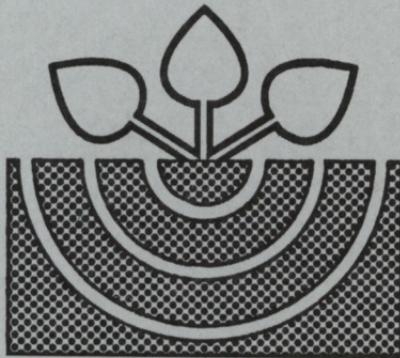


# MITTEILUNGEN

der

DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN  
GESELLSCHAFT



Band 85

Heft I

1997

ISSN - 0343-107X

Schriftleitung: P. Hugenroth, Oldenburg

**unredigierte Mitgliederinformationsschrift**

**Beiträge in ausschließlich wissenschaftlicher Verantwortung der  
jeweiligen Autoren**

**MITTEILUNGEN**

**DER**

**DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN**

**GESELLSCHAFT**

**Band 85**

**Heft I, II und III**

**1997**

**MITTEILUNGEN**

DER

**DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN  
GESELLSCHAFT**

Referate und Posterbeiträge

**JAHRESTAGUNG 1997**

6. bis 14. September 1997

in

**KONSTANZ**

Referate. Workshop: „Digitale geowissenschaftliche Daten -

Bedarf, Nutzung, administrative Regelungen“

4. Juni 1997

in

Halle/Saale

**Band 85**

**HEFT I**

**1997**

# INHALT

## Band 85

### Heft I

Seite

#### ÖFFENTLICHE VORTRAGSTAGUNG

#### VORTRÄGE FRITZ-SCHEFFER-PREISTRÄGER

|              |  |    |
|--------------|--|----|
| DÖLL, P..    | Modellierung der Wasser- und Wasserdampfbewegung unter dem Einfluß von Temperaturgradienten: Austrocknen mineralischer Dichtschichten unter Deponien | 5  |
| HERRMANN, L. | Staubdeposition auf Böden Westafrikas - Eine Zusammenfassung   | 15 |

#### GRUSSWORTE

|                 |   |    |
|-----------------|---|----|
| BLUM, W.E.H.:   | Ansprache des Generalsekretärs der IBG anläßlich der Jahrestagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft (DBG) in Konstanz/Deutschland, 6.-14. September 1997 | 23 |
| LILLICH, W.:    | Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg  | 27 |
| SCHULTZ, R.:    | Ministerium Ländlicher Raum Baden-Württemberg   | 31 |
| von TROTHA, K.: | Minister für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg  | 35 |

## FESTVORTRÄGE:

|              |   |    |
|--------------|---|----|
| STICHER, H.: | Der Boden als Lebensraum: Wechselwirkungen zwischen belebter und unbelebter Natur | 39 |
| SCHINK, B.:  | Biologische Regelmechanismen in Böden und Sedimenten                              | 49 |

## BEITRÄGE

## KOMMISSION I

|   |  |    |
|---|--|----|
| BECHER, H.H.:   | Eindringwiderstand von Einzelaggregaten nach Rekultivierung von Lehmgruben                                     | 59 |
| BECKER, K.W.;<br>MEYER, B.; MUCH, W.:                                 | Versicherungsverhalten von Ackerböden auf glazialen Vorschüttssanden   | 63 |
| BERKENHAGEN, J.;<br>HECKER, J.M.;<br>DIESTEL, H.:                     | Quantifizierung kleinräumiger Materialumlagerung beim Verschlammungsprozeß mittels Röntgen-Computertomographie | 67 |
| BUCZKO, U.;<br>GERKE, H.H.;<br>HÜTTL, R.F.:                           | Modellierung von Wasserbewegung und Stofftransport in heterogenen Braunkohleletagebau-Abraumkippen             | 71 |
| DEURER, M.;<br>DUIJNISVELD, W.H.M.;<br>BÖTTCHER, J.;<br>EVERMANN, H.: | Die Struktur der räumlichen Variabilität der Wassercharakteristik als transportrelevanter Eigenschaft          | 75 |
| DURLESSER, H.   | Abschätzung der raum-zeitlichen Variabilität der Bodenfeuchte mit Hilfe DGPS-gestützter EM38-Messungen         | 79 |
| ECKELT, T.; RICHTER, J.   | Simulation des Wasserhaushaltes im Feldmaßstab: Ergebnisse einer Rasterprobenahme                              | 81 |
| GERMANN, P.F.   | Charakterisierung des präferentiellen Fließens mit Hilfe der Impulsdissipation                                 | 85 |
| GNEIST, M.;<br>SCHEFFLER, Y.;<br>MARSCHER, B.;<br>ROTH, C.            | Einfluß von Porendiskontinuitäten unter einer künstlichen Kruste auf Infiltration und Stoffverlagerung         | 89 |

