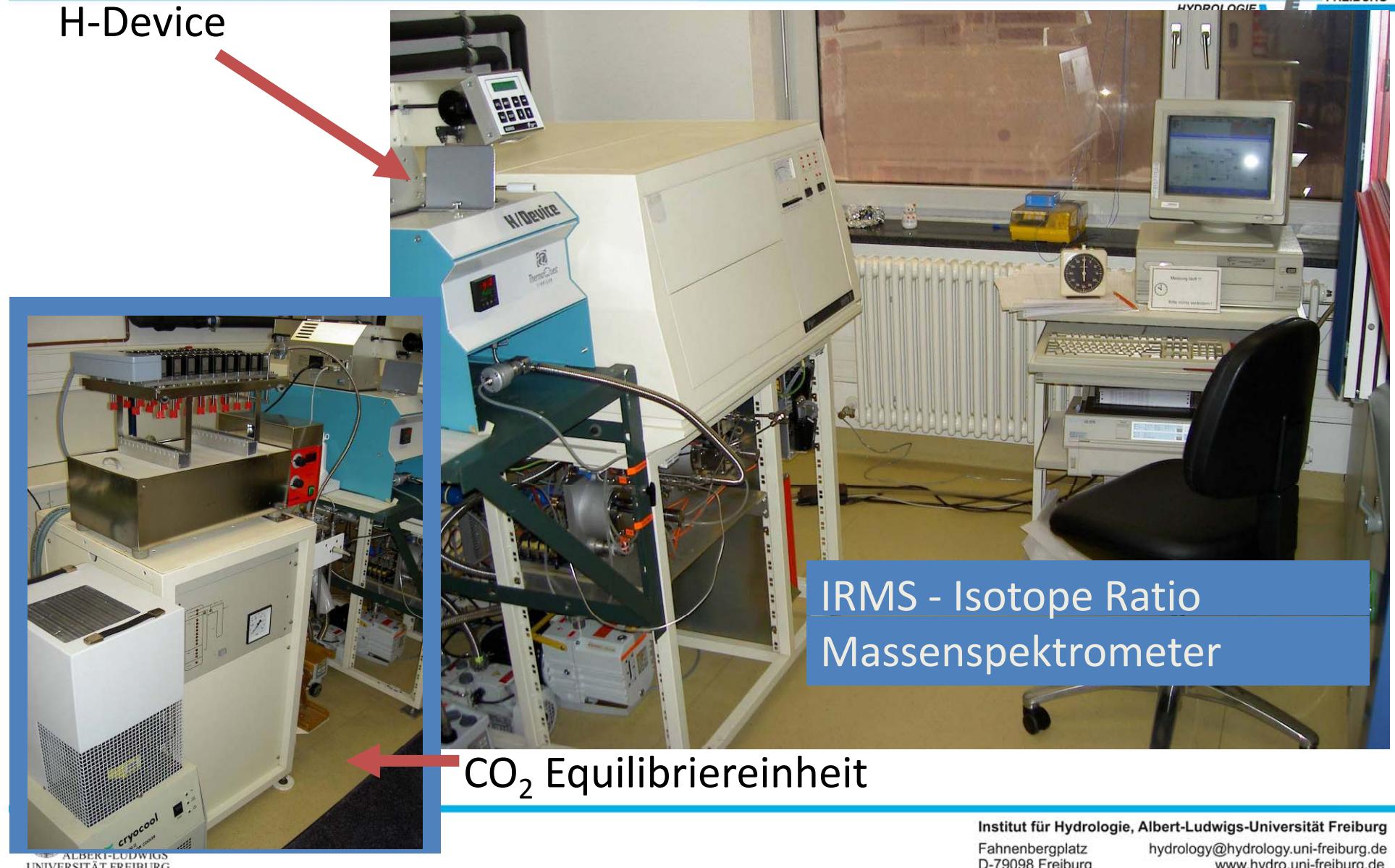


# Zur Messung der Isotopenverhältnisse



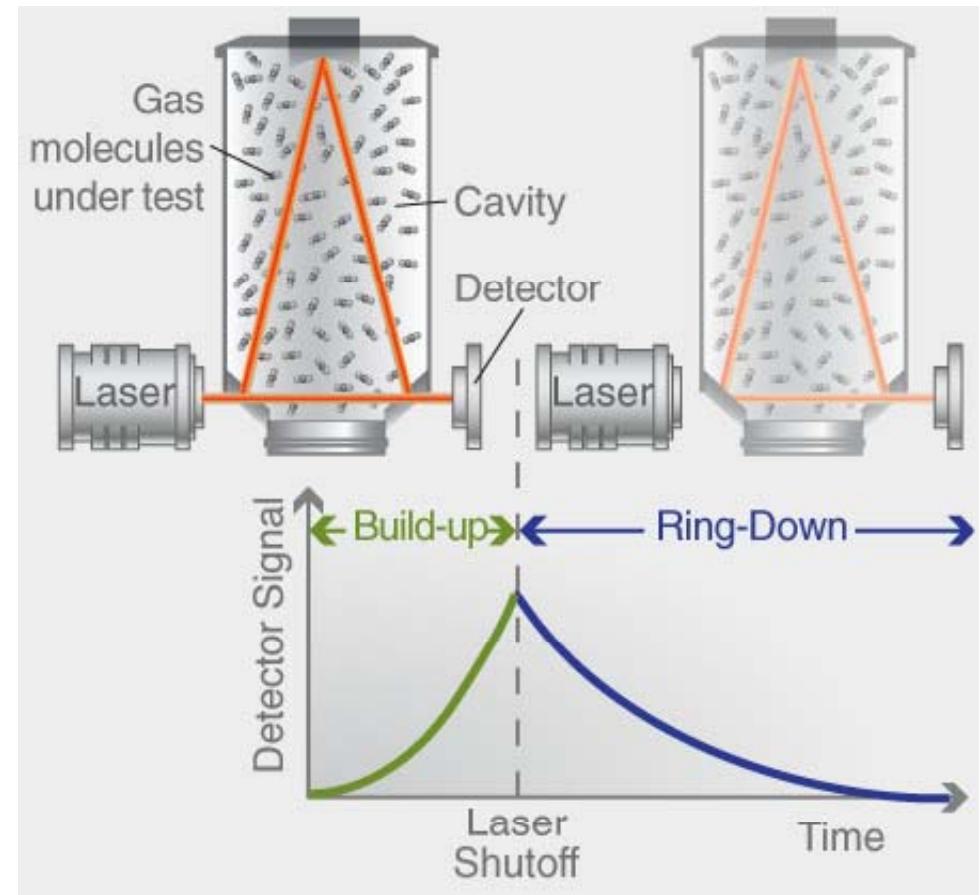
- Nutzung der untersch. Isotopenverhältnisse
  - Massenspektrometrisch
  - Messung im Hochvakuum in Gasform
- 
- Trägergas für O-18: CO<sub>2</sub>
  - Trägergas für D: H<sub>2</sub>

# Labor

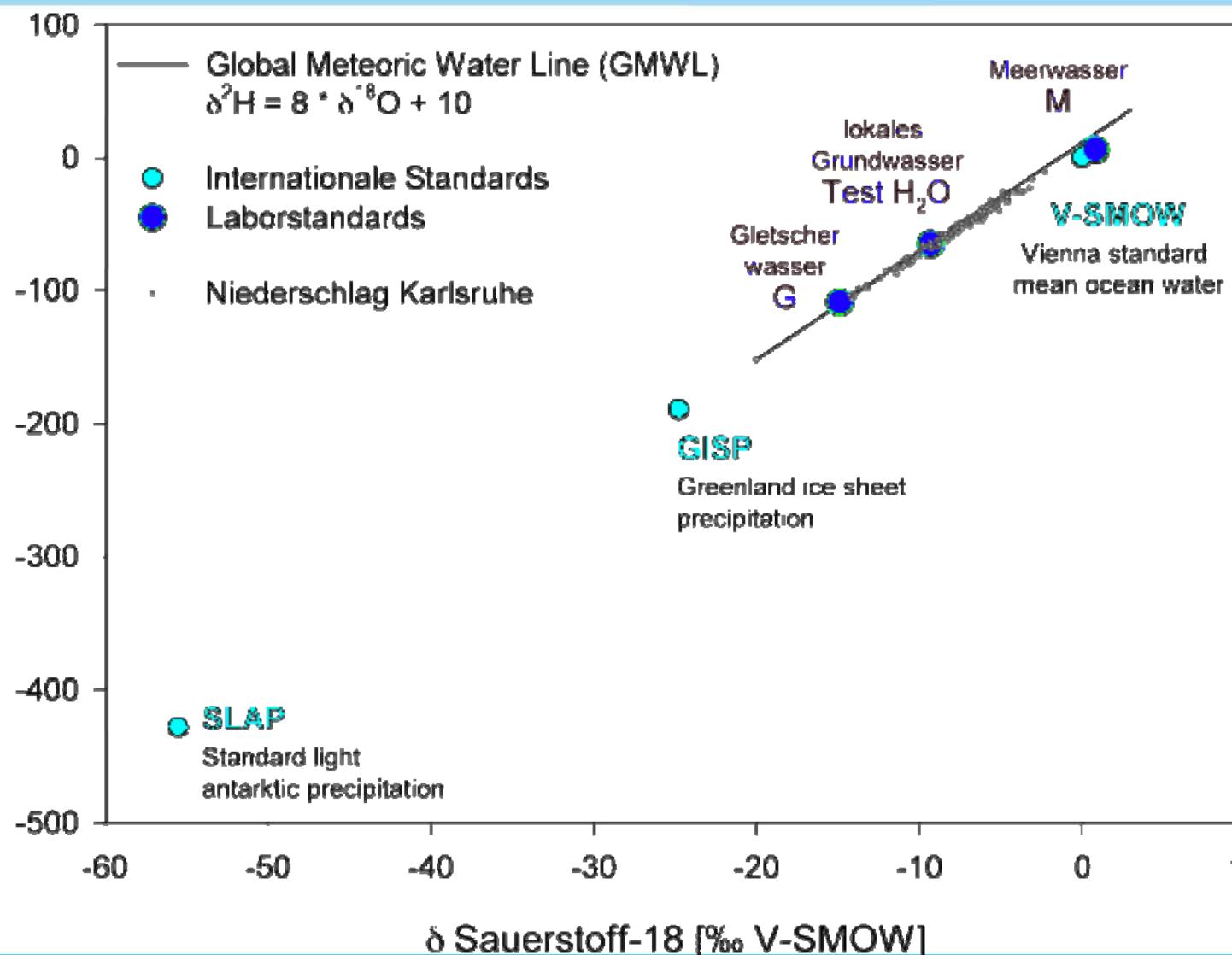


# Isotope Water Vapor Analyser

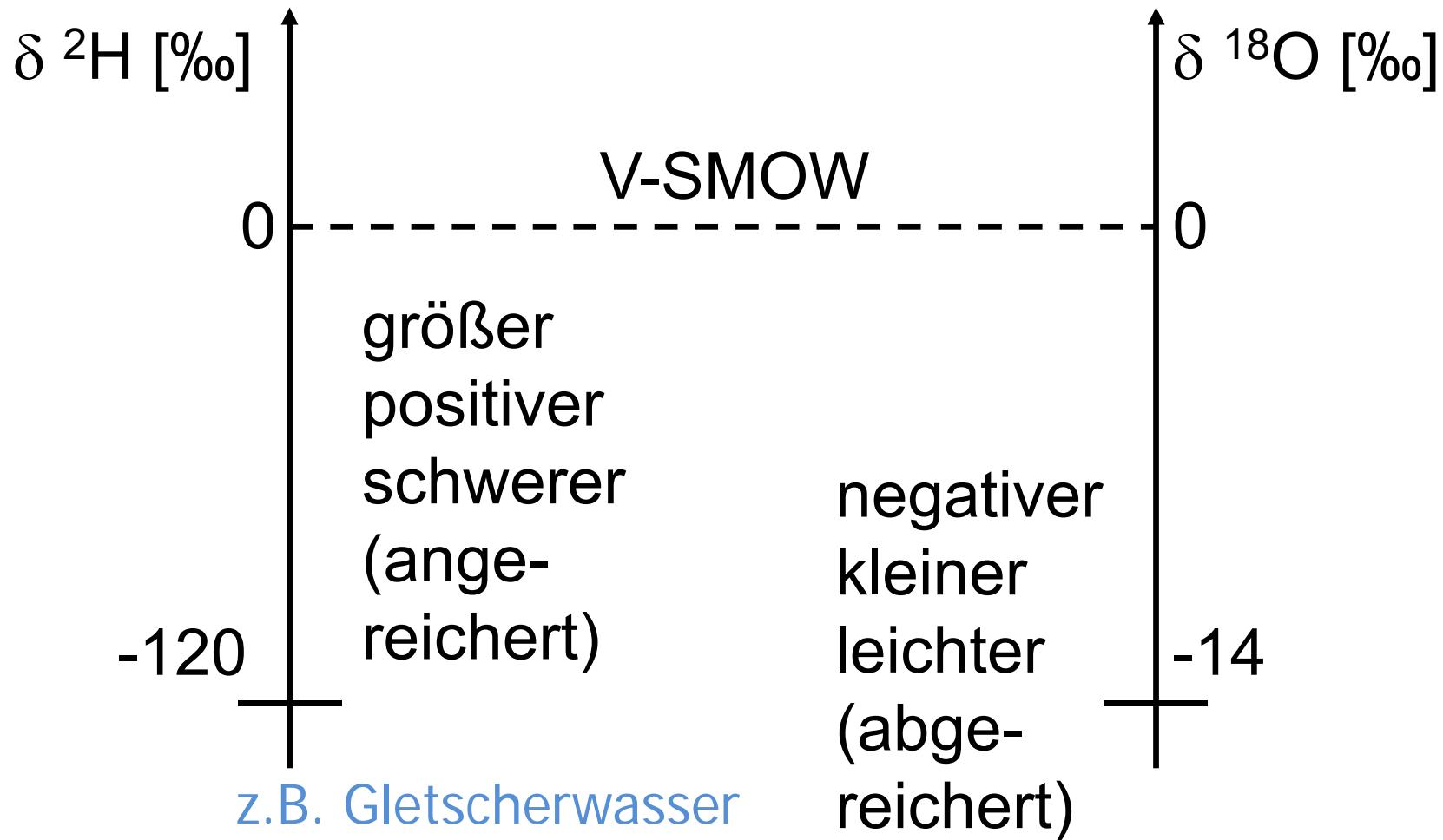
- Cavity Ring Down Spectroscopy



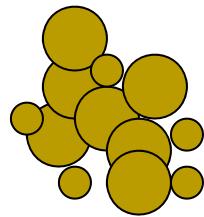
# Standards



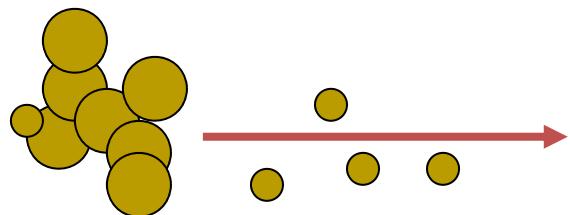
# Begriffe



# Isotopenfraktionierung



- $^{16}\text{O}$  (leichtes Element)
- $^{18}\text{O}$  (schweres Element)



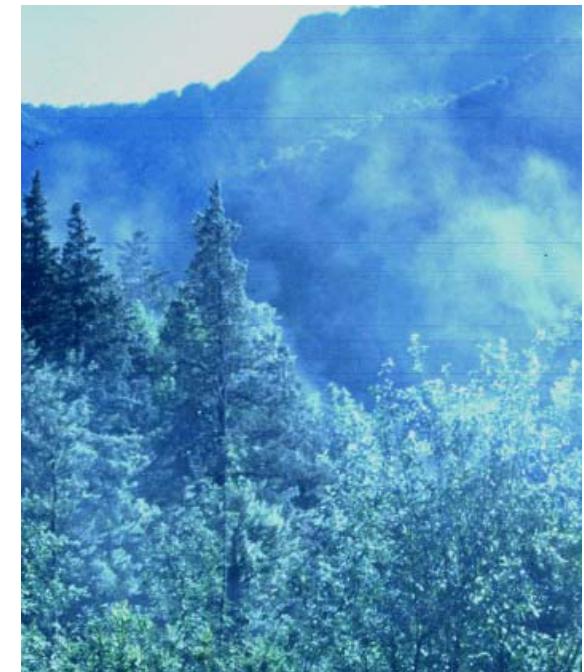
Fractionierung

Chemical and biological processes can sort the light elements from the heavy elements

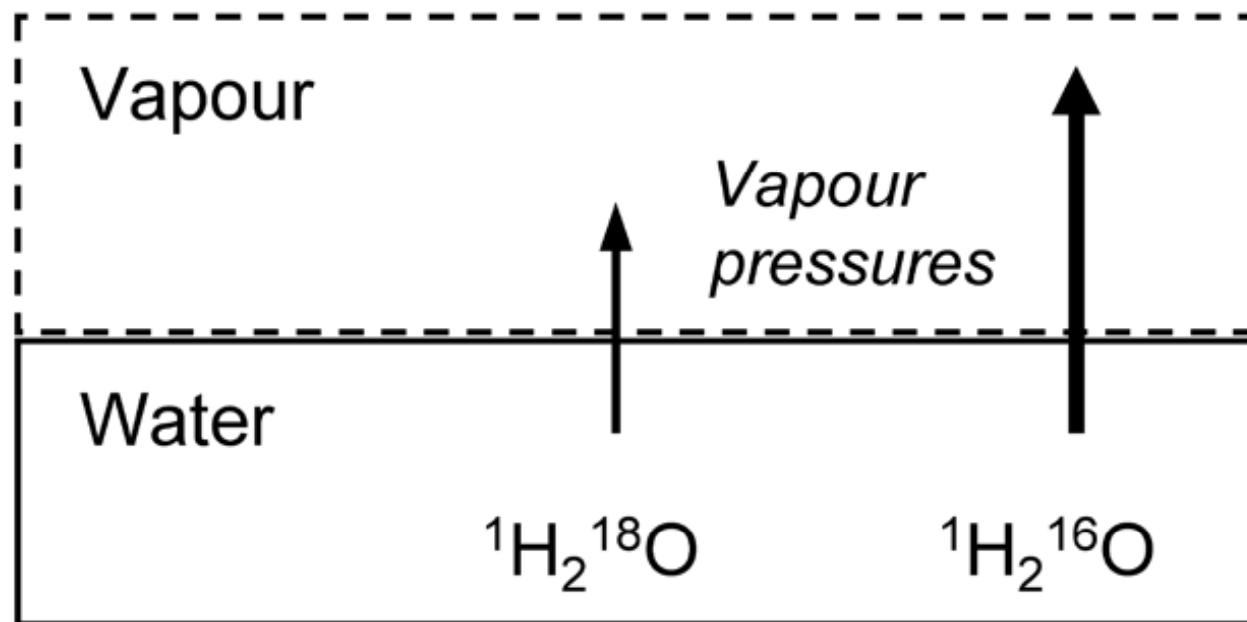
## Änderung des $\delta$ - Wertes

# Isotopenfraktionierung

- Physikalische Unterschiede - Masse
  - $\text{H}^2\text{HO}$  (Masse 19)
  - $\text{HH}^{18}\text{O}$  (Masse 20)
  - $\text{H}^3\text{HO}$  (Masse 20)
- in Dampfdruck und Schmelzpunkt führt bei Phasenübergängen (z.B. Verdunstung, Kondensation ...) zu unterschiedlicher Verteilung



# Gleichgewichtsfraktionierung

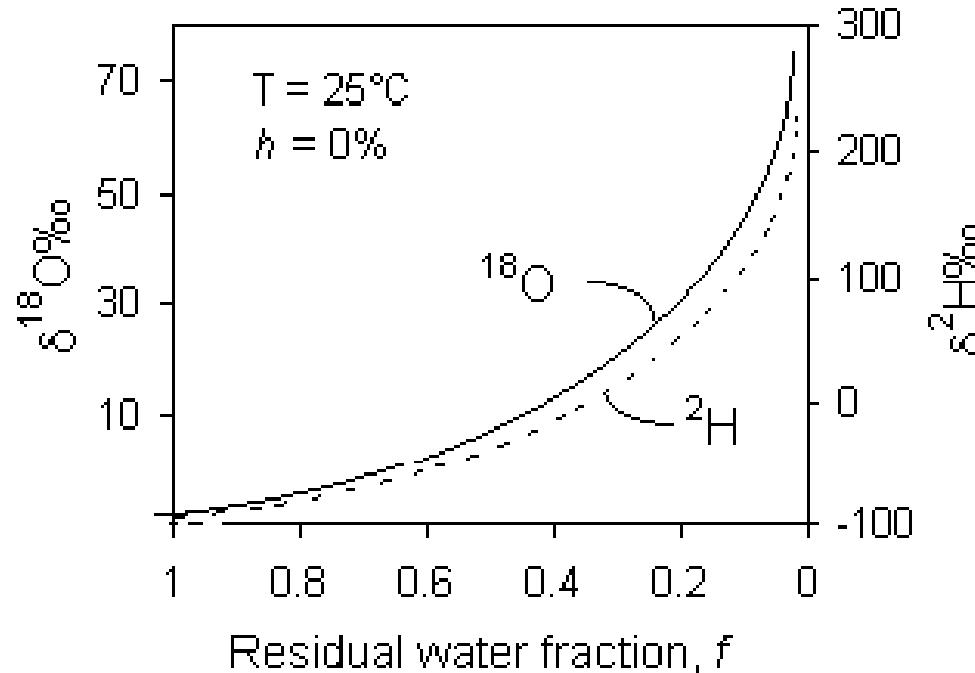


# Fractionation Effects



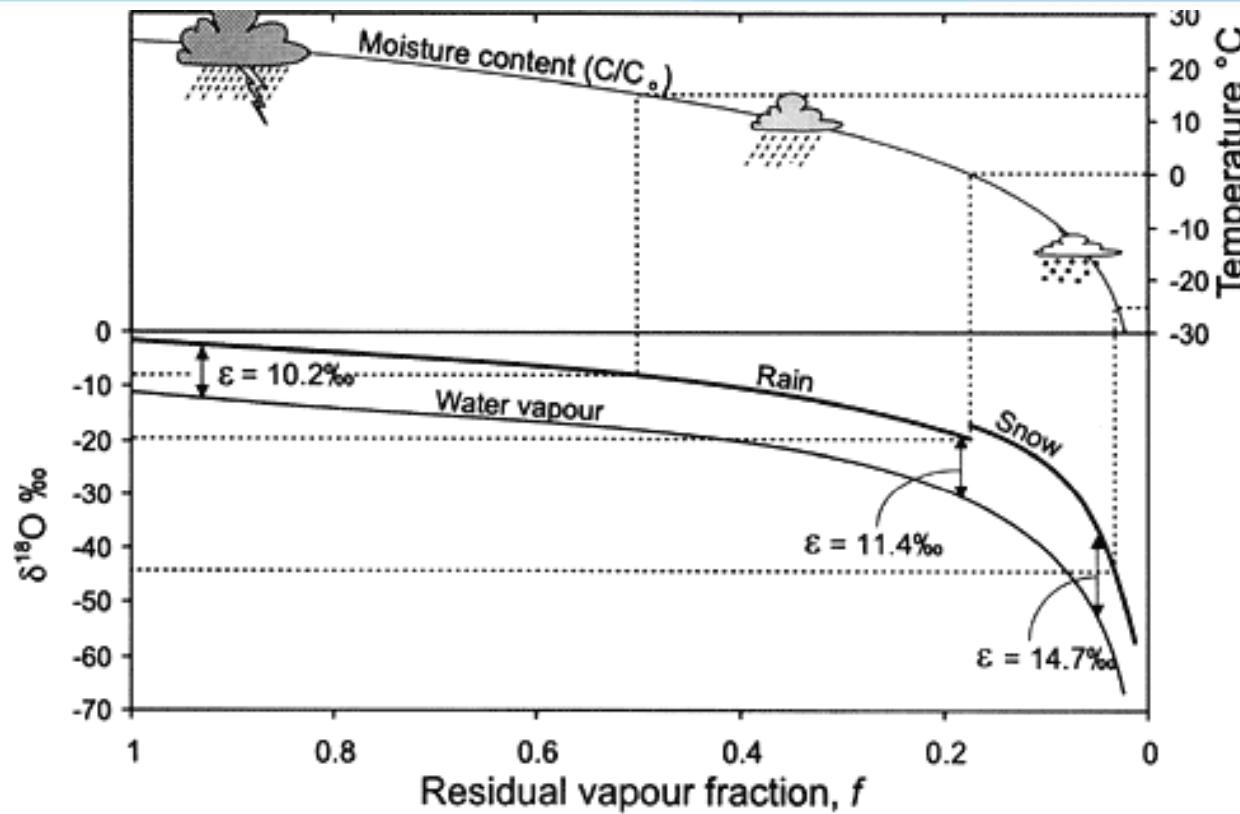
- **Equilibrium fractionation** – vapor pressure of water containing light isotopes > water containing heavy isotopes, therefore vapor is enriched in light isotopes
  - Equilibrium isotope effects
- **Kinetic fractionation** – rapid phase changes increase fractionation because light isotopes diffuse more rapidly than heavy ones
  - Non-equilibrium isotope effects

# Humidity and kinetic (nonequilibrium) evaporation



Enrichment of  $^{18}\text{O}$  and  $^2\text{H}$  in distilled water during evaporation of water under controlled conditions. Humidity  $h$  is 0% and temperature is  $25^\circ\text{C}$ . As the fraction of water remaining approaches 0, a Rayleigh distillation causes an exponential increase in the heavy isotopes. Under conditions of increasing humidity, exchange with the vapour phase reduces the exponential enrichment. Under conditions of high humidity, a steady state value is reached due to complete exchange with the vapour mass.

