

Diss. ETH No. 16173

**Assessing the carbon and water vapor fluxes in a temperate  
grassland using  $^{13}\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  as system tracers**

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

**Daniel Ethan Theis**

dipl. microbiol., University of Zurich

born 29<sup>th</sup> August 1972

citizen of Winterthur (ZH) and Schaffhausen (SH)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Emmanuel Frossard, examiner

Prof. Dr. Hans Schnyder, TU Munich, co-examiner

Dr. Rolf Siegwolf, PSI Villigen, co-examiner

2005

## Summary

---

In a managed temperate grassland site in Switzerland (Eschikon, ZH, 550 m a.s.l.), formerly under ten years of “free air carbon dioxide enrichment” (FACE), a series of experiments was conducted to investigate carbon fluxes and pools within this ecosystem. The study was carried out for better quantifying the gross fluxes that are not fully understood at present. This is a serious constraint towards the development of reliable models for estimating the impact of future climate change and of rising CO<sub>2</sub> concentrations.

A new approach to partition the net flux of CO<sub>2</sub> (NEE) into assimilation ( $F_A$ ) and respiratory fluxes ( $F_R$ ) using <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub><sup>18</sup>O was tested. Discrimination of the plant canopy ( $\Delta_{canopy}$ ) against <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, which is a crucial parameter in the calculation of the gross fluxes  $F_A$  and  $F_R$ , was assessed by combining well-known equations describing photosynthesis and stomatal conductance. The sole parameter needed to calculate  $\Delta_{canopy}$  that can not be directly measured on a canopy scale is the transpiration flux. This was further addressed by partitioning the evapotranspiration flux of water into plant transpiration and soil evaporation utilizing the different H<sub>2</sub><sup>18</sup>O signature of these two gross sub-fluxes. Uncertainties concerning the isotopic signature of the transpiration flux are related to the assumption of leaf <sup>18</sup>O isotopic steady state. This led to a new approach where leaf water <sup>18</sup>O enrichment was included. The model was discussed in detail and subjected to a sensitivity analysis. The obtained results for the H<sub>2</sub>O flux partitioning with this new model were within the expected range and yielded results for  $\Delta_{canopy}$  between 13.6 and 23.8‰. The calculated  $\Delta_{canopy}$  showed a close correlation to water vapor pressure deficit ( $c_i / c_a$  vs. VPD,  $r^2 = 0.81$ ) and net carbon assimilation on two days with changing cloud cover ( $r^2 = 0.69$ ). The proposed model is thought to serve as a basis for a further refinement of the H<sub>2</sub>O partitioning method.

Data from <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> samples provided information on ecosystem processes concerning assimilation and respiration. A close link between the  $\delta^{13}C$  signature of assimilation and respiration during the following night was found, indicating that day time photosynthesis could be the driving force for night time respiration. Between day and night, differences in the isotopic source value as derived from a two-component mixing model (“Keeling plot”) were between 4.1 and 6.7‰. Additionally, night time source value ( $\delta_R$ ) correlated to meteorological conditions (VPD) 3-4 days prior to sampling.

## VI

Optimal time slots for  $^{13}\text{CO}_2$  sampling in an investigated ecosystem could be determined. The most stable results for Keeling plot analysis were obtained when transition times at sunrise and sunset were excluded. Furthermore, a sensitivity analysis of the equation used in the partitioning of  $\text{CO}_2$  fluxes was done. Variations of day and night time Keeling plot intercepts ( $\delta_N$  and  $\delta_R$ ) showed only little influence if the isotopic disequilibrium between the assimilation and respiration flux was strong ( $\delta_A$  and  $\delta_R$ ). A high sensitivity to ambient  $^{13}\text{CO}_2$  values was found, showing that locations for sampling of ambient  $\text{CO}_2$  at flux sites should be carefully chosen.

No significant difference in the soil carbon pool size between the  $\text{CO}_2$  fumigated and the control plots was found after ten years of the FACE experiment. The results strongly suggest that most of the new belowground C-deposition (during the FACE) was residing in labile C-pools and only a minute amount within the recalcitrant fraction.

A strong  $^{13}\text{C}$  label of 3.4‰ was found on the formerly fumigated FACE plots within soil organic matter (SOM) in 0-12 cm soil depth at the end of the ten-year fumigation. This was a result of the  $^{13}\text{C}$  depletion of the used  $\text{CO}_2$  (-28.8‰). The uptake of non-labeled carbon and the decay of the fumigation signal after the end of the FACE-experiment was used as an inverse labeling experiment. The input of fresh carbon two years after the end of the  $\text{CO}_2$  fumigation was calculated to be 45% of the total carbon in 0-12cm soil depth, according to the rapidly decreasing magnitude of the  $^{13}\text{C}$  label. Annual carbon input was estimated to  $9.8 \pm 3.7 \text{ Mg ha}^{-1}$ . From the isotopic disequilibrium between the plants and the soil in the last year of the  $\text{CO}_2$  fumigation, the proportion of rhizosphere respiration within total soil respiration could be determined to 61%.