|  |  |     |
|--|--|-----|
| HALM,D.; GAISER,Th.;<br>STAHR,K.             | Meßwertkorrektur und Kalibrierung von TDR-<br>Sonden in Abhängigkeit von der Bodenart<br>und der Lagerungsdichte   | 93  |
| HAMMEL,K.; GROSS,J.;<br>WESSOLEK,G.; ROTH,K. | Unabhängige Simulation des Stofftransports<br>in einem natürlichen Boden und Vergleich mit<br>experimentellen Ergebnissen  | 97  |
| HEINCKE,M.;<br>KAUPENJOHANN,M.               | Einfluß der Bodenlösung auf die Dynamik<br>von N <sub>2</sub> O-Emissionen   | 101 |
| HENNINGS,V.;<br>MÜLLER,U.                    | Bewertung von Pedotransferfunktionen zur<br>Schätzung der ungesättigten Wasserleitfä-<br>higkeitsfunktion  | 103 |
| HONISCH,M.;<br>SINOWSKI,W:                   | Raum-zeitliche Variabilität von Matrixpoten-<br>tialen in Böden des Bayerischen Tertiärhü-<br>gellandes  | 107 |
| IPPISCH,O.; HUWE,B.                          | Modellentwicklung und konzeptionelle Mo-<br>dellierung zum gekoppelten Transport von<br>Wasser, Wärme und Gasen  | 111 |
| JAESCHE,Ph.; HUWE,B.                         | Bodenfrost und Solifluktion: Messungen im<br>Periglazial der Ostalpen  | 115 |
| JENE,B.; ROTH,K.;<br>KUBIAK,R.               | Beschreibung des Transports eines <sup>14</sup> C-<br>markierten Herbizids und Bromid in einem<br>Sandboden auf unterschiedlichen Skalen   | 119 |
| KAMP,T.; STEINDL,H.;<br>MÜNCH,J.C.           | N <sub>2</sub> O-Freisetzungen während Frost-Tau-<br>Zyklen an ungestörten Bodensäulen   | 123 |
| LEHMANN,A.E.H.                               | Sickerung in einem Bbt-Horizont  | 127 |
| OLESZCZUK,R.;<br>KAHLE,P.; BOHNE,K.          | Methodische Untersuchungen zur Schrumpf-<br>charakteristik von Torfen  | 131 |
| PINGPANK,H.;<br>BAUMGARTL,T.;<br>HORN,R.     | Modifizierung mineralischer Abdichtungen<br>durch gezielte Austrocknung und Verfüllung<br>der entstehenden Schrumpfrisse   | 135 |
| RAKEI,A.K.; STEINER,B.                       | Gegenüberstellung von physikalischen und<br>chemischen Eigenschaften des Bioabfalls<br>und der Bodenstruktur von landwirtschaftlich<br>und gärtnerische genutzten Stadtböden im<br>Bereich Haus- und Kleingartenanlagen in<br>Berlin | 139 |