# Rayleigh distillation



Change in the  $\delta^{18}\text{O}$  content of rainfall according to a Rayleigh distillation, starting with  $d^{18}\text{O}_{\text{vapor}} = -11\text{\textperthousand}$ , temp. =  $25^\circ \text{ C}$ , and final temp. of  $-30^\circ \text{ C}$ . Note that at  $0^\circ \text{ C}$ , fractionation between snow and water vapor replaces rain-vapor fractionation. The fraction remaining has been calculated from the decrease in moisture carrying capacity of air at lower temperatures, starting at  $25^\circ \text{ C}$ . Dashed lines link  $d^{18}\text{O}$  of precipitation with temperature of condensation. (Clark and Fritz 1997, p.48)

# Rules of Thumb: Equilibrium Isotope Effects



- Equilibrium isotope effects and hence  $\alpha$  are temperature ( $T$ ) dependent with larger effects at lower temperatures.

# Rules of Thumb: Kinetic Isotope Effects



- Kinetic isotope effects are dependent on
  - reaction pathway
  - reaction rate
  - masses of isotopes and their vibration energies
- Typical processes, which give rise to non-equilibrium isotope effects are:
  - Many biological reactions involving enzymes

# Stabile Isotope im hydrologischen Kreislauf

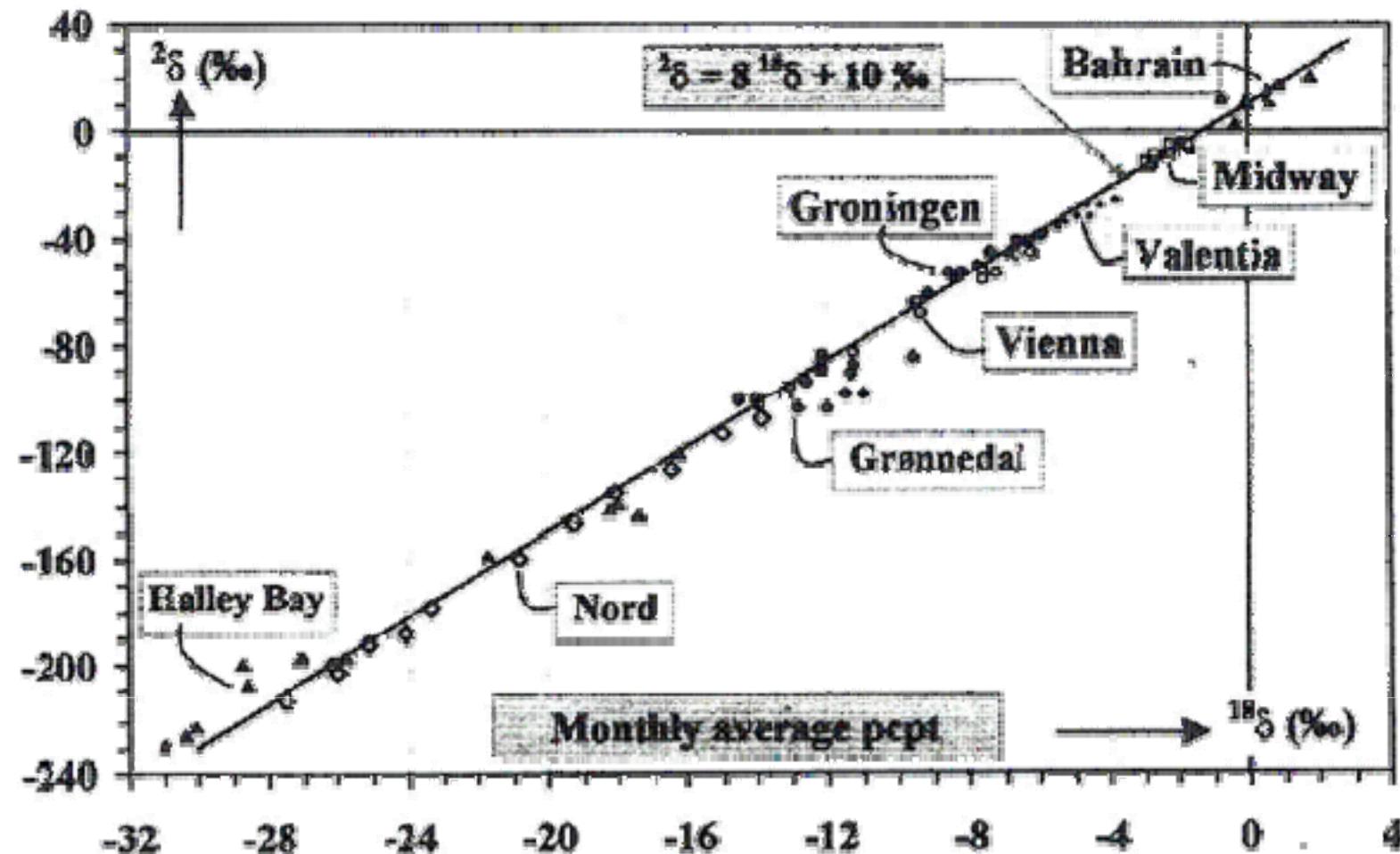


- Wasser im Ozean (heute):  $\delta^{18}\text{O} \sim 0\text{\textperthousand}$ ,  $\delta^2\text{H} \sim 0\text{\textperthousand}$
- Global Meteoric Water Line (**GMWL**)  
Isotope des weltweiten Niederschlags sind korreliert wenn  $\delta^2\text{H}$  gegen  $\delta^{18}\text{O}$  aufgetragen wird mit der Gleichung:

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10\text{\textperthousand} \quad (\text{Craig, 1961})$$

- Die Steigung von 8 ist ähnlich wie das Verhältnis bei der Gleichgewichtsfraktionierung
- Der Schnittpunkt mit der y-Achse bei  $10\text{\textperthousand}$  wird als Deuterium excess bezeichnet

# GMWL und Temperatur



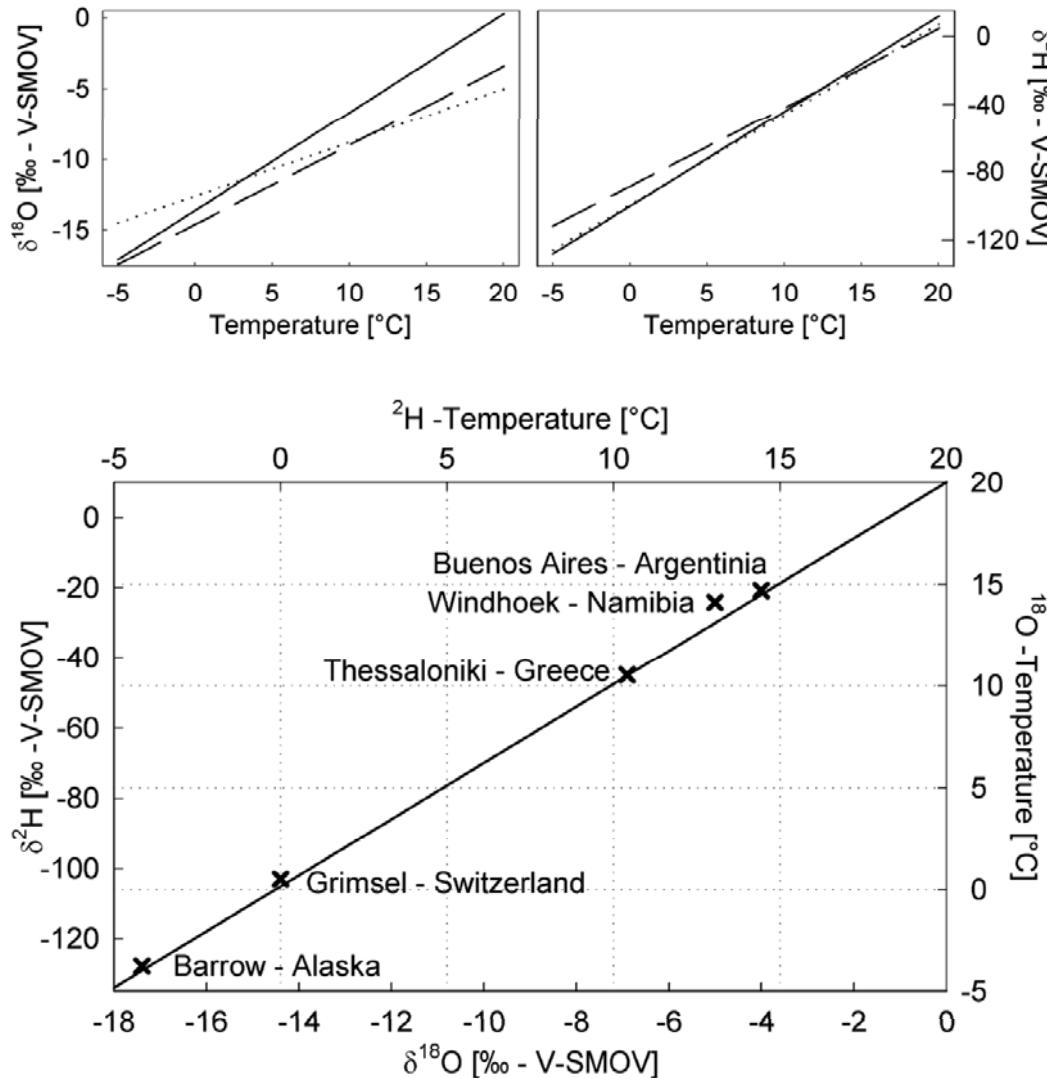
Source: IAEA

# Temperatur-Effekt



- Abnahme der Kondensationstemperatur:
  - Abreicherung der schweren Isotope im Niederschlag (negativere delta-Werte)
- Saisonale Schwankungen von  $^{18}\text{O}$  und D im Niederschlag

# Temperatureffekt



# Fraktionierungseffekte

- Breiteneffekt
- Mengeneffekt
- Kontinentaleffekt
- Höheneffekt
- Jahreszeiteneffekt

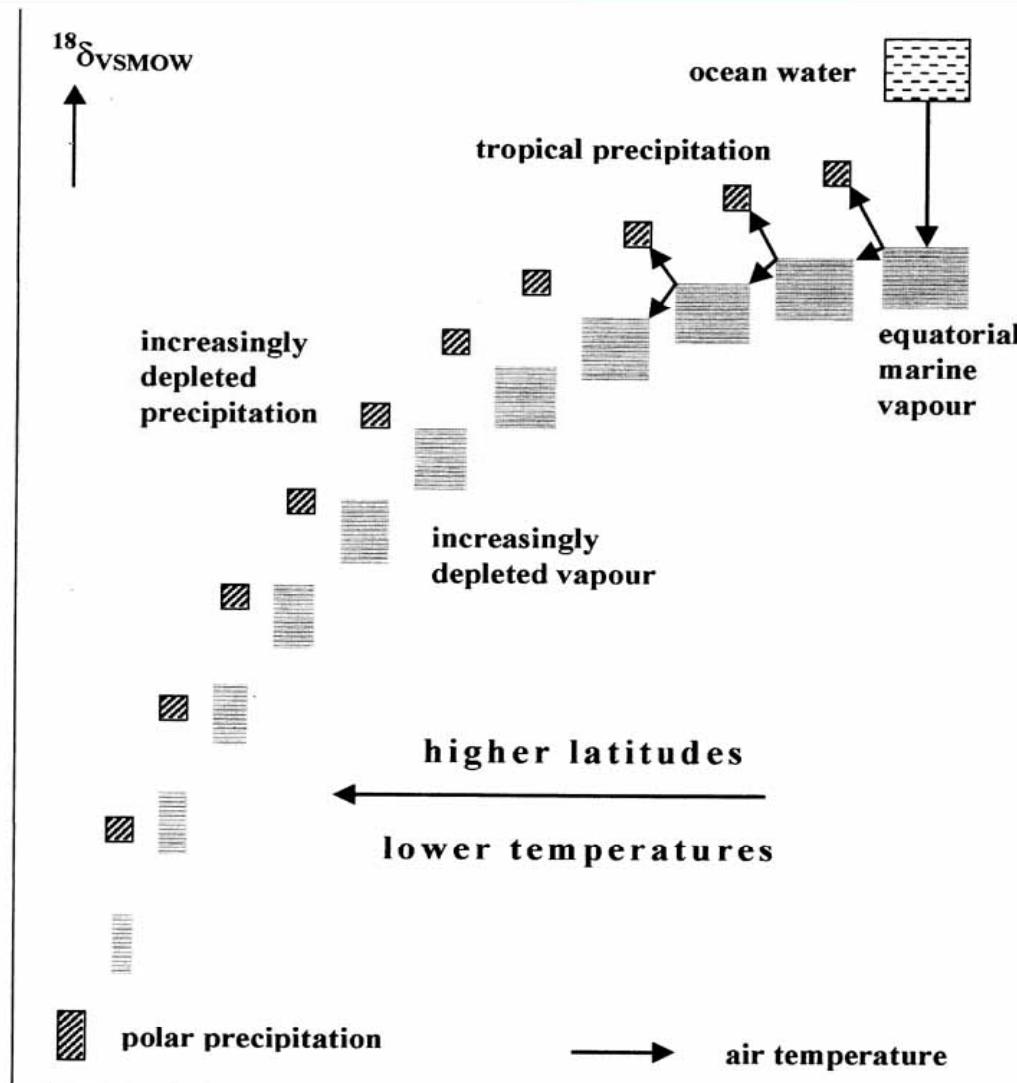


# Breiteneffekt

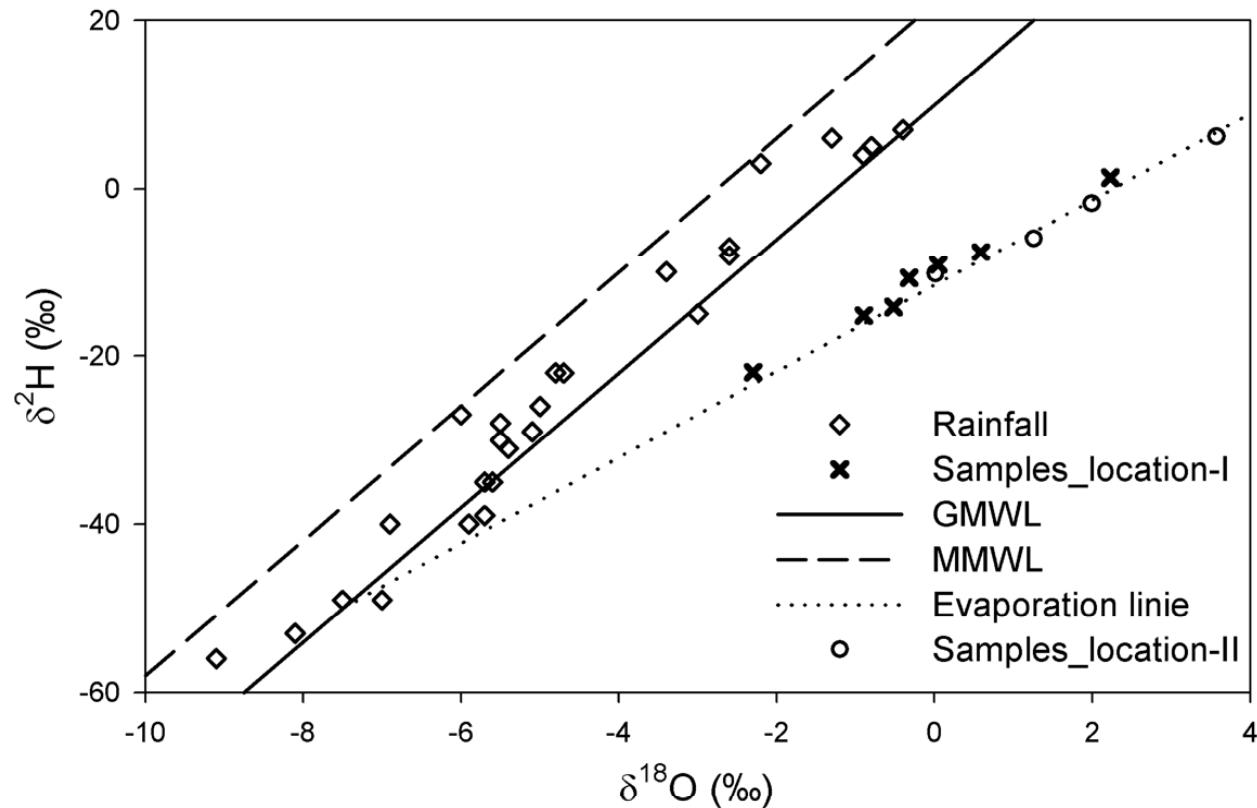


- Temperaturabhängig
- Abreicherung der schweren Isotope mit wachsender geographischer Breite infolge abnehmender Jahrestemperatur
- Pol-Äquator-Gefälle aufgrund des Temperaturunterschiedes  
Bildung von isotopisch schwererem Niederschlag am Äquator
- $^{18}\text{O} = -0,6 \text{ ‰} / \text{Breitengrad}$  für Nordamerika und Europa  
(CLARK & FRITZ 1997)

# Breiteneffekt



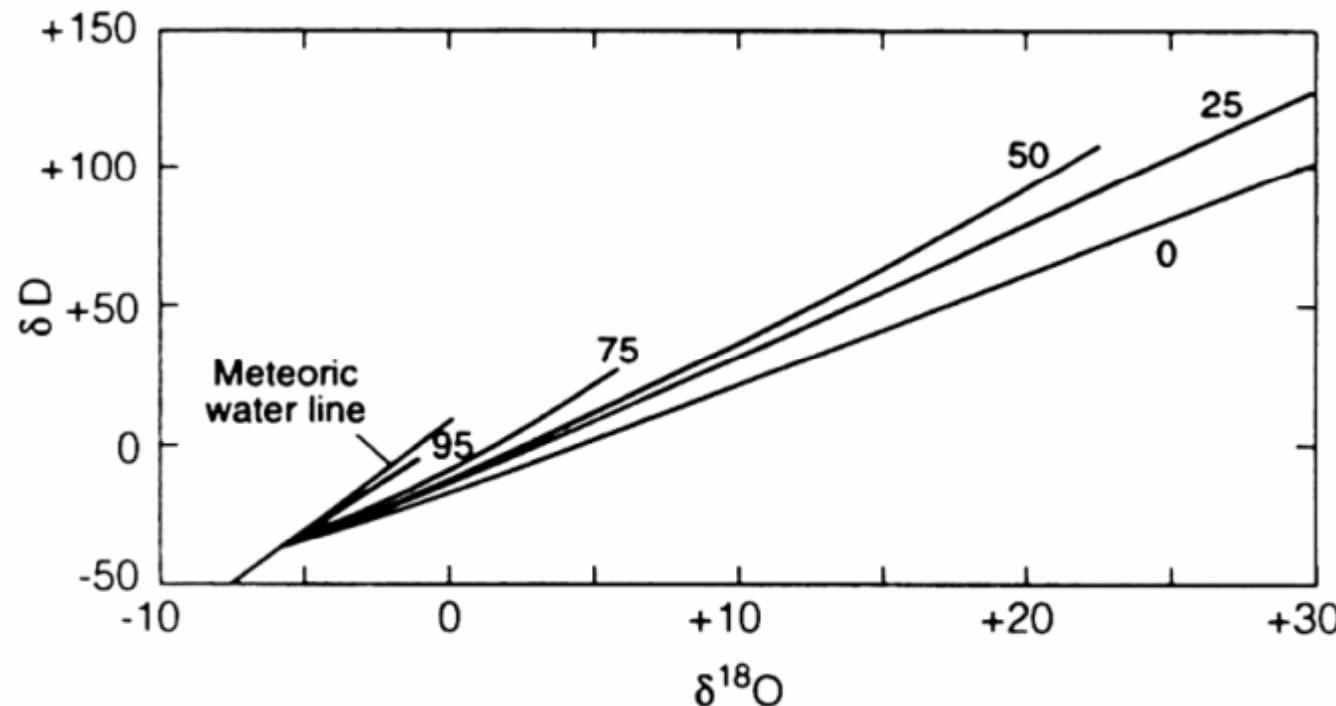
# Evaporation



Evaporation from open surface water, example from Brazil/Pantanal with local rainfall (squares), and two water bodies with different degrees of evaporation