To further facilitate sampling of trace gases for stable isotope analysis a portable, automated air sampler (ASA) was developed. It allows for 33 air samples of 300 mL to be taken at freely programmable sampling times. Analysis for  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  of  $\text{CO}_2$  from all 33 flasks is possible in a little less than six hours without the need of handling the samples individually. The ASA works like an autosampler at the mass spectrometer and is ready again for sampling as soon as an analysis is completed. The achieved precision was shown to be twice as high as with manual single-flask analysis, 0.03‰ for  $\delta^{13}\text{C}$  and 0.02‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{CO}_2$  (standard errors *SE*,  $n=11$ ). The ASA is also a useful tool for sampling and analysis of other trace gases with

smaller concentrations than CO<sub>2</sub> (e.g. CO, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>). Storage of samples is possible for 2-3 days without experiencing isotopic drifts, but potentially much longer when manually closing the stopcocks of the glass flasks used to store the samples. Programmable and reliable sampling greatly enhances the possibilities in particular for night-time sampling, which is a prerequisite for the application of the CO<sub>2</sub> flux partitioning method.

## Zusammenfassung

---

Auf einer bewirtschafteten Graslandfläche in der Schweiz (Eschikon, ZH, 550 m ü M), welche vorher 10 Jahre lang Teil eines Versuches zur “Freiluft-Kohlendioxid-Anreicherung” (FACE) gewesen war, wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt um die Kohlenstoffflüsse und -reservoirs innerhalb einer Graslandfläche zu untersuchen. Die vorliegende Studie wurde mit dem Ziel gemacht, die quantitativen Verhältnisse der einzelnen Teilflüsse besser verstehen zu lernen. Die Wissenslücke betreffend der Grösse der einzelnen Kohlenstoff-Teilflüsse hindert die Entwicklung von zuverlässigen Klimamodellen und CO<sub>2</sub>-Prognosen.

Ein neuer Ansatz innerhalb der stabilen-Isotopen-Methode, die zur Auftrennung des CO<sub>2</sub> Nettoflusses mittels <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub><sup>18</sup>O in Assimilation ( $F_A$ ) und Respiration ( $F_R$ ) verwendet wird, kam zur Anwendung. Die Diskriminierung eines Pflanzenbestandes gegenüber <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> ( $\Delta_{canopy}$ ) ist dabei ein entscheidender Parameter. Dieser wurde durch kombinieren von wohlbekannten Gleichungen betreffend Fotosynthese und Stomata-Leitfähigkeit hergeleitet. Der einzige Parameter in der resultierenden Gleichung der nicht direkt gemessen werden kann ist die Transpiration des Pflanzenbestandes. Um die Transpiration berechnen zu können wurde die Evapotranspiration in ihre Teilflüsse Transpiration und Evaporation aufgetrennt; dies unter Ausnützung der verschiedenen H<sub>2</sub><sup>18</sup>O Isotopensignaturen dieser zwei Teilflüsse. Aufgrund der Annahme eines isotopisch stationären Zustandes zwischen Blattwasser und Transpirationsstrom bestehen Unsicherheiten was die genaue isotopische Zusammensetzung des transpirierten Wassers betrifft. Wir haben deshalb erstmalig einen neuen Ansatz gewählt der die <sup>18</sup>O Anreicherung im Blattwasser während des Tages berücksichtigt. Dieses neue Modell wurde in der vorliegenden Arbeit im Detail diskutiert und einer Sensitivitätsanalyse unterzogen. Die Resultate die das neue Modell für die H<sub>2</sub>O Flusstrennung geliefert hat lagen im erwarteten Bereich (63% Transpiration bezogen auf Evapotranspiration, kurz nach einer Niederschlagsperiode). Das daraus errechnete  $\Delta_{canopy}$  lag zwischen 13.6 und 23.8‰.  $\Delta_{canopy}$  zeigte eine gute Korrelation zum Wasserdampf-Sättigungs-Defizit (VPD) der Luft ( $c_i / c_a$  gegen VPD,  $r^2 = 0.81$ ) und zur Nettofotosynthese an zwei Tagen mit wechselnder Bewölkung ( $r^2 = 0.69$ ). Das präsentierte Modell betreffend Transpiration soll als Basis für eine weiter Verfeinerung der H<sub>2</sub>O Flusstrennungs-Methode dienen.