|   |  |     |
|---|--|-----|
| RENGER, M.;<br>STOFFREGEN, H.;<br>PLAGGE, R.; ROTH, CH.;<br>KLOCKE, J.;<br>FACKLAM, M.;<br>WESSOLEK, G. | Berechnung der Wasserleitfähigkeit für den gesättigten und ungesättigten Bereich   | 143 |
| ROGASIK, H.; BORG, E.;<br>KOSZINSKI, S.; POHL, W.   | Aufklärung skaleninvarianter Gesetzmäßigkeiten in der Morphologie von Strukturen   | 147 |
| SCHERZER, J.;<br>SCHAAF, W.   | Beschreibung des Bodenwasserhaushalts von Kippenstandorten - Möglichkeiten und Grenzen eines eindimensionalen Modellierungsansatzes (Modell SOIL)        | 151 |
| SCHMIDT, V.;<br>LIPPMANN, R.;<br>KREISCHE, E.,<br>DIEPENBROCK, W.                                       | Entwicklung von Verfahren zur Sanierung verdichteter Kippböden im mitteldeutschen Braunkohlenrevier durch Tieflockerung und bodenschonende Folgenutzung  | 155 |
| SCHNEIDER, G.;<br>MOLDENHAUER, K.-M.;<br>NAGEL, G.  | Oberflächennaher Wasseraustrag durch Interflow aus einem bewaldeten Kleineinzugsgebiet (Hoher Taunus)  | 159 |
| SCHULTZE, B.;<br>DURNER, W.   | Bestimmung der hydraulischen Eigenschaften von Bodenproben durch inverse Simulation instationärer Fließexperimente: Dynamische Effekte                   | 163 |
| SIEBNER, C.S.;<br>BECKER, K.-W.;<br>MEYER, B.   | Beobachtungen zum dispersiven Wasser- und Soluttransport in Sandböden  | 167 |
| SPERL, C.; STANJEK, H.  | Estimation of the influence depth of the ground wave of ground-penetrating radar for the determination of the spatial distribution of soil water content | 171 |
| STRECK, Th.;<br>KUMKE, Th.; RICHTER, J.   | Regionale Verlagerung von Bromid in der ungesättigten Zone - Messung und Modellierung  | 175 |
| VOGEL, H.-J.; ROTH, K.  | Modellierung der Porenstruktur aus morphologischen Daten zur Schätzung effektiver Materialfunktionen   | 179 |

|   |  |     |
|---|--|-----|
| WEGEHENKEL,M.;<br>KERSEBAUM,K.C.;<br>PRIETZSCH,C.,<br>v.PONCET,F. | Räumlich verteilte Modellierung von Wasser-<br>haushaltskomponenten  | 183 |
| ZEHE,E.   | Transport eines konservativen Tracers auf<br>der Kleineinzugsgebietskala: Regionalisie-<br>rungskonzept und erste Ergebnisse | 187 |

## BEITRÄGE

## KOMMISSION II

|   |   |     |
|---|---|-----|
| ALBRECHT,J.;<br>FISCHER,W.R.;<br>GALL,St.                               | Vergleich unterschiedlicher Ansätze zur Be-<br>stimmung des Ladungsnullpunktes am Bei-<br>spiel von Goethit                 | 193 |
| ALTFELDER,S.;<br>STRECK,T.; RICHTER,J.                                  | Sorptionskinetik von Herbiziden im Laborex-<br>periment: Methodik - Simulation  | 197 |
| AUSBORN,R.;<br>PIEZUNKA,T.;<br>SCHEFFER,B.                              | Zur Phosphatfreisetzung an einem staunas-<br>sen Moormarschstandort   | 201 |
| BALKENHOF,R.;<br>LUDWIG,B.  | Pyritverwitterung in einem Braunkohletage-<br>bau-Haldensediment: Zeitliche Änderungen<br>der Festphasen- und Lösungschemie | 205 |
| BISCHOFF,W.-A.;<br>KRAM,M.;<br>KAUPENJOHANN,M.                          | Passivsammler zum Pestizid-Monitoring   | 209 |
| BÖCKENHOFF,K.;<br>FISCHER,W.R.  | Einfluß der elektrokinetischen Oberflächen-<br>ladung auf das Flockungsverhalten der Ton-<br>fraktion von Schwarzerden      | 213 |
| BÖTTCHER,J.;<br>PUHLMANN,M.;<br>SPRINGOB,G.                             | Variabilität der Sulfatsorption in Sand-<br>Podsolen unter Kiefernforst   | 217 |
| BRUSS,A.;<br>BECKER,K.-W.;<br>BERGMANN,H.;<br>MACHELETT,B.;<br>MEYER,B. | Vorräte und Mobilität von Selen in Böden  | 221 |