# Evaporation

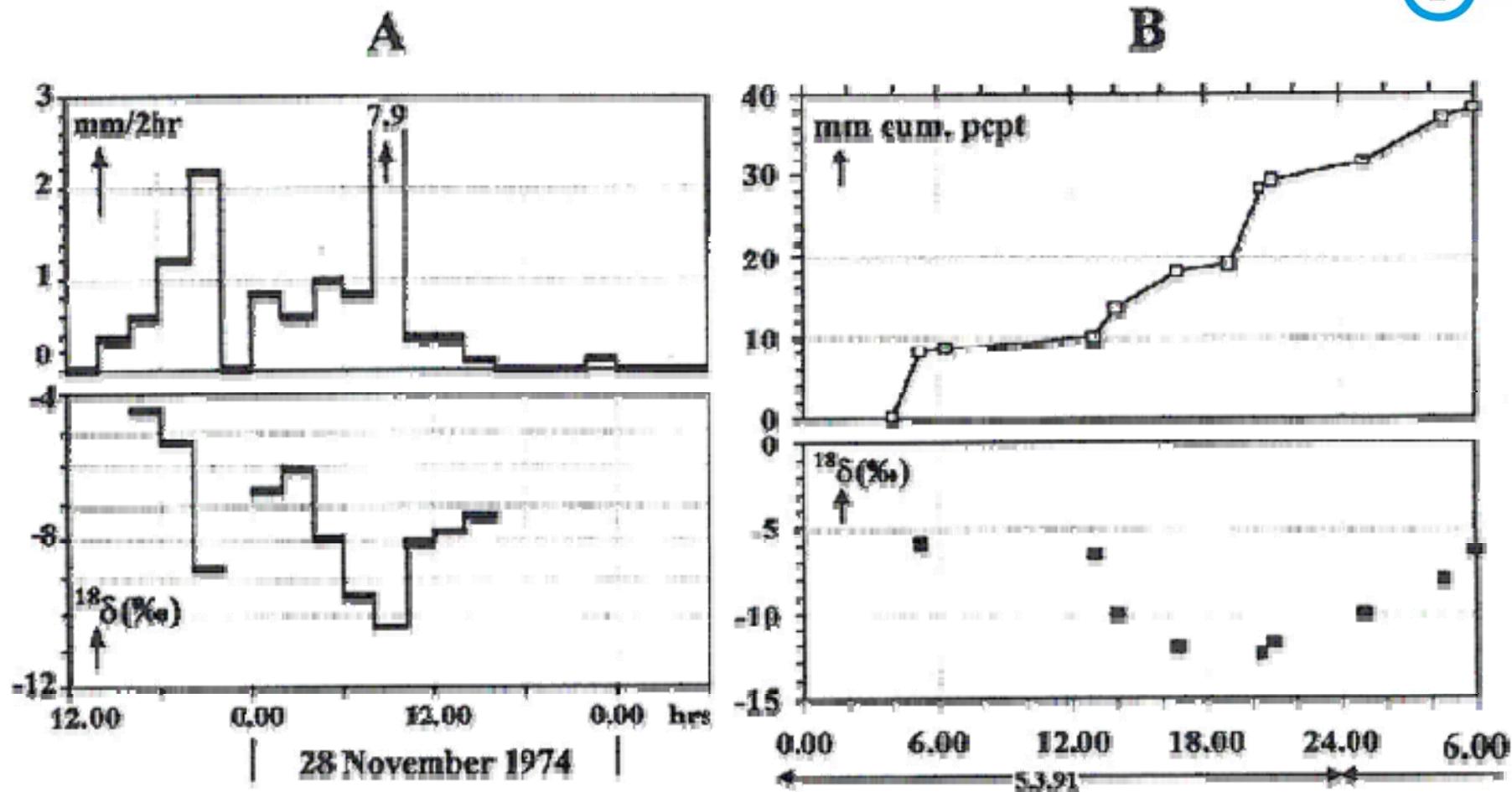
- Evaporation von einer Wasseroberfläche führt zur Fraktionierung von  $^{18}\text{O}$  and D, die von verschiedenen Umweltfaktoren abhängt:
  - Je höher die Luftfeuchte, desto geringer die Abweichung der GMWL und desto größer die Steigung



# Mengeneffekt

- Schwerere Moleküle kondensieren / regnen zuerst aus (dampfdruckabhängig)
  - Verminderung (Abreicherung) des 18O-Gehaltes im Niederschlag mit zunehmender Menge
  - Negativere Delta-Werte
- „Mengengradient“:
$$\delta \text{ } 18\text{O} = -1 \text{ bis } -1,5 \text{ } \text{\%o} / 100\text{mm monatlicher Niederschlagshöhe}$$

# Mengeneffekt während eines Ereignis

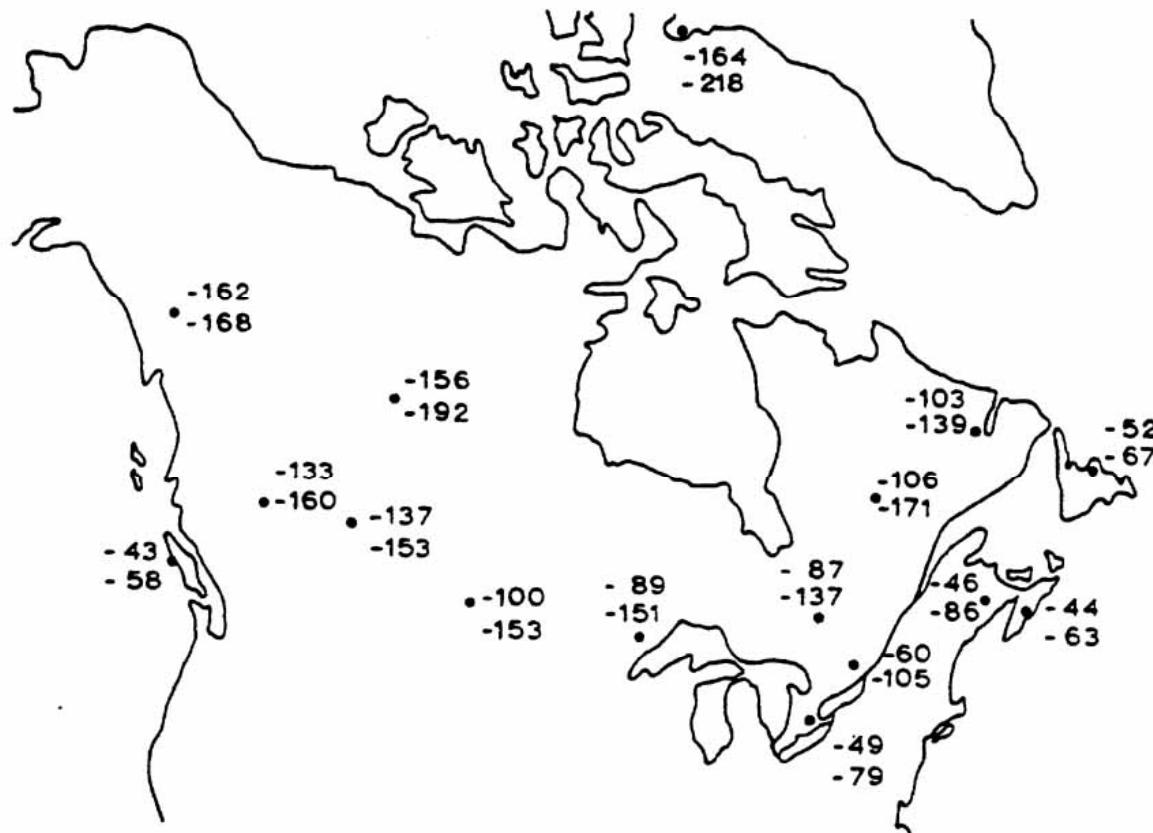


Source: IAEA

# Kontinentaleffekt

- bevorzugte Kondensation und Ausregnen schwerer  $^{18}\text{O}$ -Moleküle in den Wolken
- laufende Abreicherung von  $^2\text{H}$  und  $^{18}\text{O}$  in den feuchten Luftmassen während des Ausregnens verursacht Verringerung des  $^2\text{H}$  und  $^{18}\text{O}$  mit zunehmendem Abstand von der Küste
- Für Europa und Nordafrika gilt:  
 $^2\text{H} = -2,5 \text{ ‰} / 100\text{km Distanz von Küste}$   
 $^{18}\text{O} = -0,3 \text{ ‰} / 100\text{km Distanz von Küste}$

# Kontinentaleffekt



Kontinental- und Temperatureffekt: Geographische und jahreszeitliche Verteilung des Deuteriumgehaltes der Niederschläge in Kanada (1967–1968) (BROWN 1970).

Obere Zahl: Sommermittelwert (April–September)

Untere Zahl: Wintermittelwert (Oktober–März)  
( $\delta D$ -Werte in ‰)

# Kontinentaleffekt

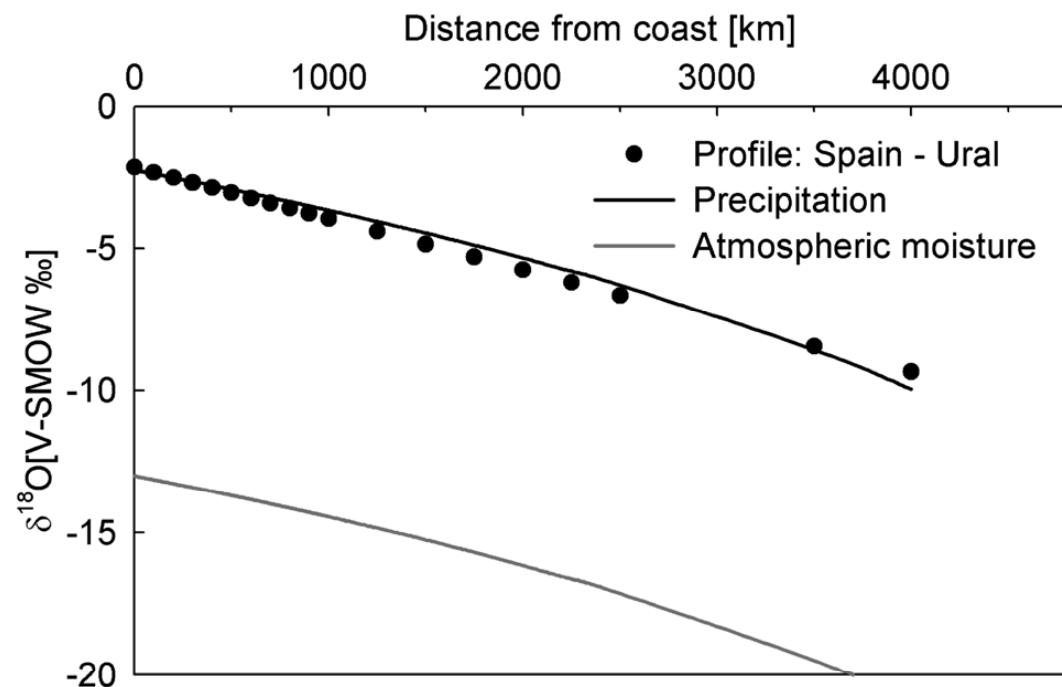


- Kontinente erzwingen Mengeneffekt und Temperatureffekt
  - isotopic depletion with increasing continentality
  - isotopic depletion with decreasing temperature;

# Kontinentaleffekt

$$R = R_o f^{(\alpha-1)} \quad \text{with} \quad f = \frac{Q_a - \int (P(\tau)dt + \int E(\tau)dt)}{Q_a}$$

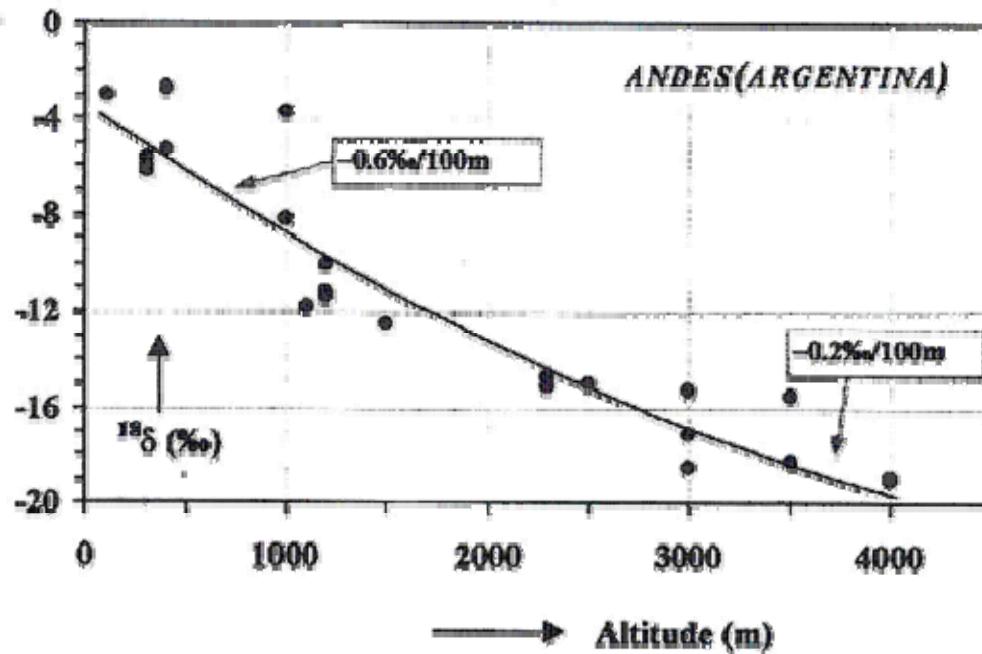
With  $R$  and  $R_o$  isotope ratios,  $f$  remaining fraction of water and  $\alpha$  a temperature dependent fractionation factor. The fraction  $f$  is derived from a hydrological balance involving the inflow of moisture from the ocean  $Q_a$  and the hydrological balance  $P(t) - E(t)$  that are here given as a function of trajectory length  $t$ .



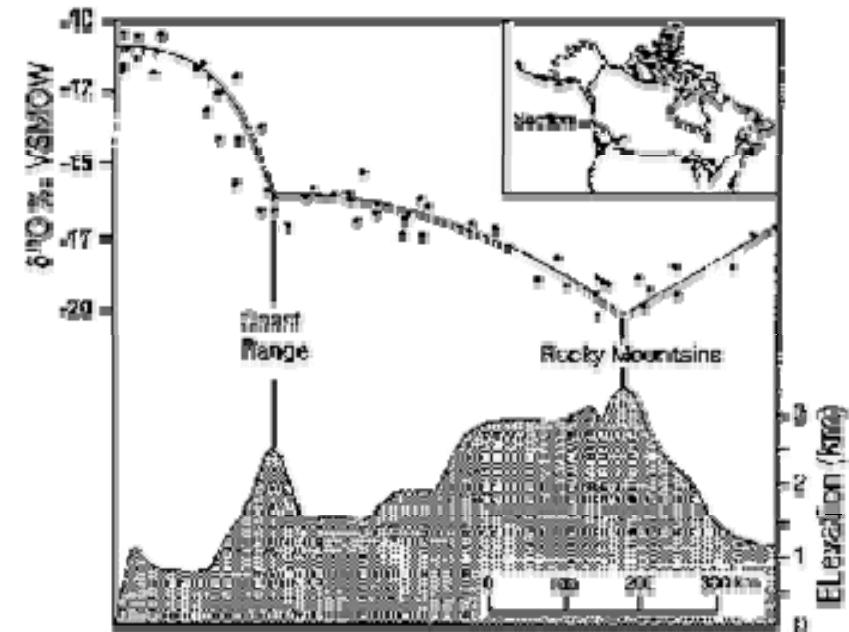
# Höheneffekt

- Abnahme der schweren Isotope bei orographischen Niederschlägen (Temperatur!)
- Abreicherung der Niederschläge mit der Höhe
  - dt. Mittelgebirge       $\delta^{2\text{H}} = -3 \text{ ‰} / 100 \text{ m}$
  - Mont Blanc       $\delta^{2\text{H}} = -4 \text{ ‰} / 100 \text{ m}$
  - $\delta^{18\text{O}} = -0,1 \text{ bis } -0,4 \text{ ‰} / 100 \text{ m}$

# Höheneffekt

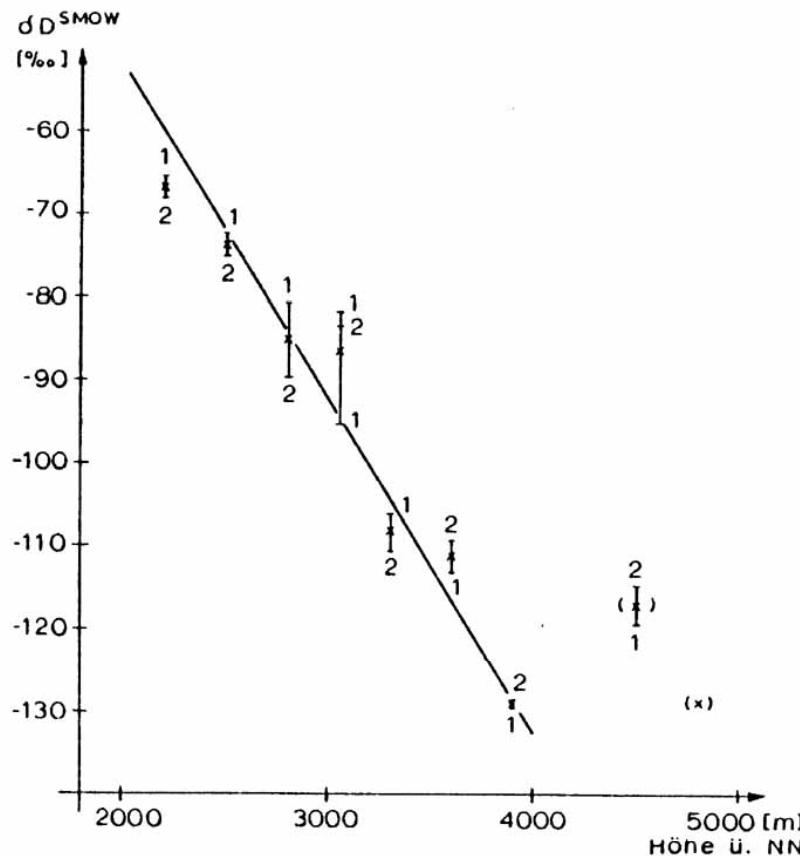


Source: IAEA



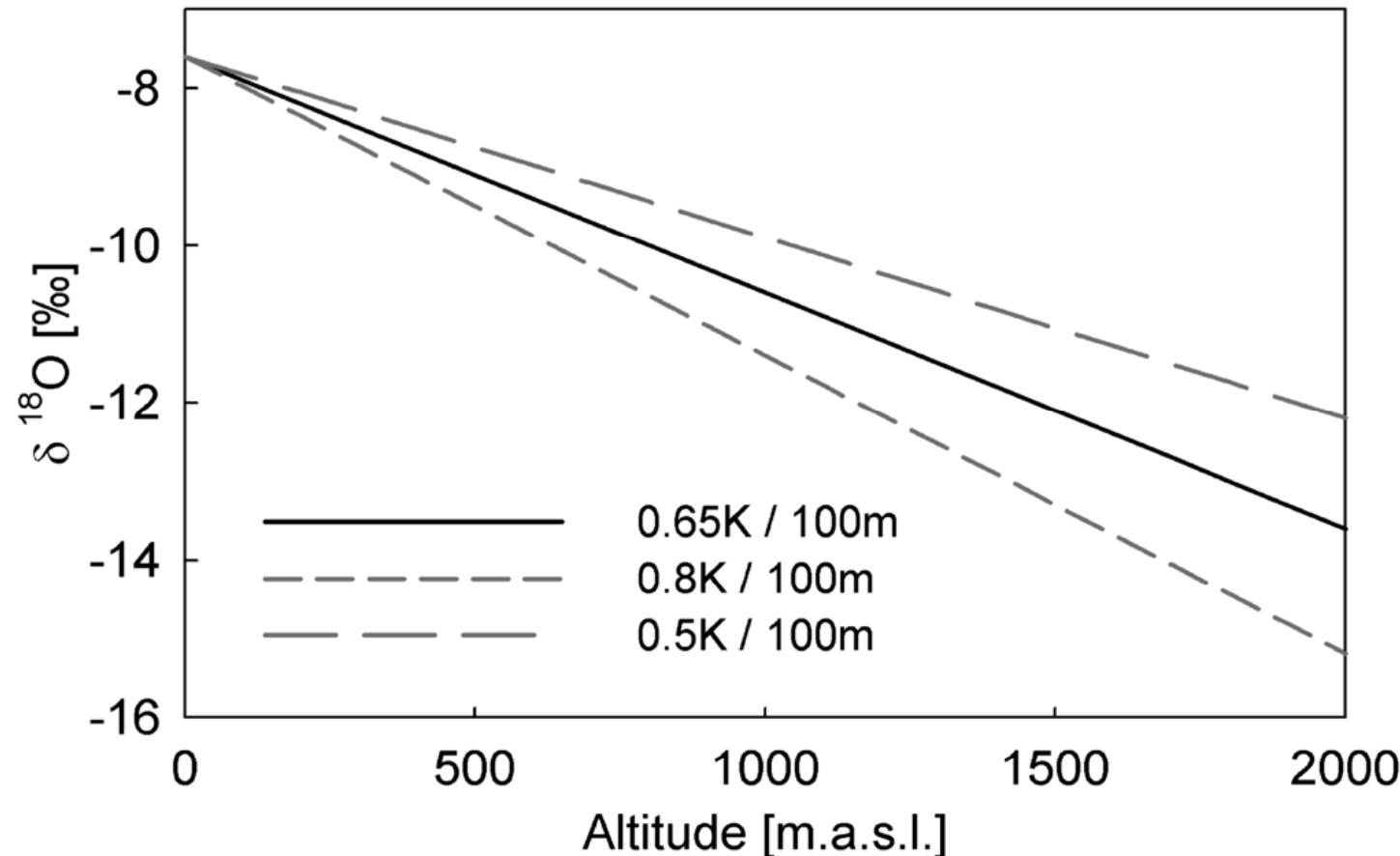
*Evolution of  $\delta^{18}\text{O}$  values of rainwater across the Canadian Cordillera (from Clark & Fritz, 1997).*

# Höheneffekt Mt. Blanc



Höheneffekt:  $\delta D$ -Werte von Neuschneeproben aus dem Mont Blanc-Gebiet (MOSER u. STICHLER 1970). Die mit 1 und 2 bezeichneten Meßwerte entstammen zwei Probenreihen, die in gleicher Höhe in einer Horizontalentfernung von etwa 30 m genommen wurden. x = Mittelwert.  
( ) = stärker abweichende Proben, die bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurden.  
Änderung des Deuteriumgehaltes  $\Delta \delta D = (-4,0 \pm 0,9) \text{\%}$  pro 100 m Höhenzunahme.