Anhand von Daten aus  $^{13}\text{CO}_2$  Messungen konnten Informationen über Assimilation und Respiration gewonnen werden. Ein enger Zusammenhang zwischen der  $\delta^{13}\text{C}$  Signatur der Assimilation und der Respiration während der folgenden Nacht wurde gefunden. Dies zeigt, dass die Fotosynthese die treibende Kraft hinter der (ihr folgenden) nächtlichen Respiration sein könnte. Werte aus dem Zwei-Komponenten Mischungsmodell (Keeling plot) des Tages und der folgenden Nacht unterschieden sich zwischen 4.1 und 6.7‰. Zusätzlich wurde ein Zusammenhang der nächtlichen  $\delta^{13}\text{C}$  Signatur mit dem VPD 3-4 Tage vor den Probenahmen gefunden.

Für Keeling plot Anwendungen konnten optimale Zeitfenster für  $^{13}\text{CO}_2$  Probenahmen eruiert werden. Die stabilsten Resultate wurden erzielt wenn die Übergangszeiten zwischen Tag und Nacht weggelassen wurden. Die Gleichung die für die  $\text{CO}_2$  Flusstrennung verwendet wird wurde einer Sensitivitätsanalyse unterzogen. Variationen innerhalb der Tag und Nacht Keeling plot Werte ( $\delta_N$  und  $\delta_R$ ) hatten nur eine geringe Auswirkung auf das Endergebnis der Berechnungen unter der Voraussetzung dass das isotopische Ungleichgewicht zwischen dem Assimilations- und dem Respirationsfluss genügend gross war. Hingegen wurde eine hohe Sensitivität gegenüber dem  $^{13}\text{CO}_2$  Wert der Umgebungsluft festgestellt. Dies hat zur Folge dass Orte für die Probenahme von Umgebungsluft sorgfältig ausgewählt werden sollten.

Es konnten nach zehnjähriger  $\text{CO}_2$  Begasung keine Unterschiede betreffend der Kohlenstoff Reservoirs zwischen den begasten und unbegasten Flächen des FACE Versuches festgestellt werden. Die Resultate deuten stark darauf hin, dass praktisch der gesamte während des FACE Experiments neu eingetragene Kohlenstoff in labilen Reservoirs abgelagert wurde.

Eine starke Markierung des Bodens mit  $^{13}\text{C}$  wurde nach zehn Jahren FACE gefunden (3.4‰ in 0-12 cm Bodentiefe). Die Ursache dafür war das stark  $^{13}\text{C}$  abgereicherte  $\text{CO}_2$  welches für die Begasung benutzt wurde (-28.8‰). Die nach dem Ende der Begasung sich schlagartig veränderte  $^{13}\text{C}$  Signatur in den Pflanzen wurde als inverses Markierungsexperiment verwendet. Der Eintrag von neuem Kohlenstoff zwei Jahre nach Ende der Begasung wurde auf 45% des Gesamtkohlenstoffs in 0-12 cm Tiefe bestimmt, dies aufgrund der festgestellten raschen Abnahme der  $^{13}\text{C}$  Markierung im Boden. Der jährliche Kohlenstoffeintrag betrug  $9.8 \pm 3.7 \text{ Mg ha}^{-1}$ . Aufgrund des isotopischen Ungleichgewichts zwischen den Pflanzen und dem Boden (im letzten Sommer der Begasung) konnte der Anteil der Rhizosphären-Respiration an der totalen Bodenrespiration auf 61% bestimmt werden.

X

Um die Probenahme von atmosphärischen Spurengasen weiter zu vereinfachen wurde ein portabler, automatisierter Luftprobenehmer (ASA) entwickelt. 33 Proben zu je 300 mL können so zu frei programmierbaren Zeitpunkten gesammelt werden. Ohne die Proben aus dem Gerät nehmen zu müssen können sie am Massenspektrometer innerhalb von weniger als sechs Stunden auf  $^{13}\text{C}$  und  $^{18}\text{O}$  (von  $\text{CO}_2$ ) analysiert werden und der ASA ist gleich nach der Analyse wieder einsatzfähig. Die Genauigkeit der  $\text{CO}_2$  Analyse beim Gebrauch des ASA beträgt 0.03‰ für  $\delta^{13}\text{C}$  und 0.02‰ für  $\delta^{18}\text{O}$  (Standardfehler,  $n=11$ ). Dies ist doppelt so hoch wie bei einer Probenahme mit Einzelflaschen von Hand. Mit dem ASA können Luftproben auch auf Spurengase mit kleineren Konzentrationen als  $\text{CO}_2$  analysiert werden, z.B.  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_x$ . Die Proben können 2-3 Tage ohne Veränderung der Isotopenzusammensetzung aufbewahrt werden. Längere Zeiträume sind prinzipiell auch möglich wenn die Ventile an den Glasflaschen von Hand zugedreht werden. Der ASA eröffnet durch seine freie Programmierbarkeit und Genauigkeit grosse Möglichkeiten bei der Planung insbesondere von Nachtprobenahmen, welche eine Grundvoraussetzung für die Anwendung der  $\text{CO}_2$  Flusstrennungs-Methode sind.