|   |  |            |
|---|--|------------|
| <b>DIEFFENBACH,A.;<br/>MATZNER,E.</b>                               | <b>Spatial heterogeneity of soil solution chemistry in the rhizosphere of a mature Norway spruce stand</b>                           | <b>225</b> |
| <b>DOMINIK,P.;<br/>KAUPENJOHANN,M.;<br/>FISCHER,W.R.</b>            | <b>Bestimmung von Fe(II) in reduzierten Böden</b>  | <b>229</b> |
| <b>ERBER,CI.; FELIX-<br/>HENNINGSEN,P.</b>                          | <b>Aussagekraft kontinuierlicher Redoxpotential-Messungen in tonigen Marschböden</b>   | <b>233</b> |
| <b>GLASER,B.;<br/>HAUMAIER,L.;<br/>GUGGENBERGER,G.;<br/>ZECH,W.</b> | <b>Black carbon in soils: The use of benzene polycarboxylic acids as specific indicators</b>   | <b>237</b> |
| <b>HAGEDORN,F.;<br/>SCHLEPPI,P.;<br/>BUCHER,J.B.</b>                | <b>N-Umsetzung in einem Gley eines subalpinen Fichtenwaldes in der Schweiz - Auswirkungen künstlich erhöhter N-Depositionen</b>      | <b>241</b> |
| <b>HUISCHEN,L.;<br/>STEINWEG,B.</b>                                 | <b>Dynamik von Redoxpotential und gelöster organischer Substanz (DOM) in stauwasserbeeinflussten Waldböden des Kernmünsterlandes</b> | <b>245</b> |
| <b>INGWERSEN,J.;<br/>STRECK,T.; RICHTER,J.</b>                      | <b>Cadmium-Verlagerung in den Böden des Abwasserverregnungsgebietes Braunschweig</b>   | <b>249</b> |
| <b>KAUPENJOHANN,M.</b>  | <b>Einfluß von Kalkung auf die Blei- und Arsen-Mobilität in Böden auf Schrotschießplätzen</b>  | <b>253</b> |
| <b>KEPPLER,J.;<br/>BRÜMMER,G.W.</b>                                 | <b>Schwermetall-Bindungsformen in Böden und ihre Veränderung über die Zeit - Ergebnisse eines Inkubationsversuches</b>               | <b>255</b> |
| <b>KLEBER,M.; STAHR,K.</b>  | <b>Funktionelle Charakterisierung des Umsatzes von organischer Substanz</b>  | <b>259</b> |
| <b>KRAUB,M.; KOBZA,J.;<br/>WILCKE,W.</b>                            | <b>Transfer von Schwermetallen aus dem Boden in Pflanzen - Beschreibung mit den Freundlich- und Langmuir-Modellen</b>                | <b>263</b> |
| <b>KRETZSCHMAR,S.;<br/>BUNDT,M.; SABORIO,G.;<br/>WILCKE,W.</b>      | <b>Kleinräumige Verteilung von Aluminium und Schwermetallen in Böden costaricanischer Kaffeeplantagen</b>                            | <b>267</b> |
| <b>LAABS,V., AMELUNG,W.;<br/>ZECH,W.</b>                            | <b>Eine multi-residue-Methode für die Analyse von Bioziden in Oxisols</b>  | <b>271</b> |