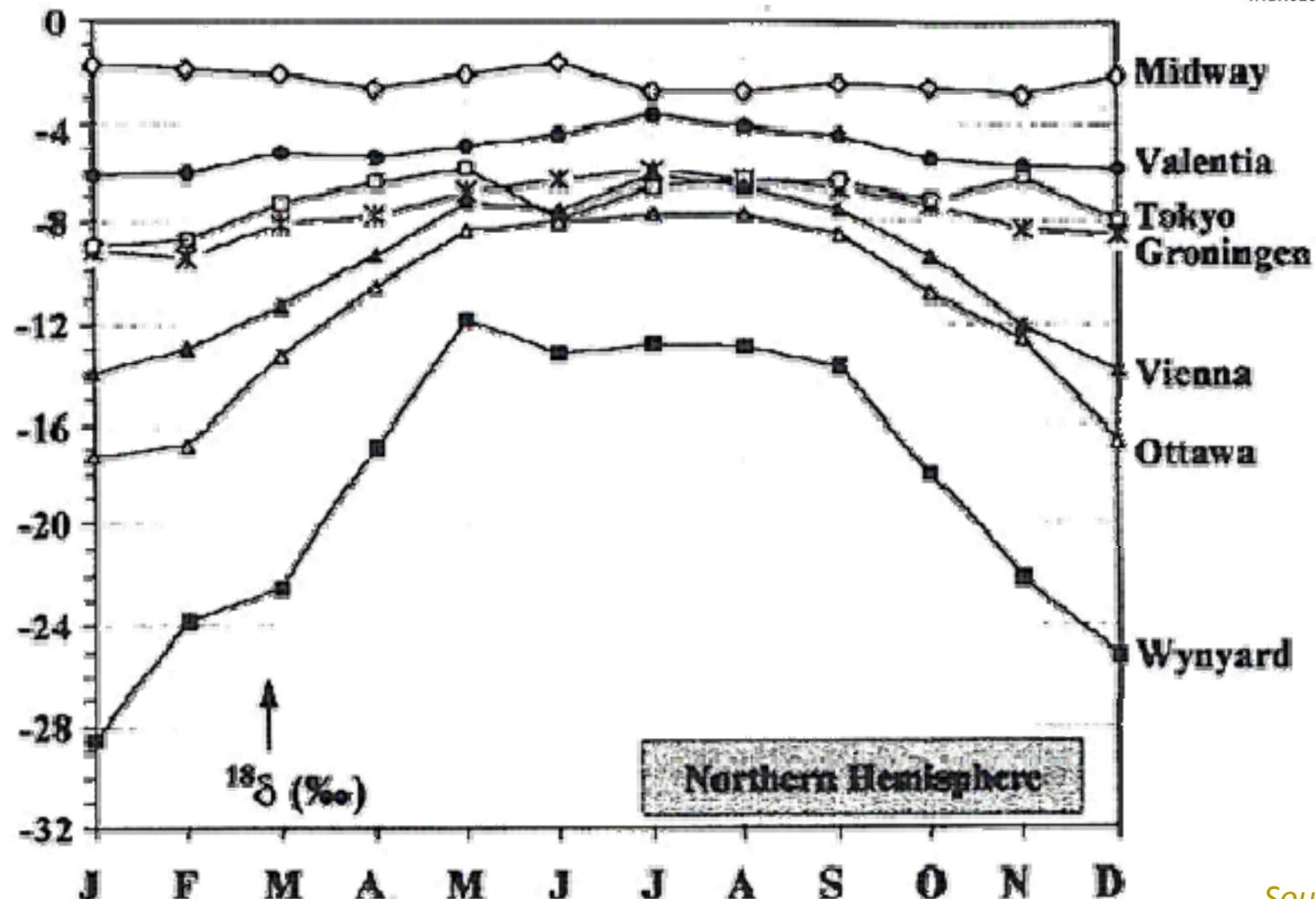
# Höheneffekt - Modellierung



# Jahreszeiteneffekt

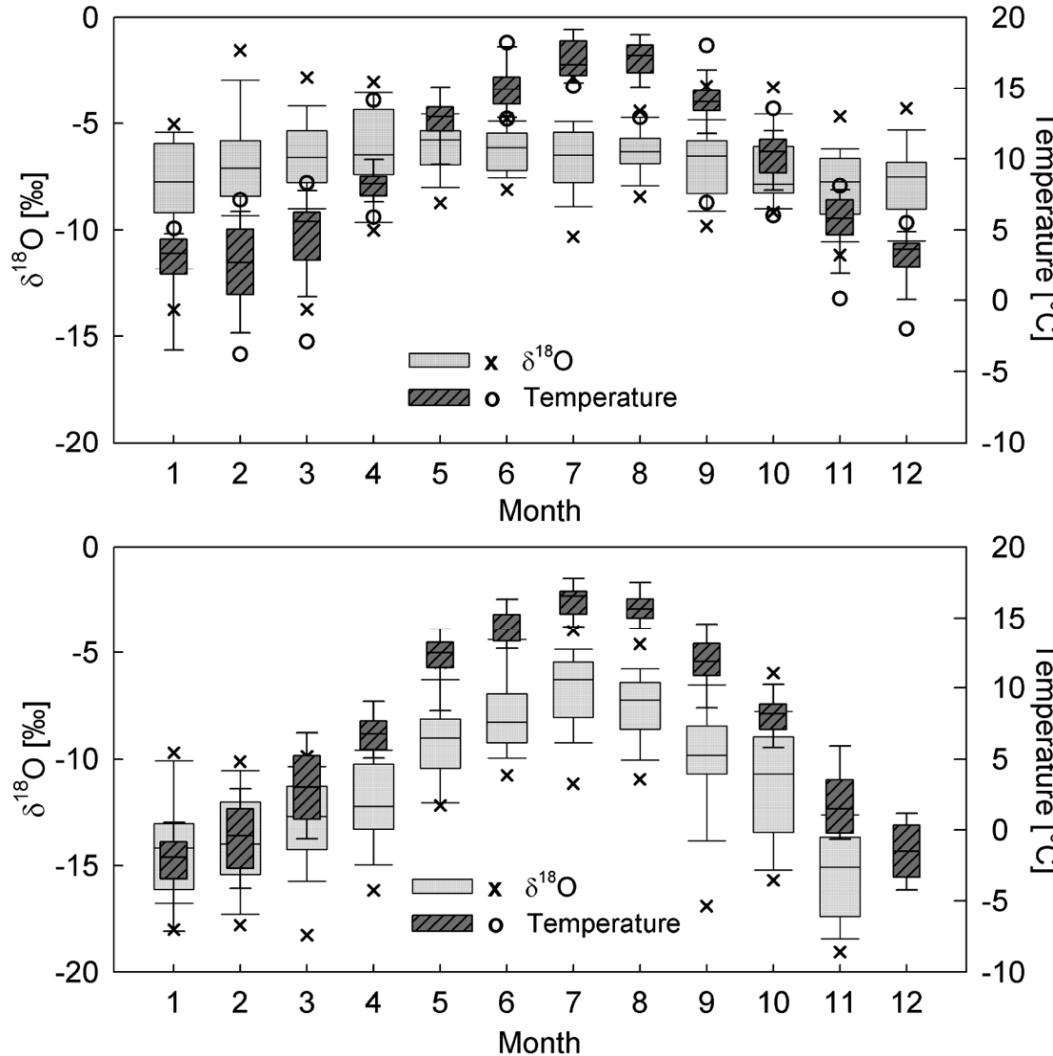
- aus Temperaturabhängigkeit:
  - Winterniederschläge sind leichter
  - Sommerniederschläge sind schwerer
- Temperatur-Jahresamplitude ist ausschlaggebend
  - Gering in Ozeanischen Klimaten:
$$\Delta \delta^{18}\text{O} \sim 5 - 10 \text{ ‰}$$
  - Gross in kontinentalen Klimaten
$$\Delta \delta^{18}\text{O} \sim 10 - 20 \text{ ‰}$$
  - Sehr gross in der Antarktik
$$\Delta \delta^{18}\text{O} \sim 15 - 30 \text{ ‰}$$

# Jahreszeiteneffekt



Source: IAEA

# Jahreszeiteneffekt

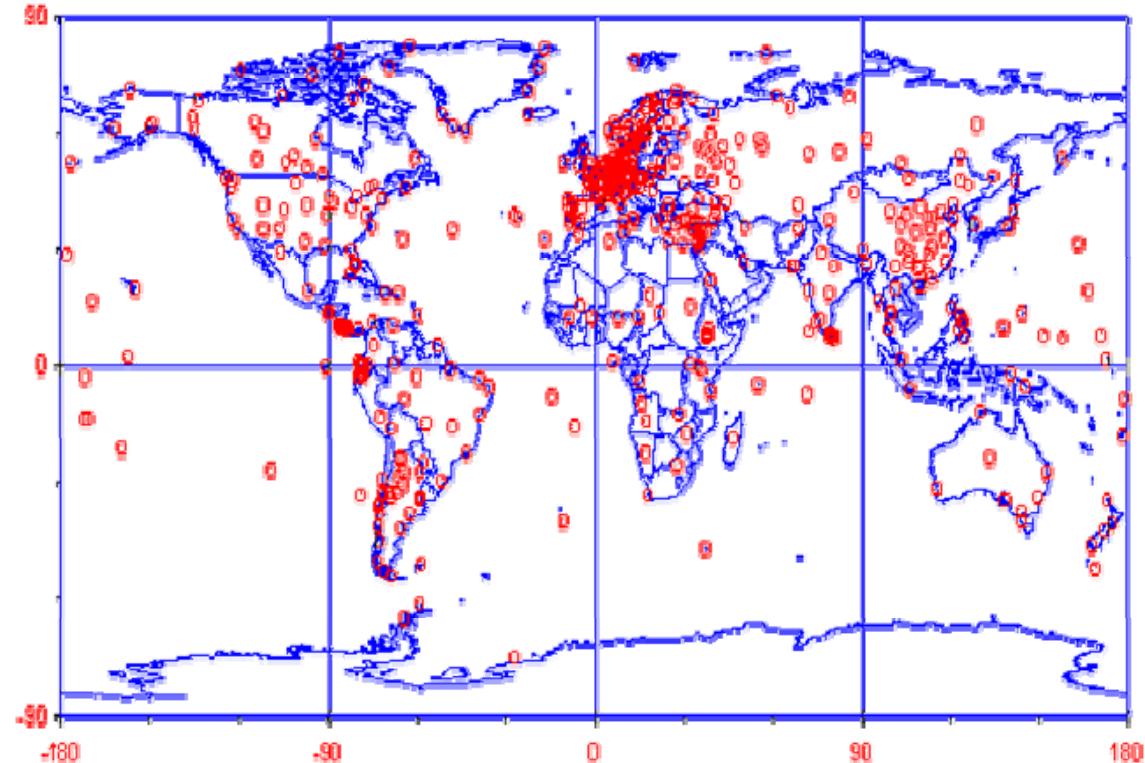


Seasonal effect –  
data isotopes in  
rainfall of  
Germany  
(Cuxhaven  
(above) –  
Garmisch  
(below): 1978–  
2002;  
Temperature in  
° C: 1984–2002)

# $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ im Niederschlag

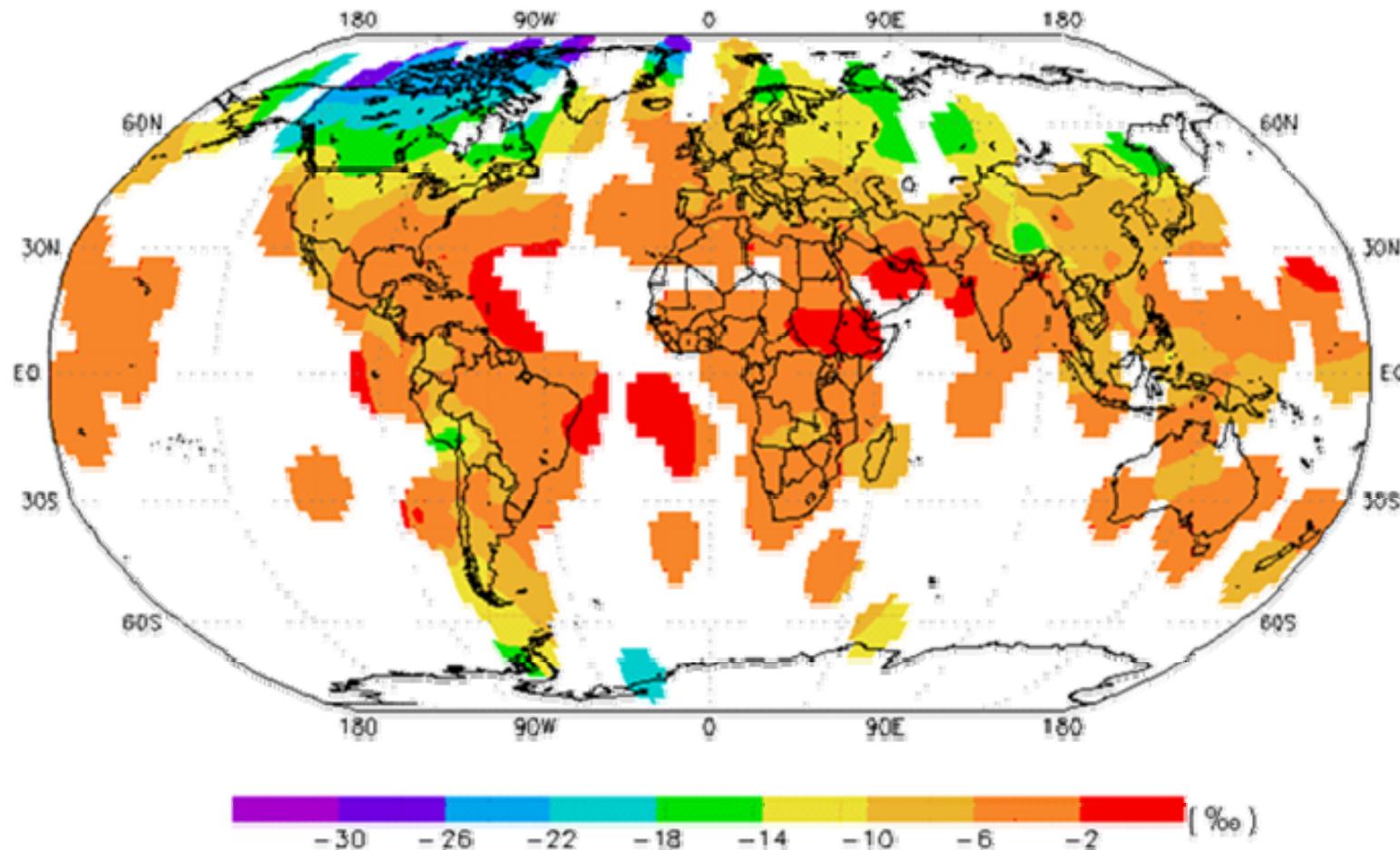
- Temperatureffekt
- Breiteneffekt
- Mengeneffekt
- Kontinentaleffekt
- Höheneffekt
- Jahreszeiteneffekt

IAEA Stationen in GNIP

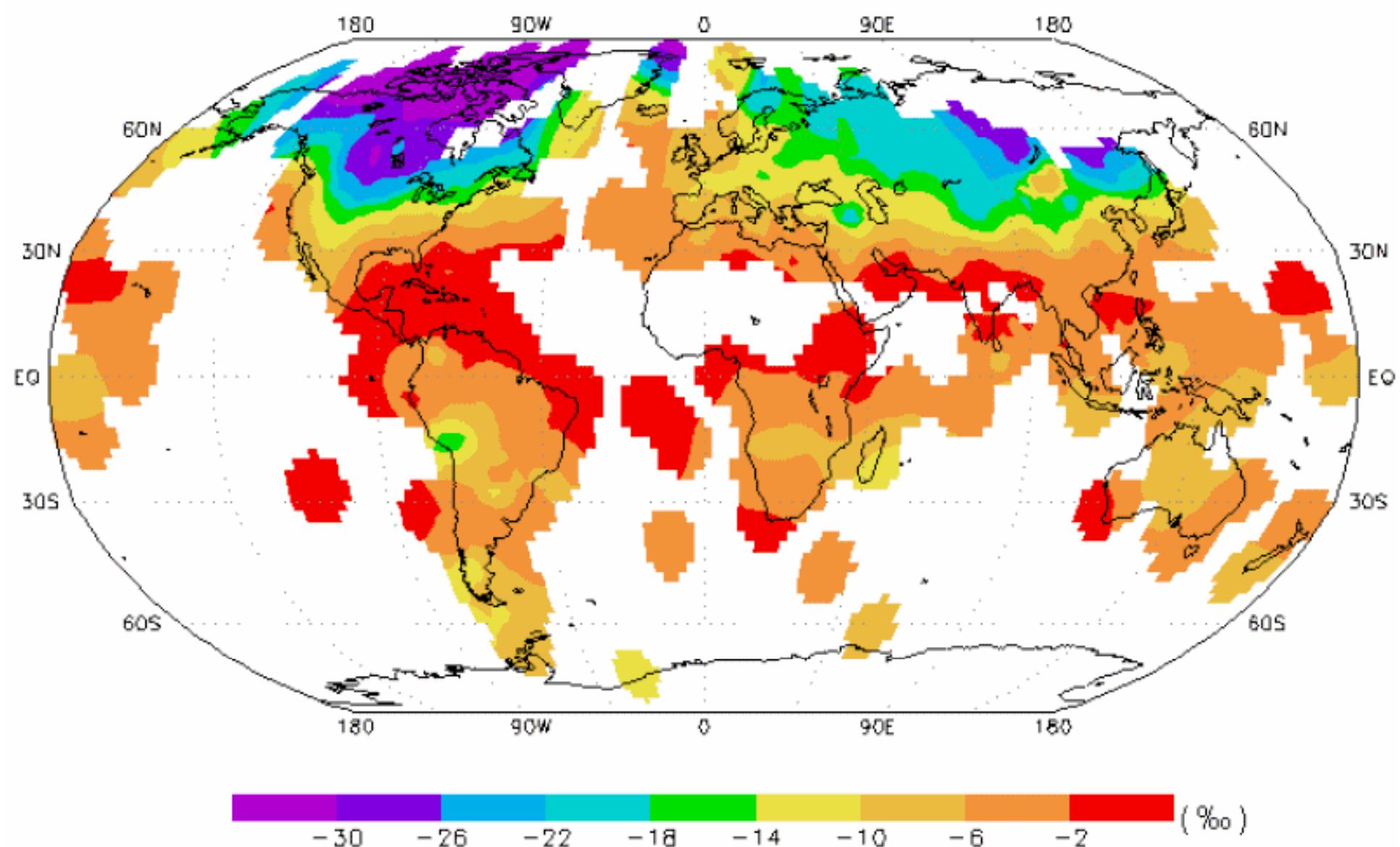


# $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ im Niederschlag

Weighted Annual  $\delta^{18}\text{O}$



## Weighted Jan. $\delta^{18}\text{O}$



# Datenbanken für Isotope



- Global Network for Isotopes in Precipitation
  - <http://www.iaea.or.at/programs/ri/gnip/gnipmain.htm>
- Canadian Network for Isotopes in Precipitation
  - <http://sciborg.uwaterloo.ca/~twdedwar/cnip/cniphome.html>
- United States Network for Isotopes in Precipitation (USNIP)
  - <http://www.nrel.colostate.edu/projects/usnip/>

# Anwendung stabiler Isotope



- Anwendungsgebiete und generelle Idee
- Probenahme
- Signalveränderung von  $^{18}\text{O}$  in hydrologischen Systemen
  - Boden
  - Quellen
- Rhein und Rheinauen
- Ganglinienseperation

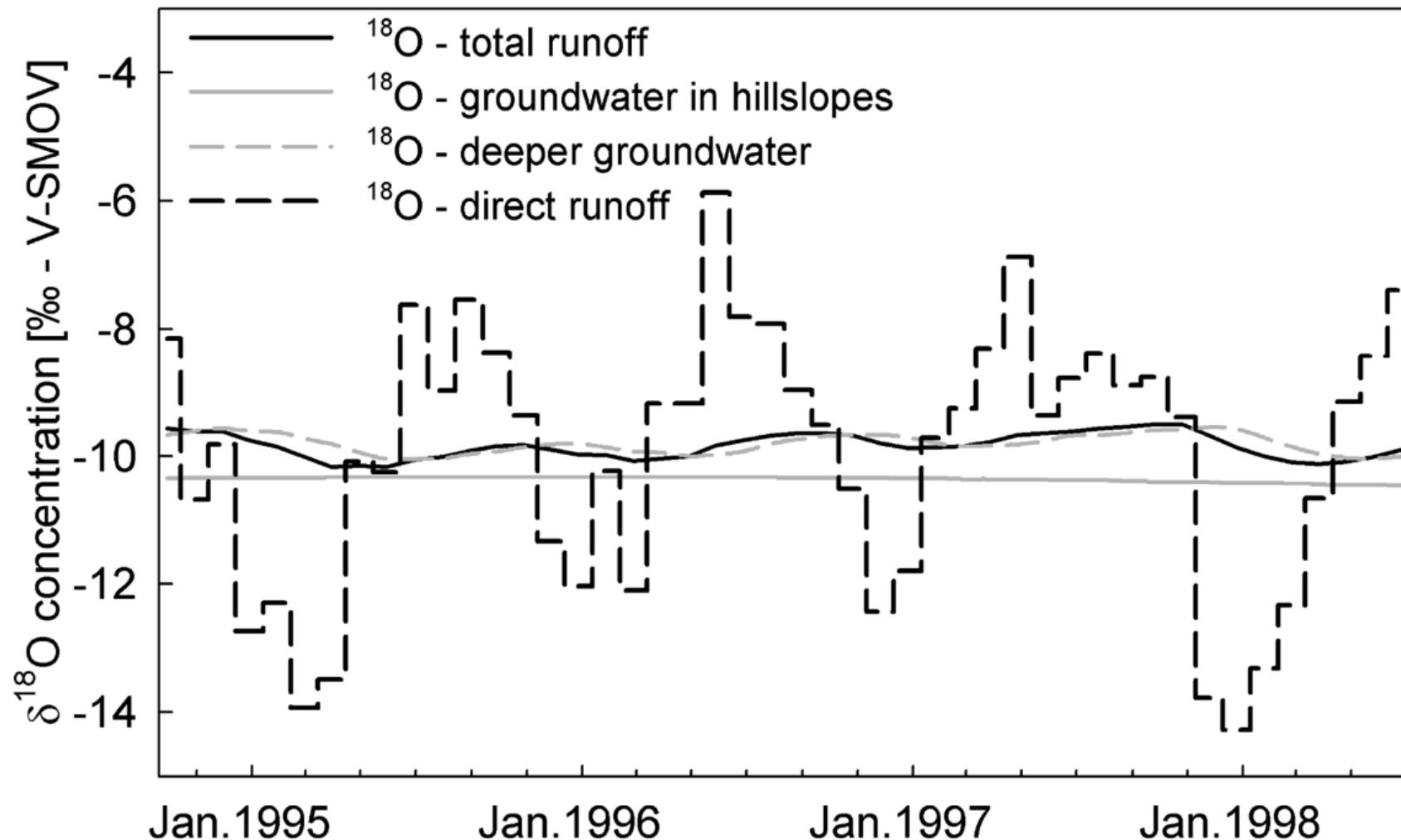
# Stabile Isotopes in der Hydrologie



- Die Variation des Isotopensignals im Niederschlag kann als “Input Signal” verwendet werden:
  - Jahresmittelwerte von  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^2\text{H}$
  - Jahreszeitliche Variation von  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^2\text{H}$
  - Variation von  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^2\text{H}$  während und zwischen Niederschlagsereignissen
- Die Veränderung des Input Signals durch das hydrologische Systems kann uns helfen:
  - Verweilzeiten des Wassers im Untergrund
  - das Grundwasserneubildungsgebiet
  - die Vermischung von Wässer
  - das Alter von Wässer
  - das Paläoklima
  - die Vermischung von Grundwasser und Oberflächenwasser
    - In einem Flussabschnitt
    - In einem Einzugsgebiet (Ganglinienseperation)

zu bestimmen

# Hydrologischer Kreislauf



# Probenahme von stabilen Isotopen



- “End members”
  - Niederschlag
  - Schneeschmelze
  - Bodenwasser
  - Grundwasser
  - Fluss
- $^{18}\text{O}$  und  $^2\text{H}$  Proben
  - KEINE LUFT in der Probeflasche

# Probenahme

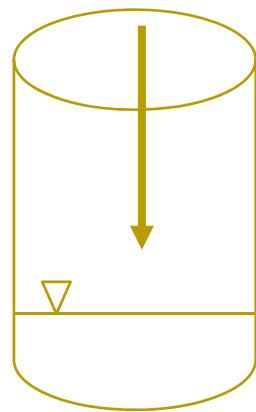


- Keine Verdunstung aus der Probeflasche erwünscht, da Veränderung der Isotopenkonzentrationen
- Niederschlagssammler vor Verdunstung schützen
- Keine Vermischung mit anderem Wasser (trockene Probeflaschen!)
- Im Grundwasser Pumpbeprobung (sonst stehendes Wasser im Pegelrohr)
- Probevolumen 100ml für O-18 und D

# Niederschlagsmessung

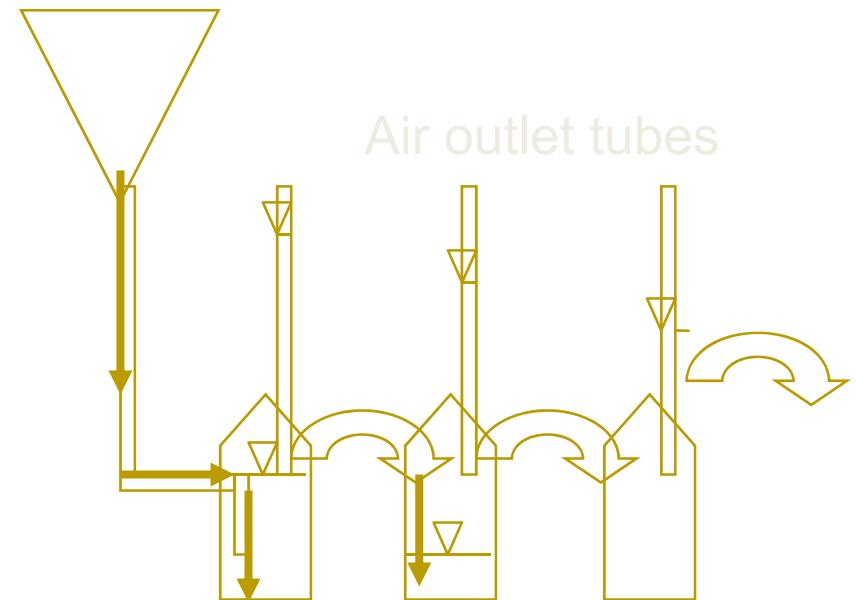
## Bulk Rainfall Collector

A bucket next to a rain gauge  
(with an oil surface in areas of evap'n)



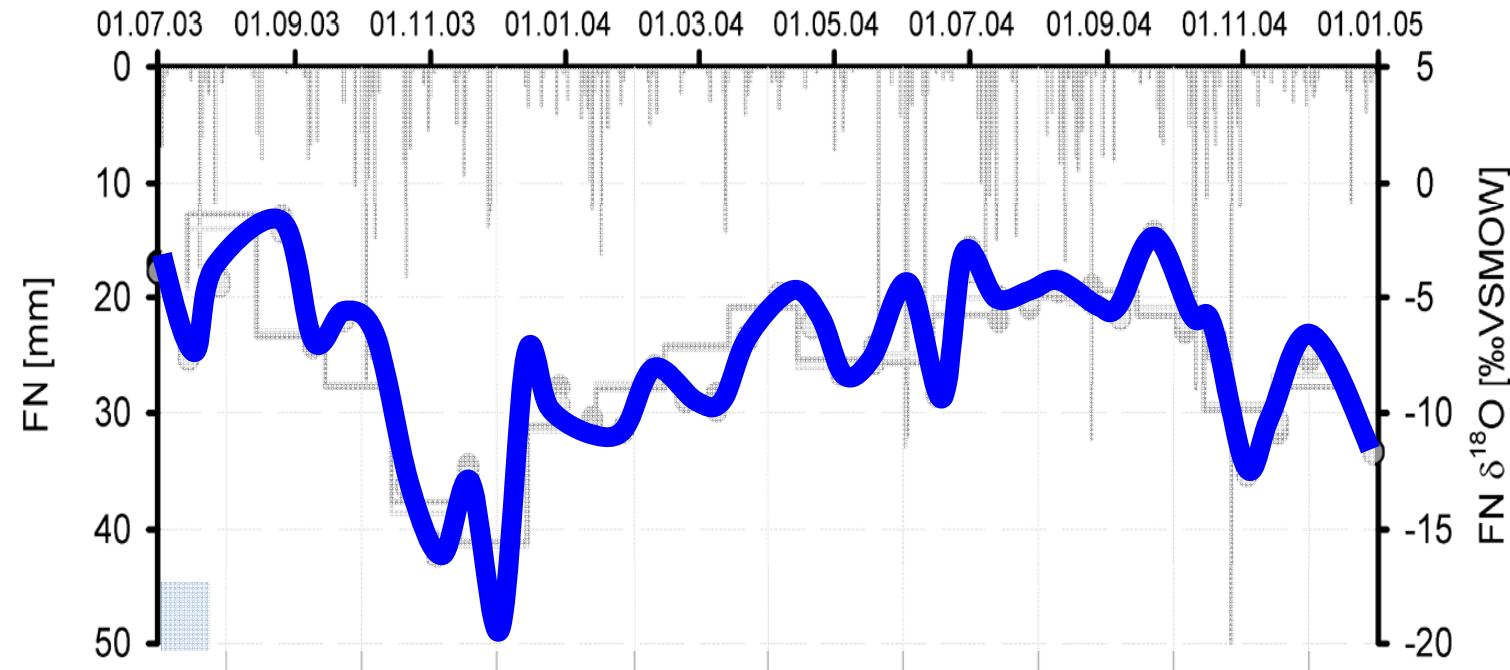
Evaporation effects in open containers!  
What rainfall increment to sample?  
Back pressure effects in the sequential sampler?  
Generation of large numbers of samples!

## Sequential Rainfall Sampler



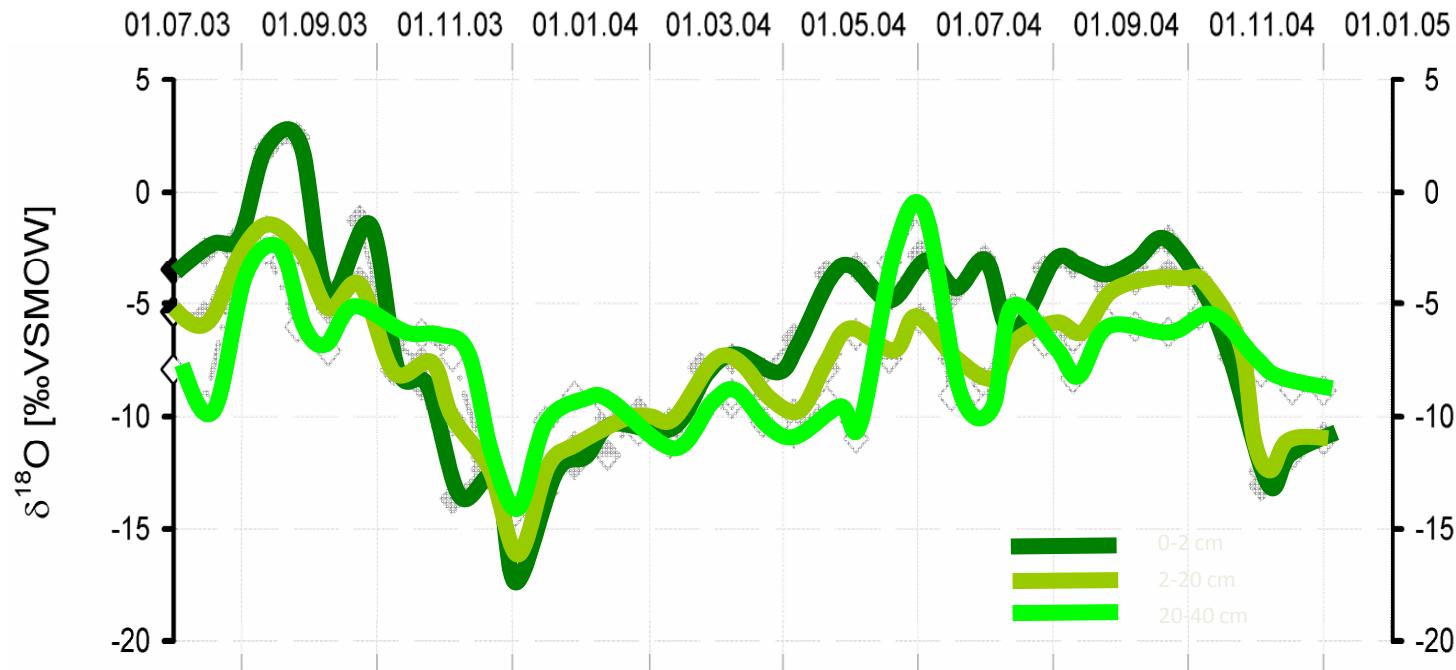
Bottles sized with funnel to  
allow specific mm sampling

# Niederschlag



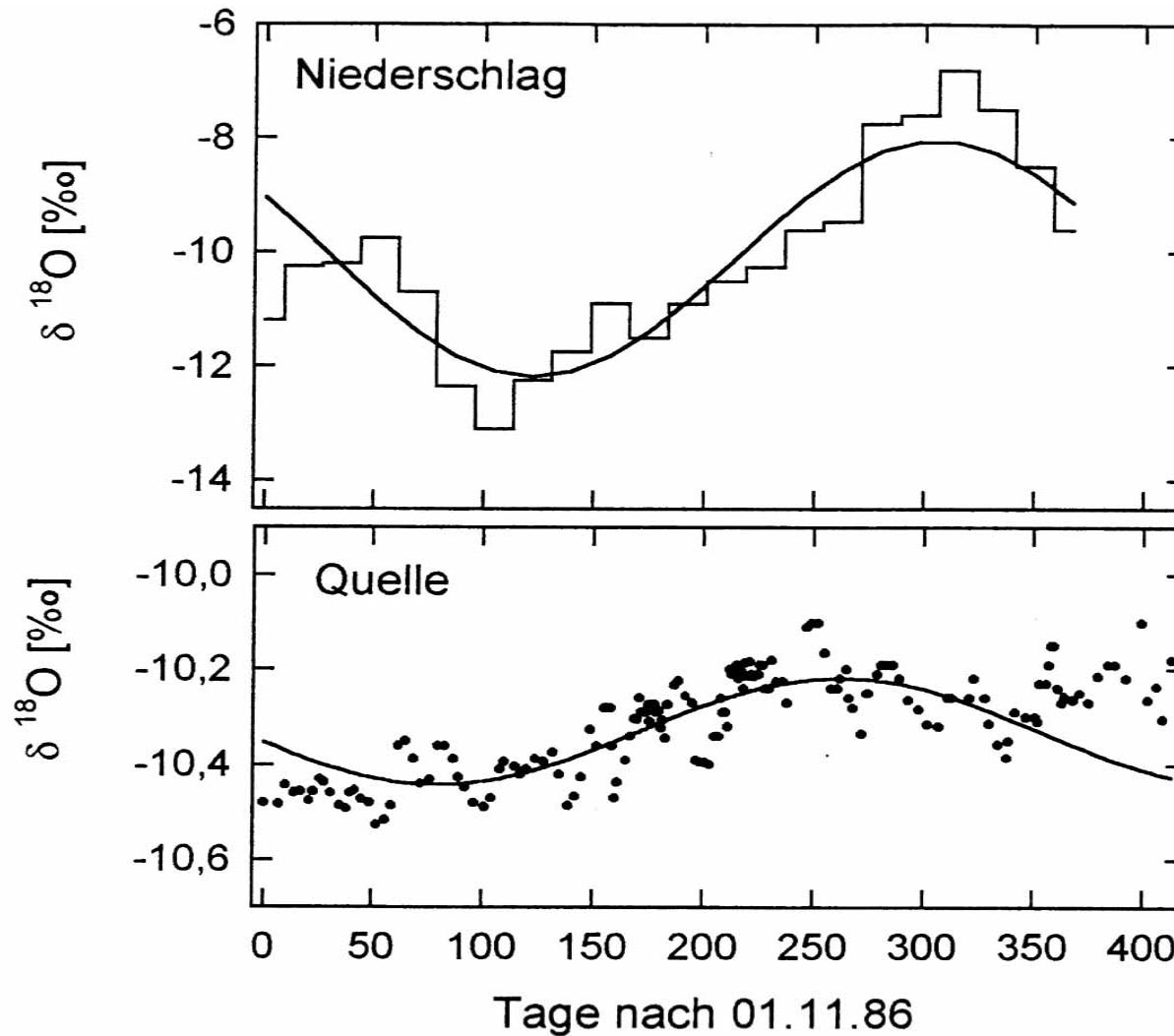
Werte des Niederschlages als Inputfunktion in das System

# Bodenwasser



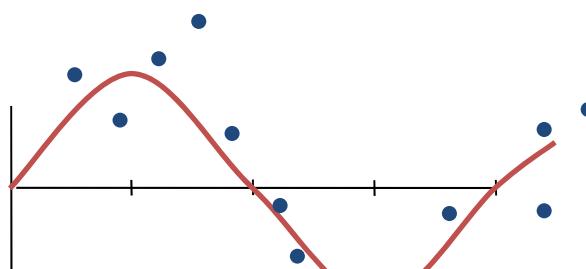
- Inputfunktion des Niederschlags mit saisonalem Verlauf erkennbar
- Zeitliche Verzögerung (Phasenverschiebung)
- Zunehmende Dämpfung des Signals mit zunehmender Tiefe
- Bestimmung mittlerer Verweilzeiten

# Bestimmung von Verweilzeiten



# Bestimmung von Verweilzeiten

“Sinuskurvenanpassung”:



$$\delta^{18}\text{O} = c_0 + a \cdot \cos( ct - \Phi )$$

$\delta^{18}\text{O}$ = modellierte  $^{18}\text{O}$  Werte der Messreihe [‰ V-SMC]

$c_0$ = Mittelwert der Zeitreihe [‰ V-SMOW]

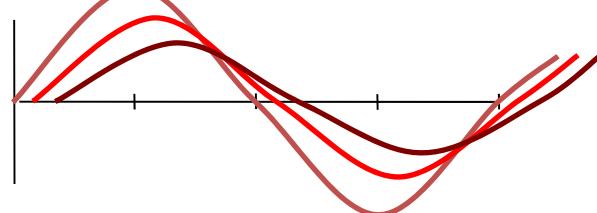
$a$ = Schwankung der Zeitreihe [‰ V-SMOW]

$c$ = Frequenz ( $2\pi/365$ ) [rad/d]

$t$ = Zeit nach Beginn der Messreihe [d]

$\Phi$ = Phasenverschiebung [rad]

“mittlere Verweilzeit”:  $T = \frac{1}{2\pi} \left[ \left( \frac{a_{z2}}{a_{z1}} \right)^{-2} - 1 \right]^{0.5}$

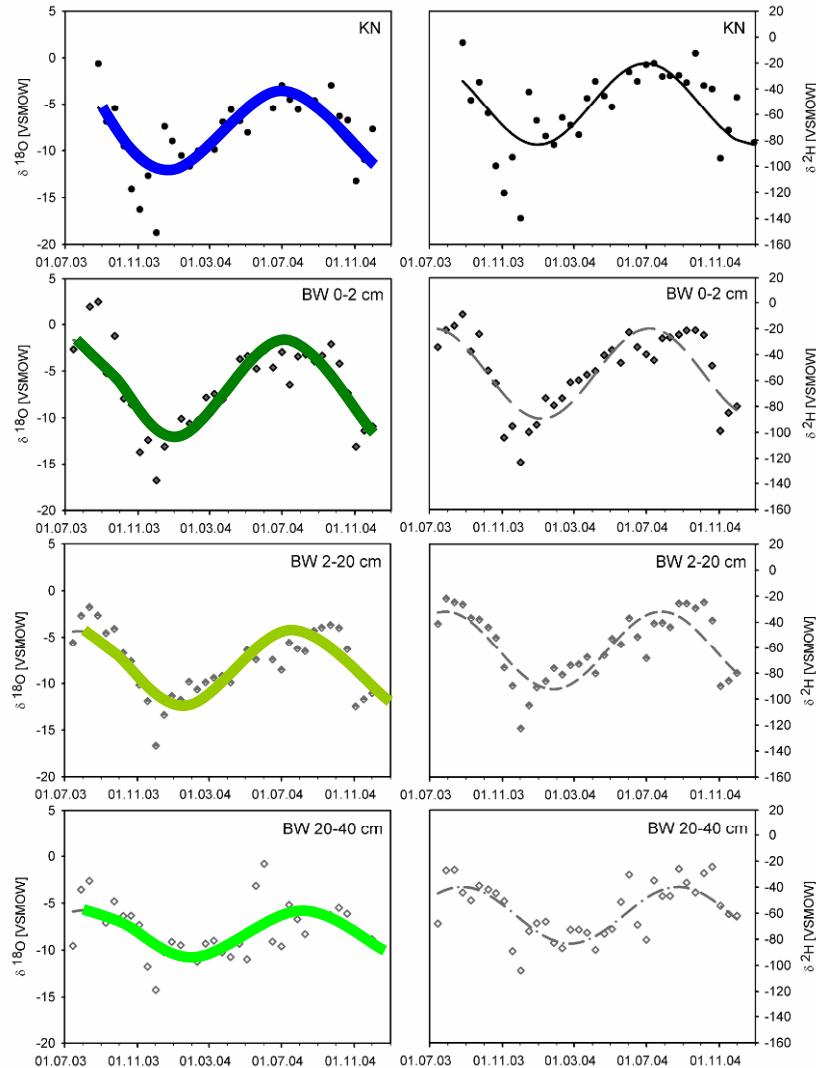


$a_{z1}$  = Amplitude in der Tiefe z1 [‰ V-SMOW]

$a_{z2}$  = Amplitude in der Tiefe z2 [‰ V-SMOW]

Maloszewski et al. 1983, DeWalle et al. 1997

# Modellierte Verweilzeiten

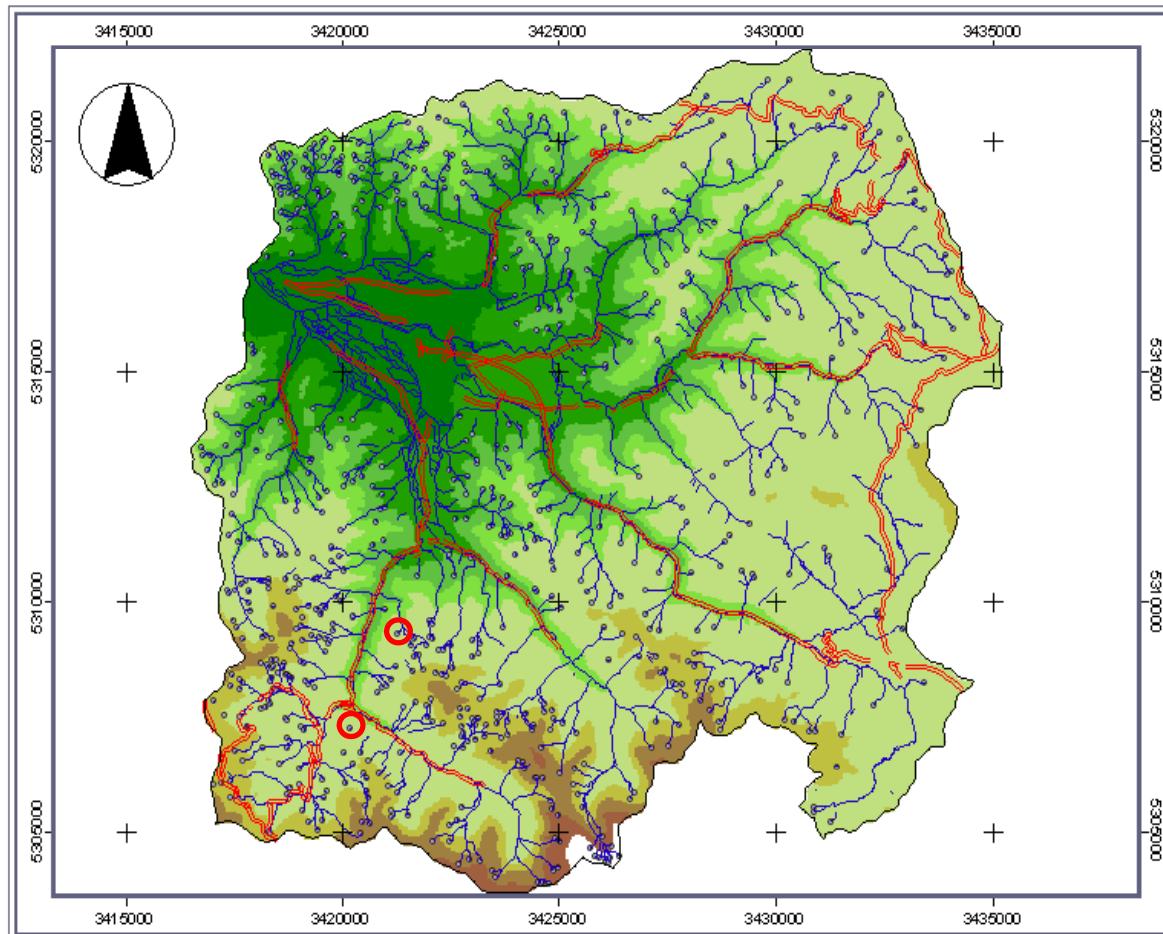


| $\delta^{2\text{H}}$ [VSMOW] | $a_z$ [%] | T [d] | $Z_d$ [m] (1%) |
|------------------------------|-----------|-------|----------------|
| 79                           | 4.21      | -     | -              |
| 51                           | 5.22      | -     | -              |
| 73                           | 3.83      | 26    | 1.5            |
| 79                           | 2.34      | 87    | 1.8            |

Mittlere Verweilzeiten:

Bodenschicht (0-2cm) <1 Monat  
 Bodenschicht (2-20cm) ~1 Monat  
 Bodenschicht (20-40cm) 2.5 - 3 Monate

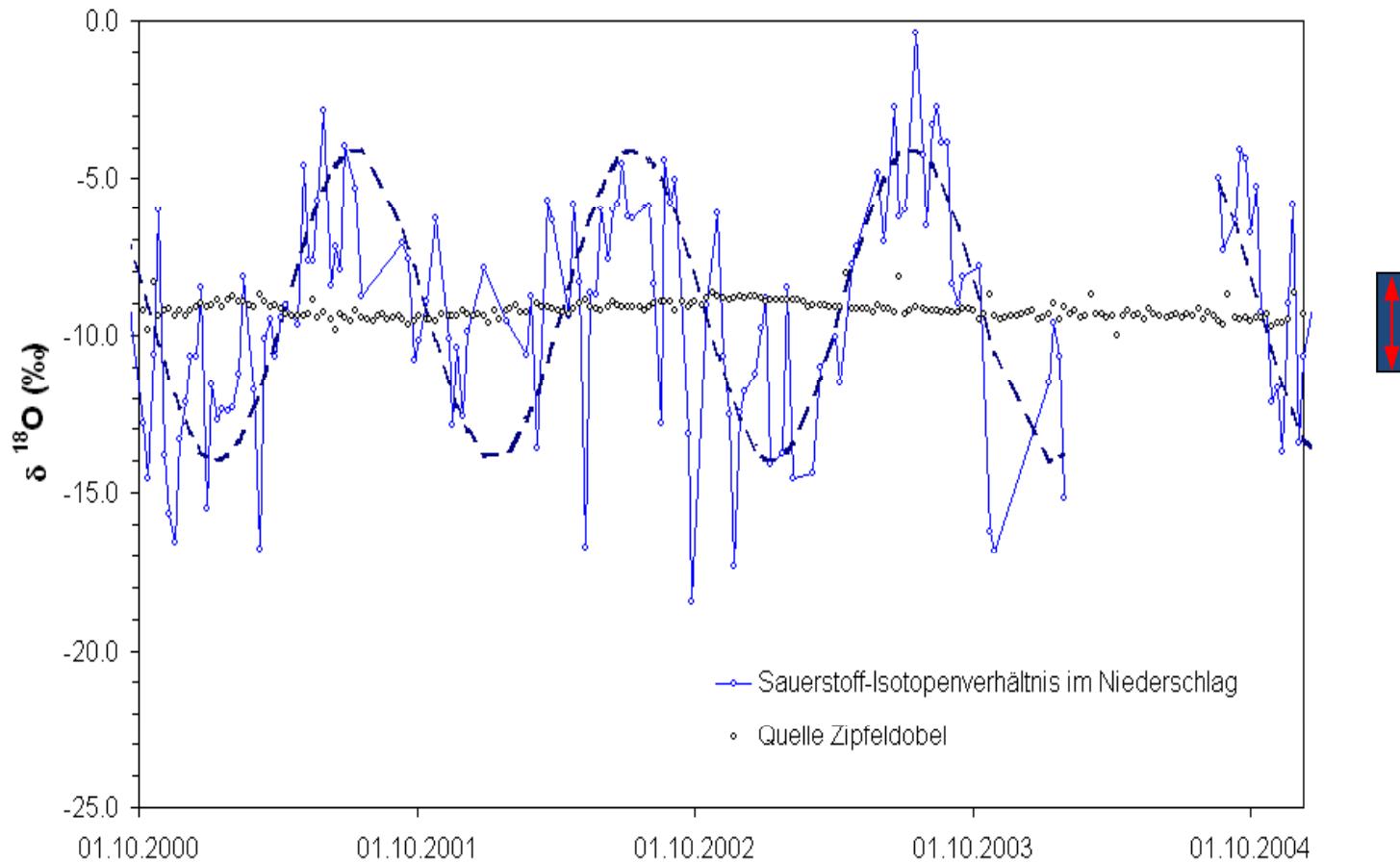
# Variation der Isotopenwerte



## Quellen, Bäche und Flüsse im Dreisam-Einzugsgebiet

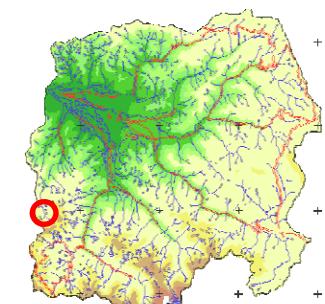
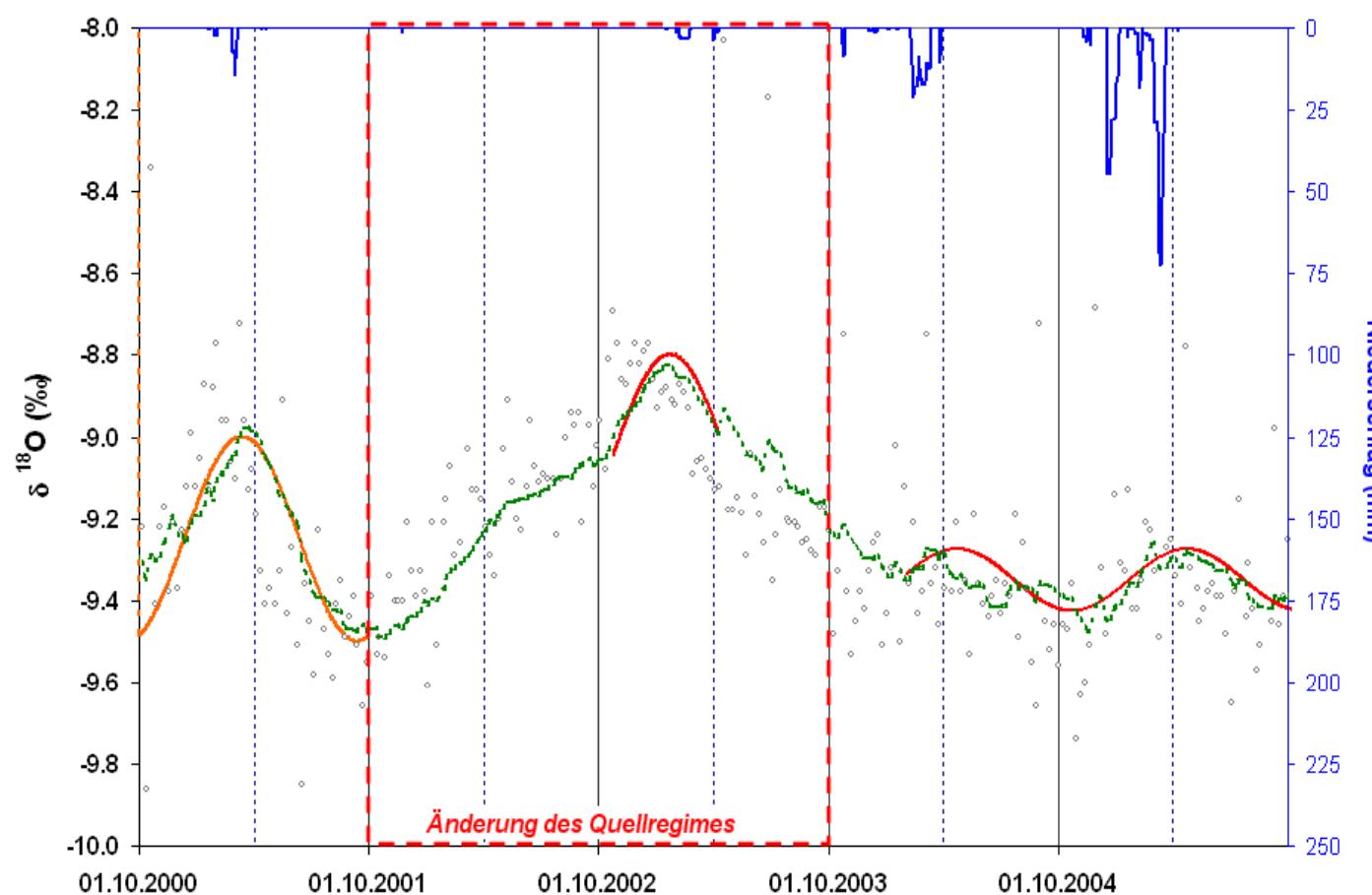
- Dreisam Einzugsgebiet
  - Wegenetz
  - Gewässernetz
  - Quellen
- Höhenmodell Dreisam 50 m
- |             |
|-------------|
| 300 - 400   |
| 400 - 500   |
| 500 - 600   |
| 600 - 700   |
| 700 - 800   |
| 800 - 900   |
| 900 - 1000  |
| 1000 - 1100 |
| 1100 - 1200 |
| 1200 - 1300 |
| 1300 - 1400 |
| 1400 - 1500 |
| No Data     |

# Quellen



# Quellen

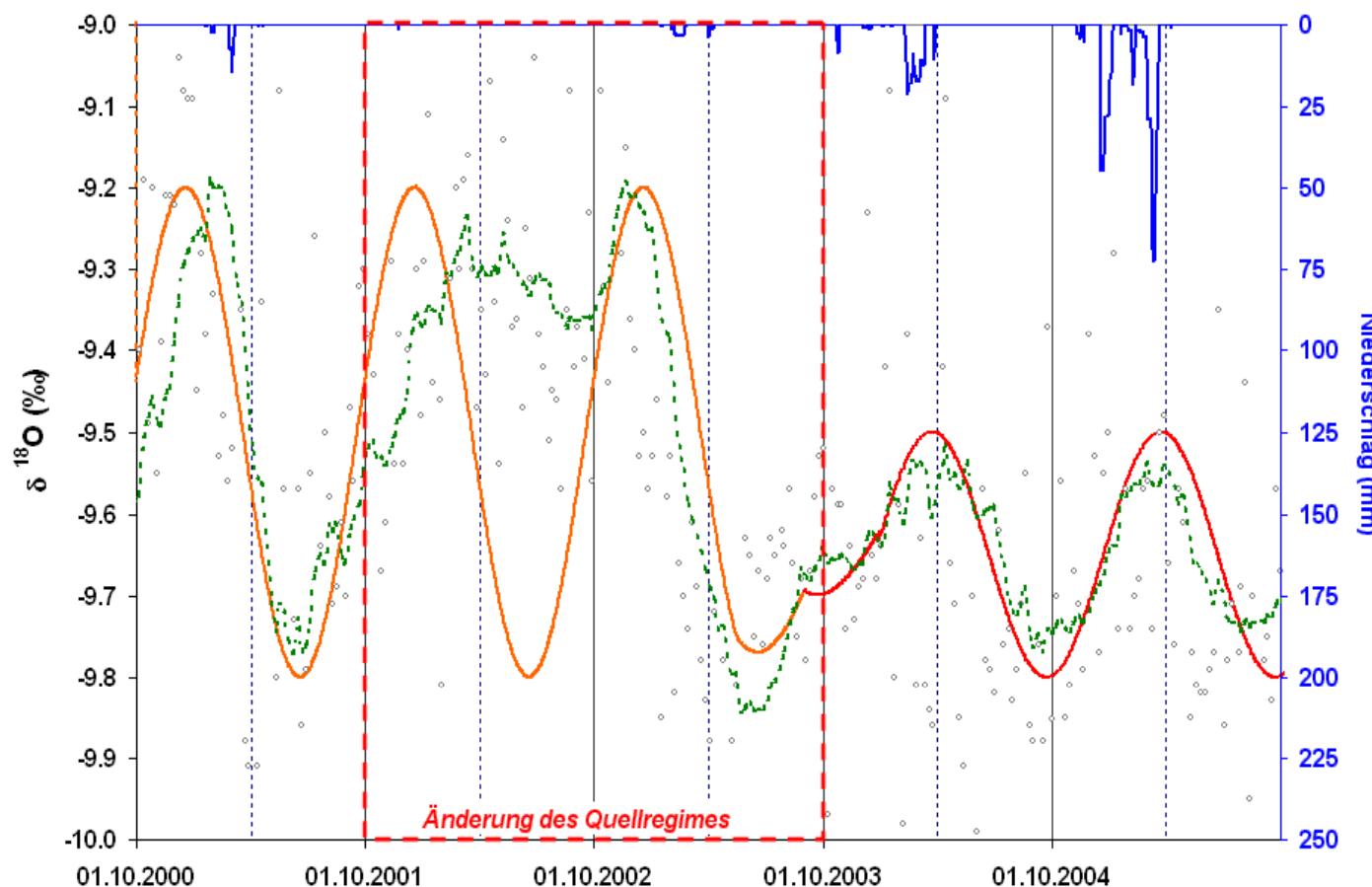
... reagieren empfindlich auf Änderungen im Schneeregime



Zipfelsobel

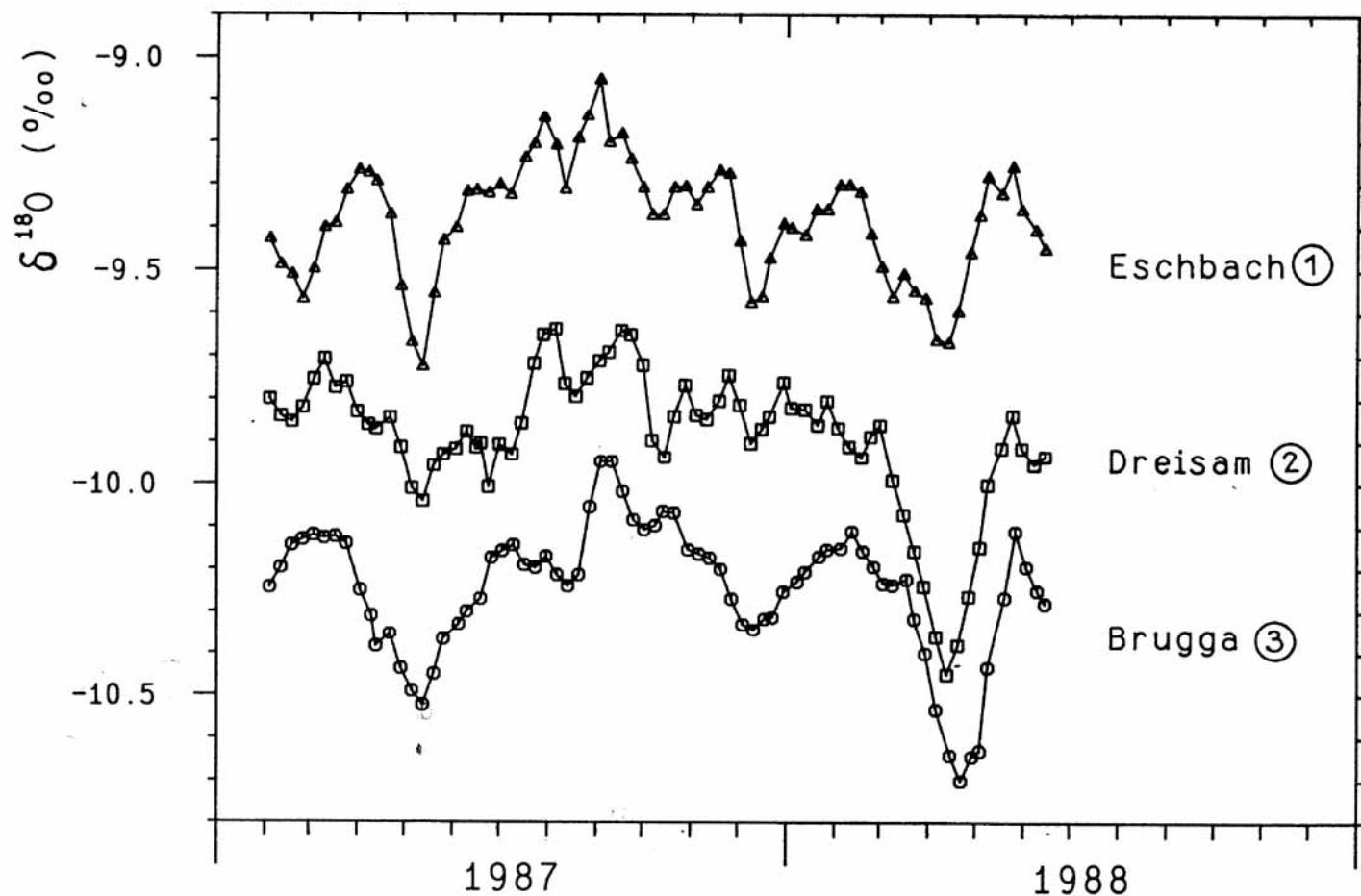
# Quellen

... auch andere Quellen ändern ihr Systemverhalten

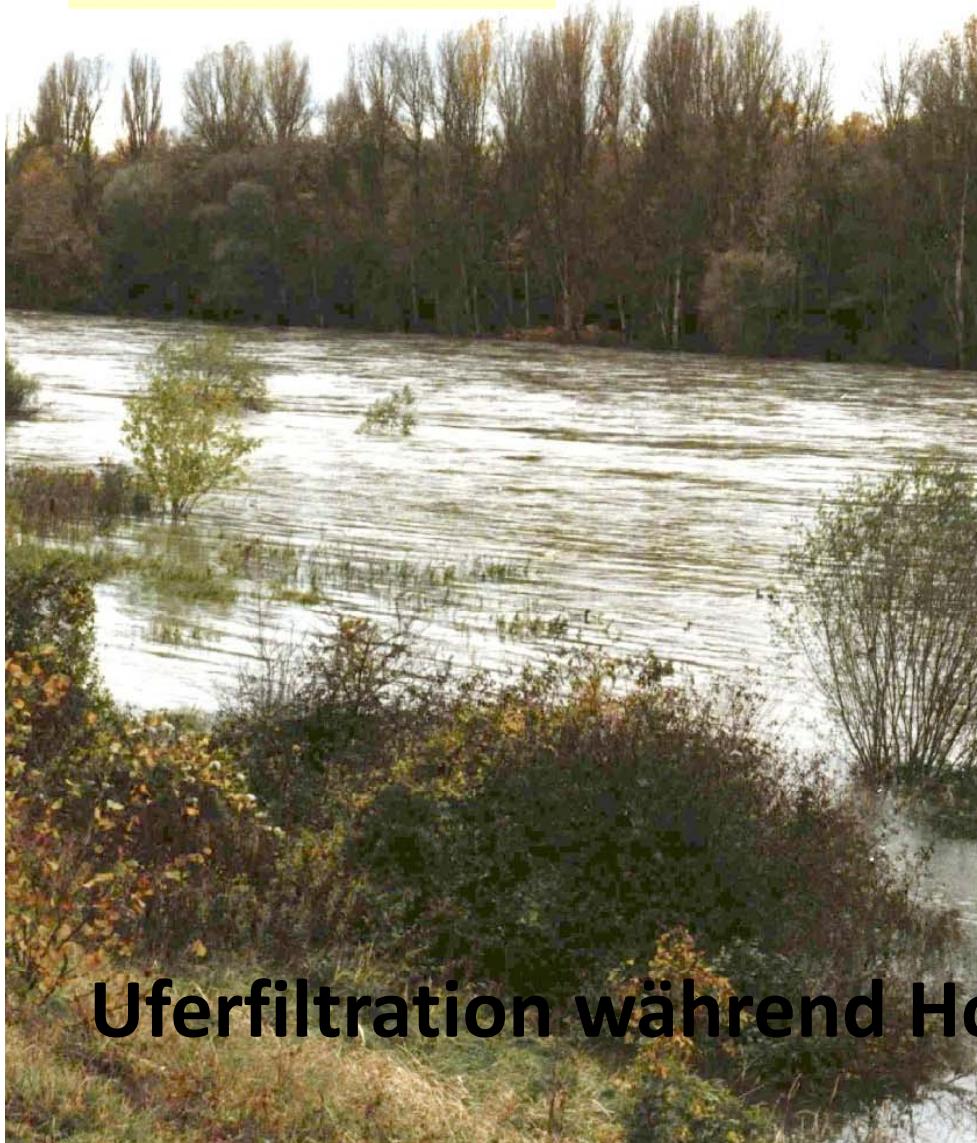


Zängerlehof

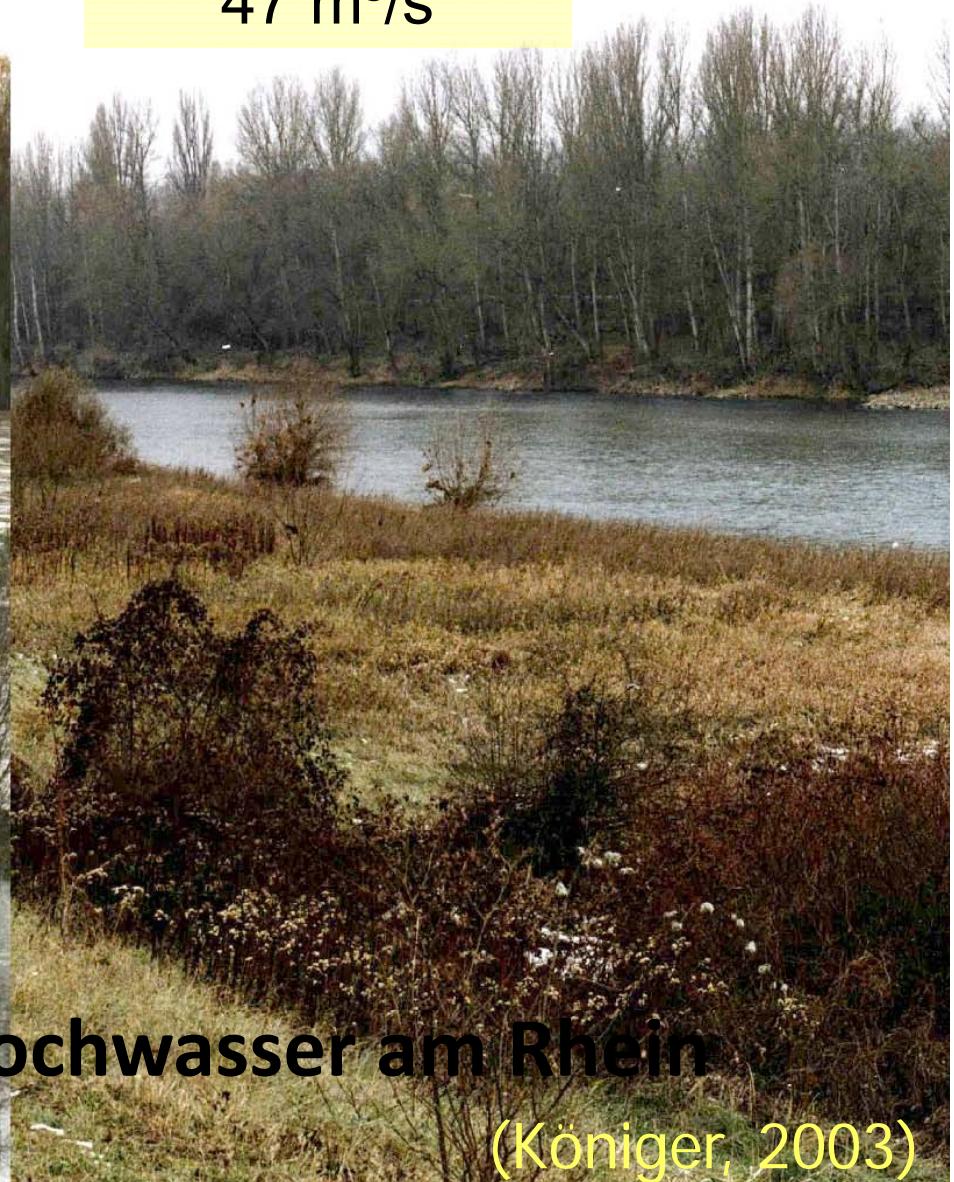
# O-18 Variationen Eschbach, Brugga, Dreisam