|   |  |     |
|---|--|-----|
| LANG,F.;<br>KAUPENJOHANN,M.                                     | Molybdänfreisetzung aus sesquioxidreichen Böden  | 275 |
| LEINWEBER,P.;<br>SCHULTEN,H.-R.                                 | Untersuchungen des unbekannt organischen Stickstoffs im Boden  | 279 |
| LICHTFUSS,R.;<br>BOCHERT,U.                                     | Methodische Probleme bei der Gewinnung von Bodeneluaten (DEV S4) für die Schwermetallanalytik - Ergebnisse von Ringversuchen   | 283 |
| LILIENFEIN,J.; ZECH,W.;<br>AYARZA,M.A.; VILELA,L.;<br>WILCKE,W. | Phosphor-, Schwefel- und Molybdänstatus unterschiedlich genutzter brasilianischer Savannenböden  | 287 |
| MERKLE,A.; STAHR,K.;<br>KLOTZ,D.                                | Verlagerungstendenzen von Schwermetallen in Böden einer ehemaligen Klärschlammdeponie  | 291 |
| MEUSER,H.   | Chemische Beschaffenheit subhydrischer Böden in Parkteichen des Ruhrgebietes   | 295 |
| MEYER,K.; HÖPER,H.;<br>BLANKENBURG,J.                           | Quellen- und Senkenfunktion eines nordwestdeutschen Niedermooses für klimarelevante Spurengase bei unterschiedlichem Wiedervernässungsmanagement                         | 299 |
| SCHMIDT,M.W.;<br>RUMPÉL,C.; KÖGEL-<br>KNABNER,I.                | Standardisierung der Ultraschalldispersionsenergie für die Korngrößenfraktionierung  | 303 |
| MILTNER,A.  | Thermische Zersetzung von Buchenstreu unter dem Einfluß von Mineralphasen  | 307 |
| MÜLLER,I.; PLUQUET,E.   | Einfluß einer Fe-(Oxid-)gabe auf die Cd-Verfügbarkeit eines kontaminierten Auenbodens  | 311 |
| PÄTZOLD,St.;<br>BRÜMMER,G.W.                                    | Messung und Simulation des Verhaltens der Herbizide Simazin und Diuron in einer Parabraunerde unter obstbaulicher Nutzung  | 315 |
| PRENZEL,J.; LUDWIG,B.;<br>ANURUGSA,B.                           | Modellierungen und Untersuchungen zur Kationensorption tropischer Böden  | 319 |
| PUHLMANN,M.;<br>BÖTTCHER,J.;<br>DUIJNISVELD,W.H.M.              | Stoffkonzentrationsänderungen in Sand-Podsolen unter Kiefernforst bei unterschiedlichen Depositionssituationen: Ergebnisse aus einem Säulenversuch und Erklärungsansätze | 321 |

|   |  |     |
|---|--|-----|
| ROMMEL,J.;<br>FISCHER,W.R.                                  | Wirkungen von linearen Alkylbenzolsulfonaten (LAS) auf Mobilität und biologische Verfügbarkeit von Cd und Cu in Böden                              | 325 |
| RUMPEL,D.; KÖGEL-<br>KNABNER,I.; HÜTTL,R.F.                 | Differenzierung von pedogenem und geogenem Kohlenstoff in braunkohlehaltigen Kippböden   | 329 |
| SCHAAF,W.; WILDEN,R.  | Raum-zeitliche Entwicklung des Bodenlösungsschemismus in Kippböden des Lausitzer Braunkohlereviers   | 333 |
| SCHNEIDER,B.;<br>KRÜGER,A.;<br>NEUMEISTER,H.;<br>PASCHKE,A. | Mobilisierung umweltrelevanter Metalle in Ökosystemen unter dem Einfluß von DOM  | 337 |
| SCHÖNING,A.;<br>GEISSEN,V.;<br>BRÜMMER,G.W.                 | Zeitliche Veränderungen ausgewählter chemischer Bodeneigenschaften nach Kalkungs- und Düngungsmaßnahmen in einem Waldgebiet bei Bonn (Kottenforst) | 341 |
| SCHOONE,M.;<br>SCHMIDT,M.W.I.;<br>KÖGEL-KNABNER,I.          | Sorptionsverhalten von PAK in Oberböden mit unterschiedlicher Zusammensetzung der organischen Substanz   | 345 |
| SCHWÄRZEL,,K.;<br>WESSOLEK,G.;<br>BOHL,H.; RENGER,M.        | Wasserhaushalt und Bodenlösungskonzentrationen von unterschiedlich degradierten Niedermooren   | 349 |
| SCHWARTZ,R.; DUWE,J.;<br>GRÖNGRÖFT,A.                       | Einsatz von Kunstrasenmatten als Sedimentfallen zur Bestimmung des partikulären Stoffeintrages in Auen und Marschen                                | 353 |
| SCHWARZ,A.; STYK,J.;<br>WILCKE,W.                           | Untersuchungen zur Freisetzung von Schwermetallen mit einer Batch-pH <sub>stat</sub> -Technik  | 357 |
| SCHWEIKLE,V.  | Zinkgehalte in Böden unter Wildschutzzäunen  | 361 |
| SPRINGOB,G.;<br>SCHÖN,A.;<br>BÖTTCHER,J.                    | Parametrisierung und Regionalisierung der Cd-Sorption sandiger Böden (Pedotransfer-Funktionen)   | 365 |
| TEICHERT,A.;<br>DUIJNISVELD,W.H.M.;<br>BÖTTCHER,J.          | Räumliche Variabilität bodenchemischer Eigenschaften am Beispiel eines Gley-Podsols aus Sand unter Kiefernwald                                     | 369 |