4.11.1998  
196.24 m ü. NN  
1110 m<sup>3</sup>/s



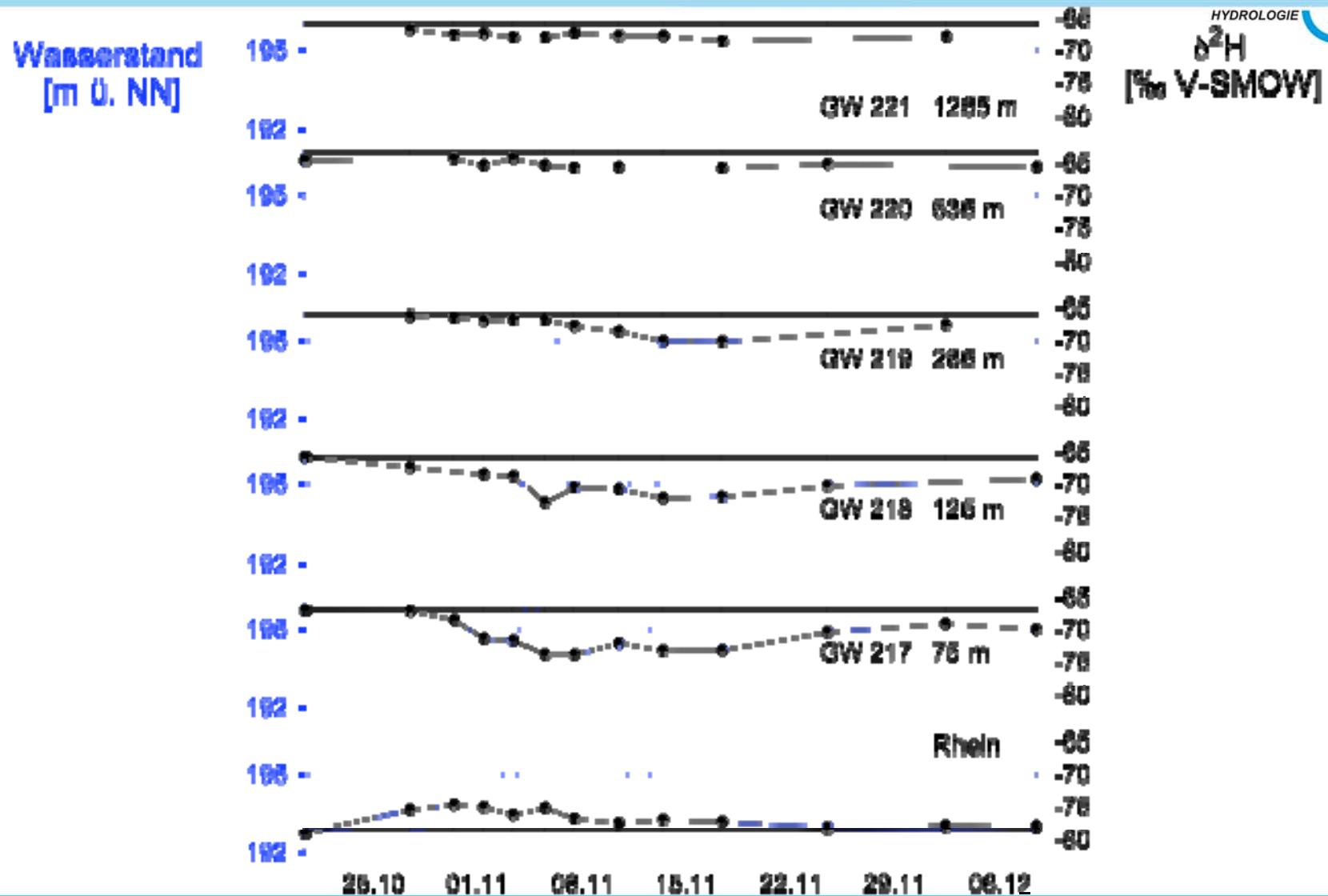
2.12.1998  
192.91 m ü. NN  
47 m<sup>3</sup>/s



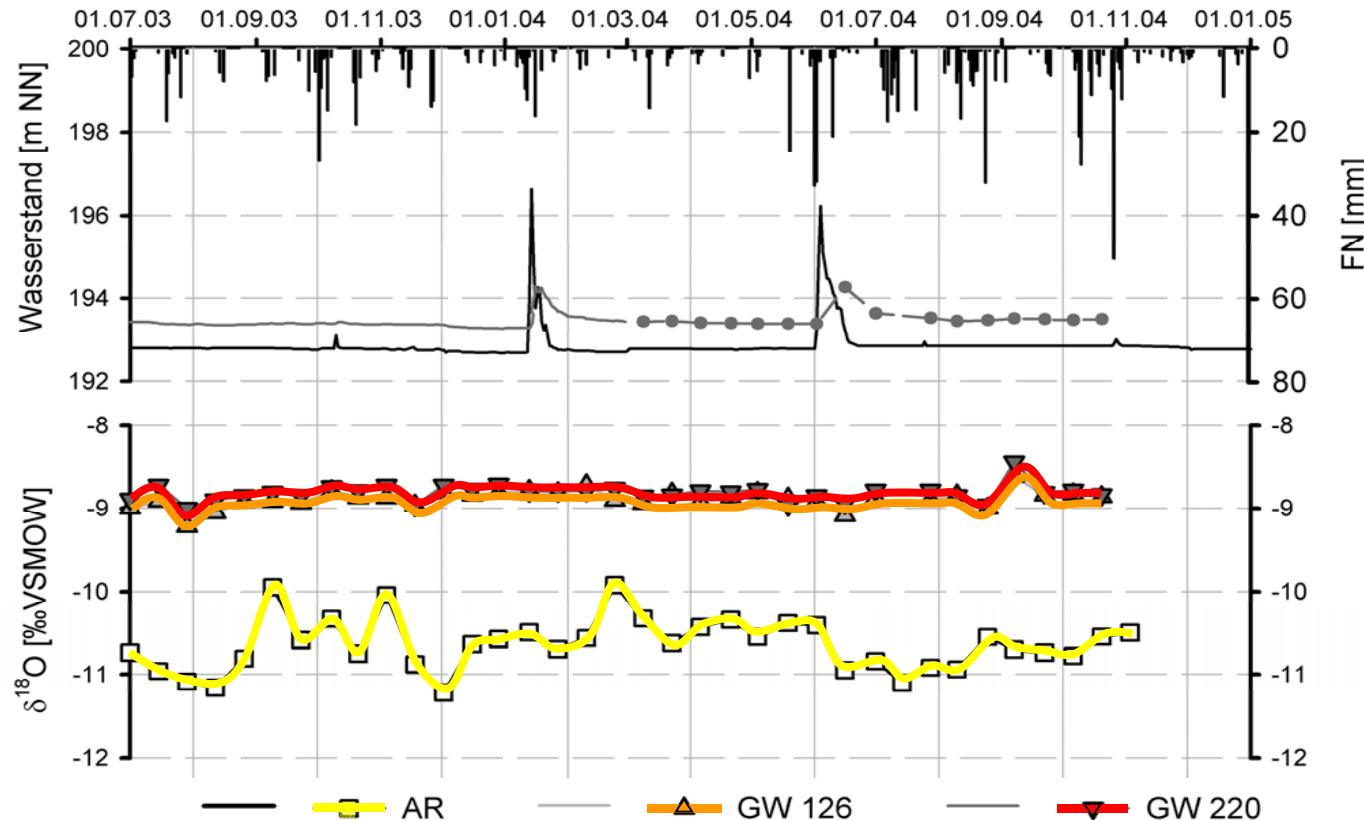
**Uferfiltration während Hochwasser am Rhein**

(Königer, 2003)

# Interaktion Oberflächenwasser - Grundwasser

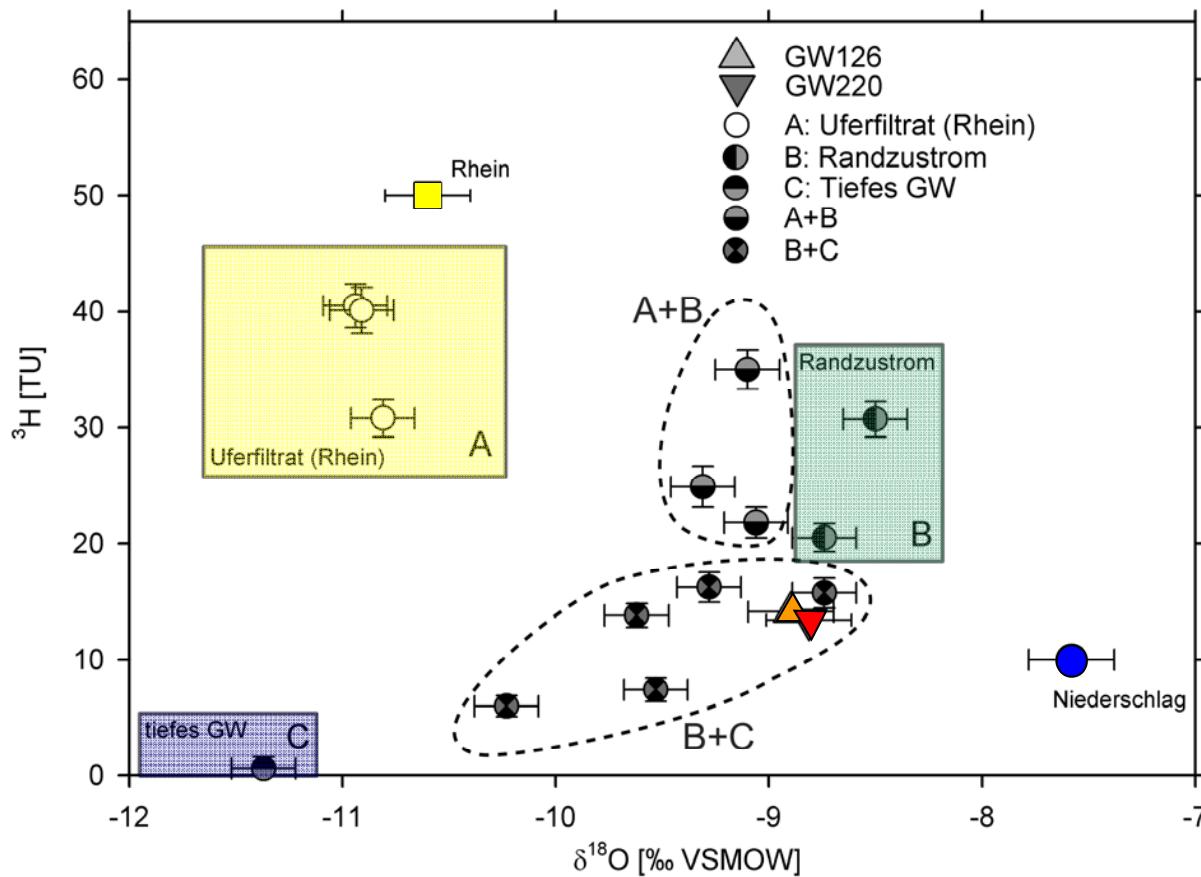


# Isotope (OBFG+GW)



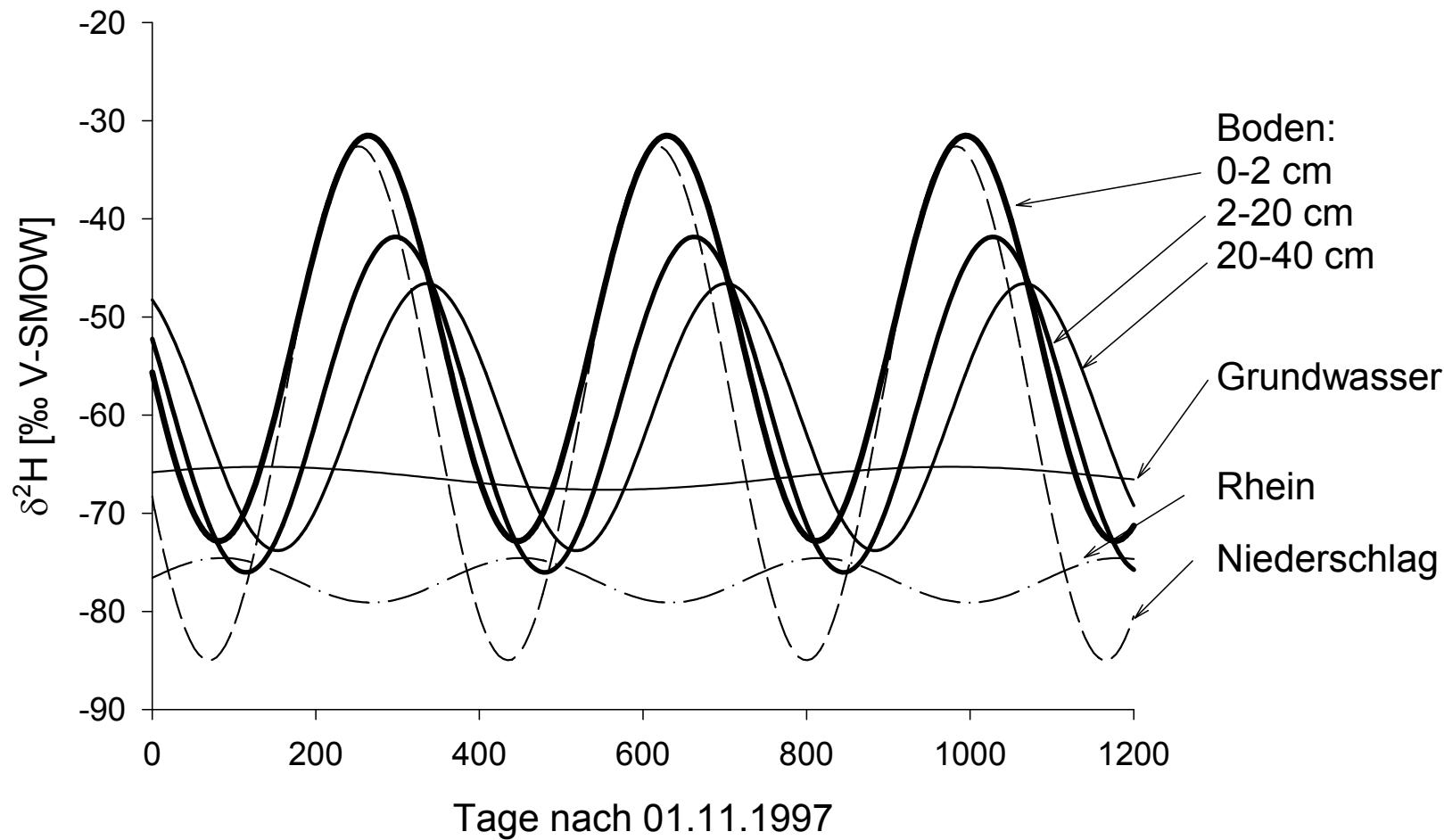
- leichte Werte im Altrhein
- konstante Werte im Grundwasser
- keine Veränderung durch HW-Ereignisse
- kein saisonaler Jahreszeiteneffekt

# Endmember



- mittleres Alter der Messstelle GW126 ~10a und GW220 ~5a
- geringe Tritiumwerte und schwere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte
- lokale GWNB und Randzustrom Schwarzwald

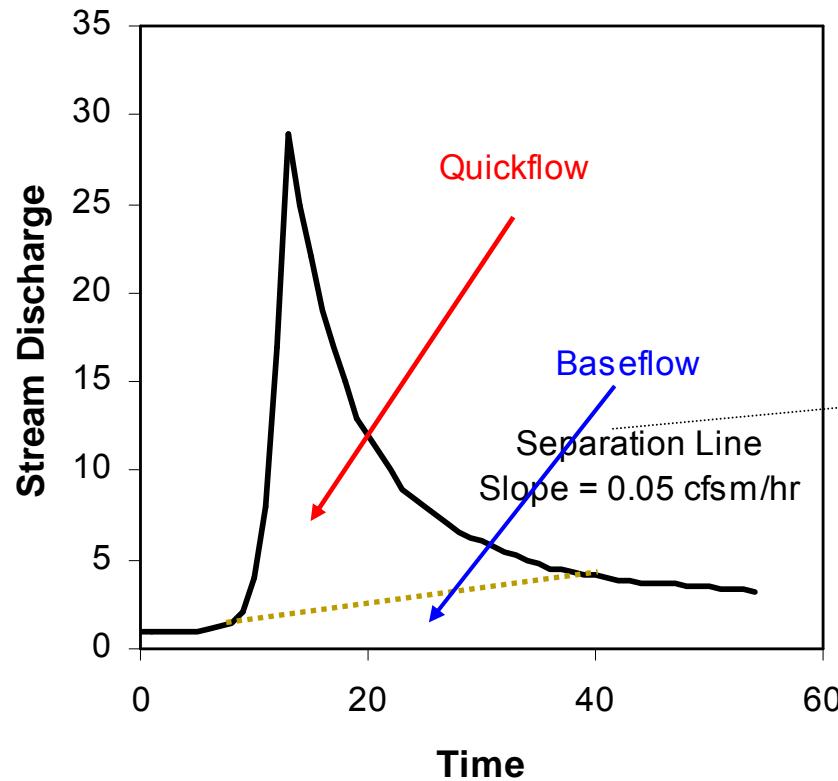
# Deuterium Hartheim



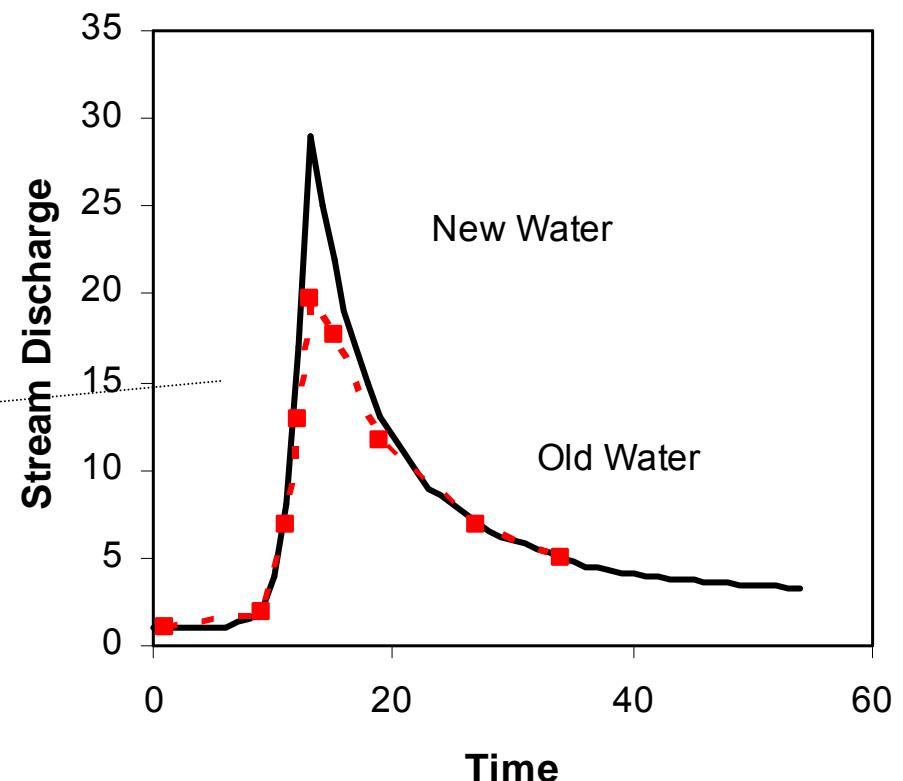
(Königer, 2003)

# Hypothetical Hydrograph Separation

## Graphical Hydrograph Separation



## Isotope Hydrograph Separation



# Comparison of Graphical and Isotope Methods



- Isotope methods clearly show much of stormflow or peakflow is old water stored in catchment prior to storm
- This finding has led to many studies that have asked: Where does the old water come from?
- Graphical methods still used by engineers and can provide a basis for comparing runoff in different watersheds, but method doesn't reveal much about runoff processes

# Hydrograph Separation Using Isotope Tracers



- Method takes advantage of conservative mixing behavior of  $^{18}\text{O}$  and  $^2\text{H}$
- Two Types of Separation
  - **Time Source** – new and old water
  - **Geographic Source** – contributions from different landscape positions
- Tracer composition of the geographic sources must be significantly different
- Tracer separation techniques provide **components** of the hydrograph, not the same thing as a **hydrologic flow path**

# Assumptions of Isotope Hydrograph Separations



- Significant difference in isotopic content between new and old water
- New and old water has constant isotopic content in space and time, or variation can be accounted for
- Contributions of water with isotopic content different than old water negligible – soil water, stored surface water, multiple sources of groundwater
- Minimum Data needed:
  - Continuous measurement of stream discharge
  - Bulk sample of rainfall or snowmelt
  - Baseflow stream sample and samples collected throughout the storm

# General Results of Hydrograph Separation Studies



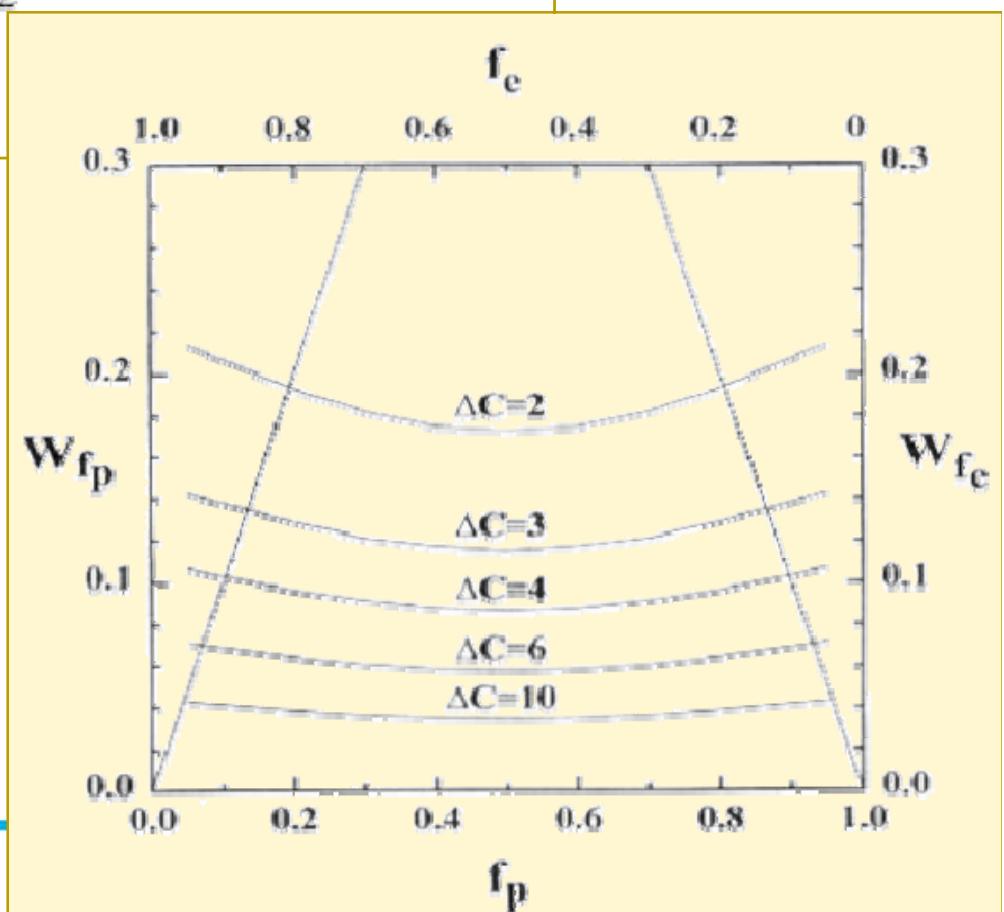
- Old water is typically > 50% of peakflow, and 60 – 80% of total storm runoff at most sites (but note humid temporal forested bias)
- Agricultural and urban watersheds are dominated by new water at peakflow
- Where does the Old Water Originate?
  - **Saturation overland flow**
  - **Macropore flow**
  - **Groundwater ridging/capillary fringe** – soils near saturation close to stream, rapid water table rise
  - **Transmissivity feedback** – hydraulic conductivity decreases exponentially with depth results in perched water table

# Uncertainty Analysis

$$W_{fp} = \left\{ \left[ \frac{f_p}{(C_e - C_p)} W_{C_p} \right]^2 + \left[ \frac{f_e}{(C_e - C_p)} W_{C_e} \right]^2 + \left[ \frac{-1}{(C_e - C_p)} W_{Cs} \right]^2 \right\}^{1/2}$$

W = uncertainty  
f = fraction  
e = event  
p = pre-event  
s = stream

(Genereux, 1998; WRR)



# 3-component hydrograph separation

- 3-Component Model (DeWalle et al., 1988; JoH)

$$Q = Q_{cp} + Q_s + Q_{gw}$$

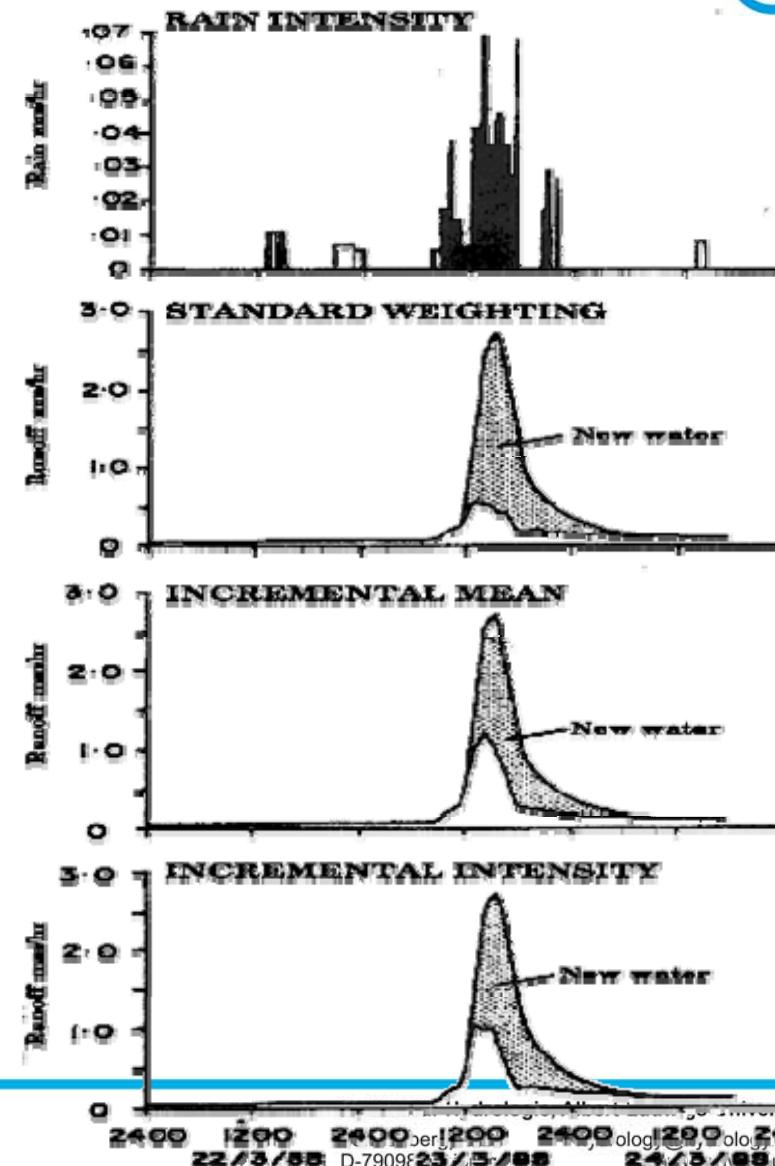
$$\frac{Q}{Q_s} = \left[ \frac{C - C_{gw}}{C_s - C_{gw}} \right] - \frac{Q_{cp}}{Q} \left[ \frac{C_{cp} - C_{gw}}{C_s - C_{gw}} \right]$$

- Other multi-component models
  - 2-tracer, 3-component models (Ogunkoya and Jenkins)
  - Reservoir Mixing (Harris et al.)
  - Convolution integral approach (McD et al.)

# Temporal variations in the rainfall signal

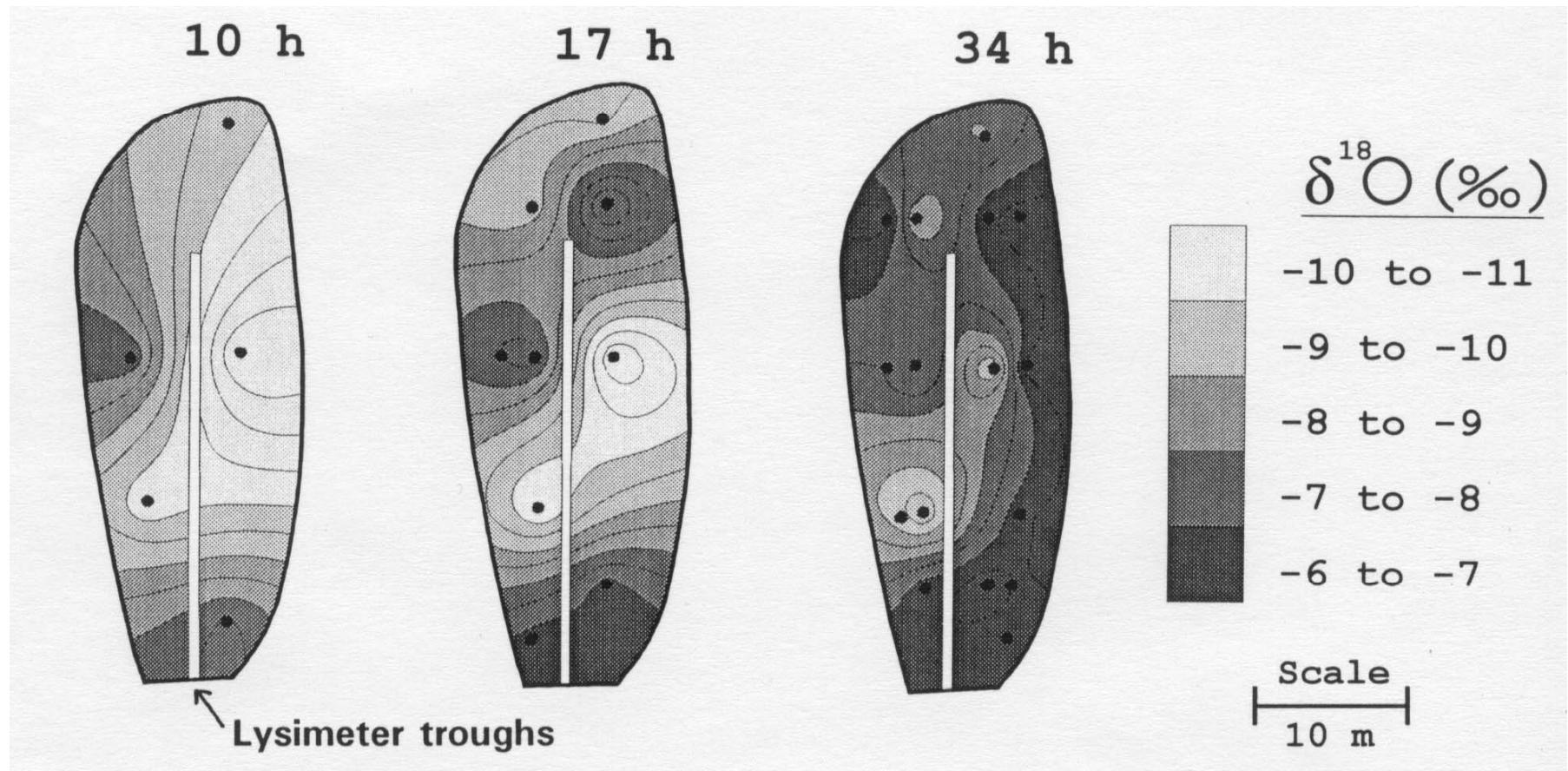
A Simple Rainfall Weighting Equation  
*McDonnell et al. (1990; WRR)*

$$\delta x_w = \sum_{i=1}^n P_i \delta_i \Bigg/ \sum_{i=1}^n P_i$$



# Pre-event water spatial variability

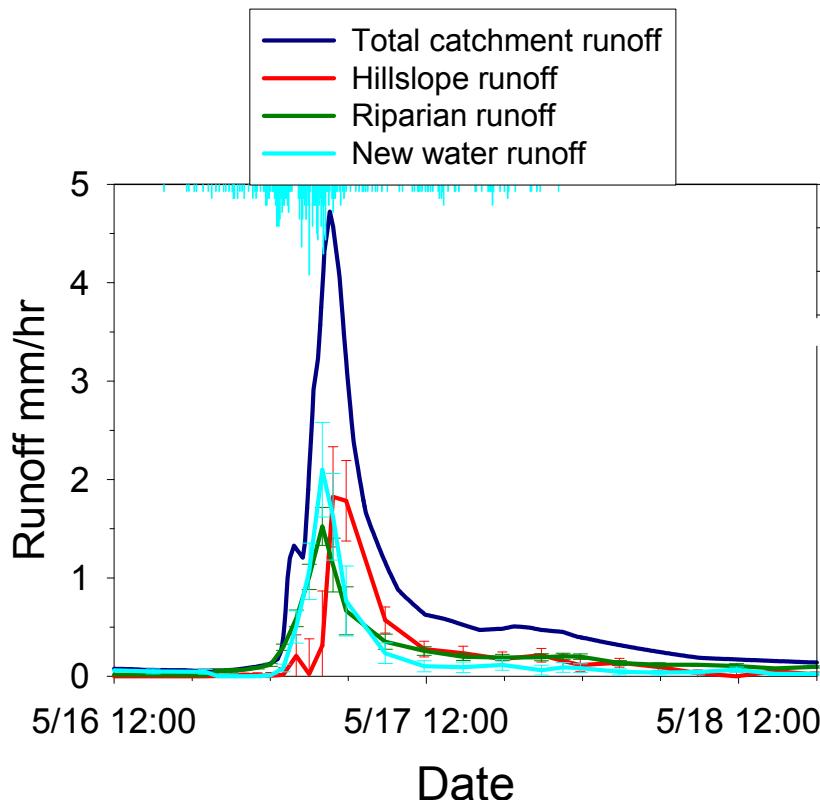
- Experimental evidence



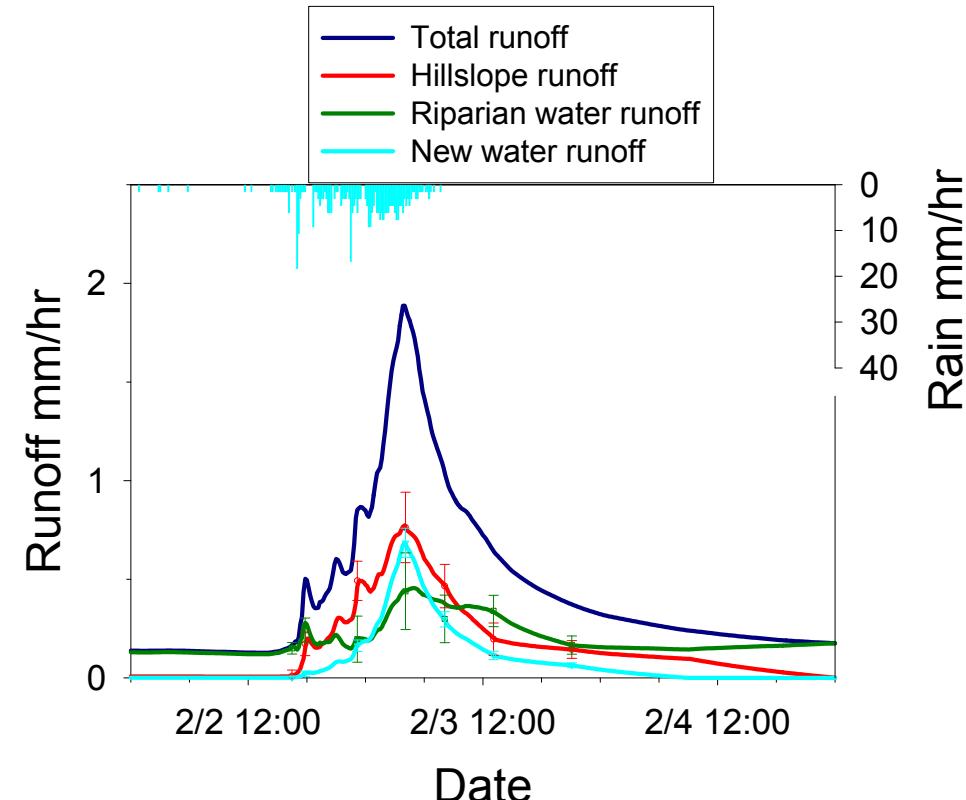
(Kendall, McDonnell and Gu, 2001; HP)

# Some examples

## Maimai



## Panola



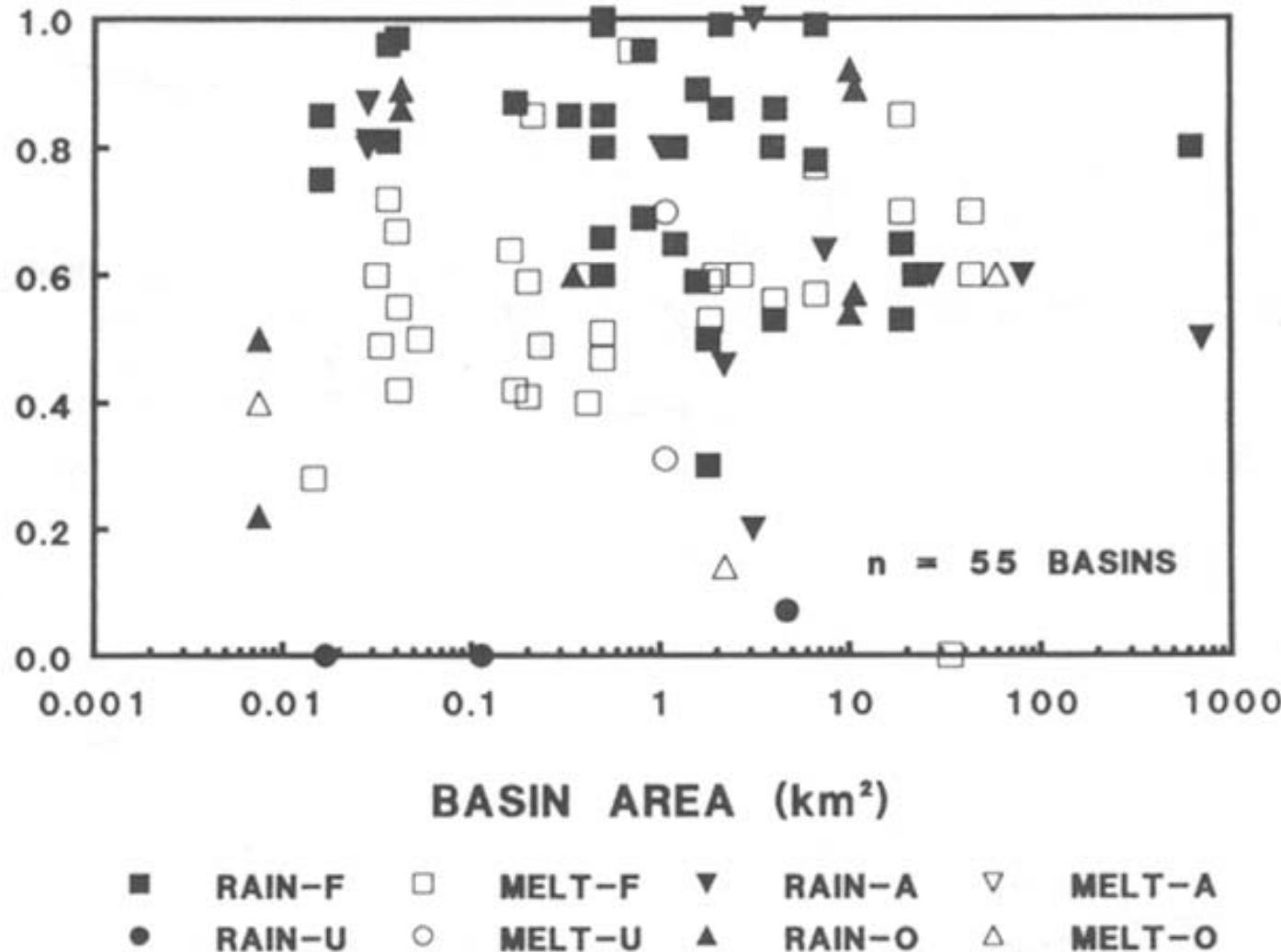
McGlynn et al., 2001, 2001; HP)

Hydrograph separation based on running mean rainfall. Hydrograph separation error was propagated based on end-member error of double the analytical precision for  $^{18}\text{O}$  (0.1 %) and silica (1.6  $\mu\text{moles/l}$ )

# Buttle (1994): Global overview of separation studies

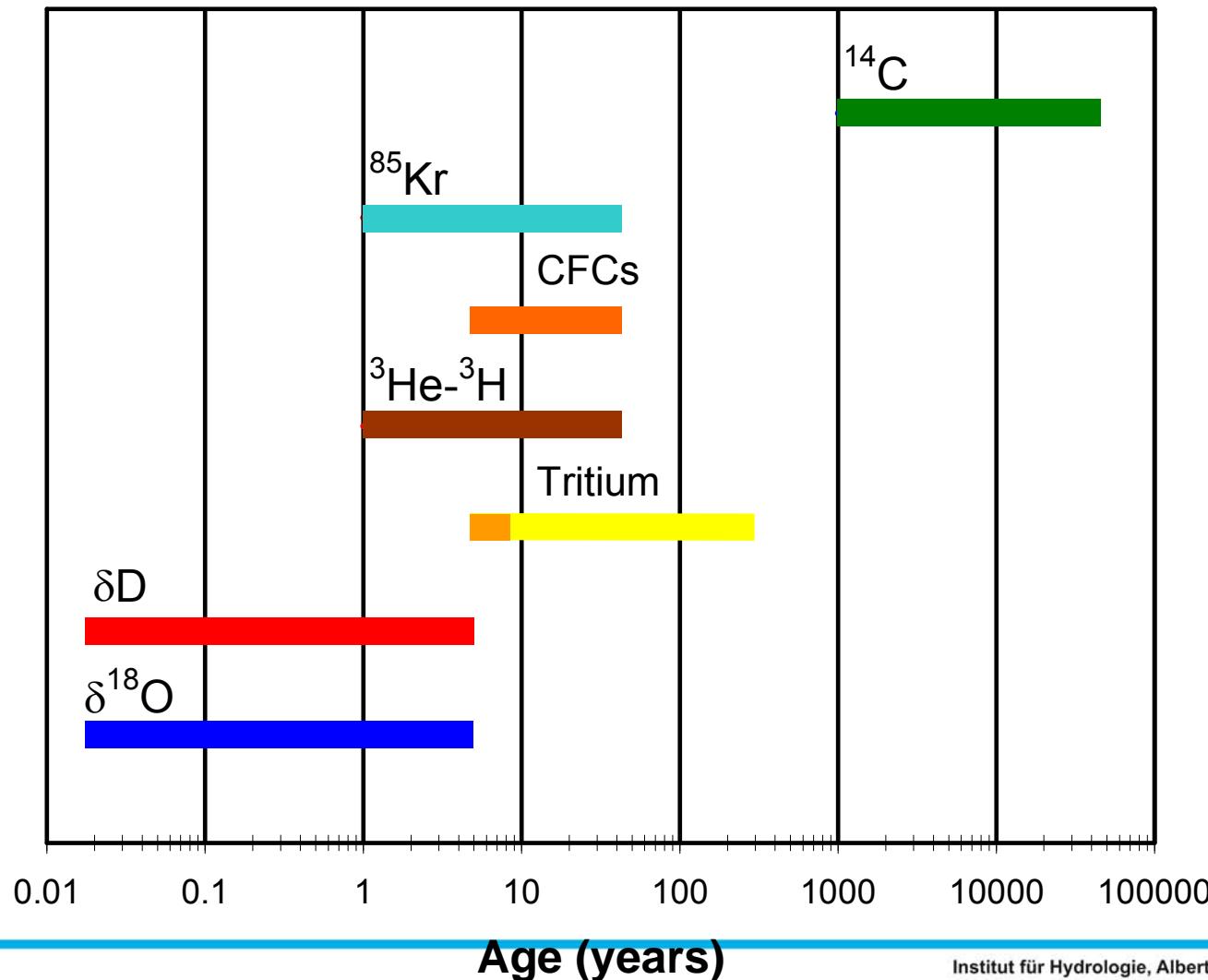


# Anteil Vorereigniswasser



A: Agricult.  
F: Forest  
U: Urban  
O: Other

# Time range of dating methods



# Literature on Isotope Hydrology



- Mook, W. G. (ed.), 2001: UNESCO/ IAEA Series on Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle – Principles and Applications. Available online at
  - <http://www.iaea.org/programmes/ripc/ih/volumes/volumes.htm>
- Cook, P. G., Herczeg, A. L. (eds.), 2000: Environmental Tracers in Subsurface Hydrology. Kluwer Academic Press, Boston
- Kendall, C., McDonnell, J. J., 1998: Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier, Amsterdam
- Clark, I. D, Fritz, P., 1997: Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers, Boca Raton.