|   |   |     |
|---|---|-----|
| TISCHNER,T.;<br>NÜTZMANN,G.   | Untersuchungen zur Phosphorverlagerung im Boden und Grundwasser einer landwirtschaftlich genutzten Fläche   | 373 |
| TOTSCHKE,K.U.   | Uncertainty and Uniqueness in the Identification of Reaction Parameters by Column Outflow Experiments: The Deficiency of the Standard Experimental Design | 377 |
| VASU,A.   | Soil Chemistry and Ecosystem Productivity   | 381 |
| WEIGAND,H.;<br>TOTSCHKE,K.U.;<br>HUWE,B.; KÖGEL-<br>KNABNER,I.              | Räumliche Variabilität der PAK-Belastung und der Sorptionsmatrix an einem kontaminierten Standort   | 385 |
| WEIGAND,H.;<br>TOTSCHKE,K.U.; KÖGEL-<br>KNABNER,I.                          | Auswirkung schwankender DOM-Einträge auf die PAK-Mobilität in Böden - Numerische Situation  | 389 |
| WELP,G.; LIEBE,F.;<br>HELFRICH,H.-P.;<br>BRÜMMER,G.W.                       | Anorganische Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens. I. Möglichkeiten der Auswertung mehrmodaler Häufigkeitsverteilungen                               | 393 |
| WETZEL,H.;<br>SCHIMMING,C.-G.;<br>WELLBROCH,N.                              | Systemkennwerte zur Charakterisierung der Pufferfähigkeit von Böden   | 397 |
| WILDEN,R.; SCHAAF,W.;<br>HÜTTL,R.F.   | Auswirkungen von Reststoffapplikationen auf die Bodenlösungsschemie repräsentativer Kippenstandorte des Lausitzer Braunkohlereviers                       | 401 |
| WOCHE,S.K.; GALL,S.;<br>BEYER,J.  | Oberflächenbestimmung mit EGME an aufweitbaren Schichtsilicaten   | 405 |
| QUINGLAN,W.;<br>BLUME,H.-P.;<br>REXILIUS,L.;<br>FÖLSCHOW,M.;<br>SCHLEUSS,U. | Sorption organischer Chemikalien in Böden anthropogener Substrate (Stadtböden)  | 409 |

**BEITRÄGE**

**SYMPOSIUM KOMMISSION I UND  
KOMMISSION II**

|  |   |            |
|--|---|------------|
| <b>BUHRKE,A.;<br/>BACHMANN,J.;<br/>FISCHER,W.R.</b>  | <b>Einfluß der Oberflächenladung auf die Gefü-<br/>gebildung bei Ton</b>  | <b>415</b> |
| <b>EURICH-MENDEN,B.;<br/>WEGENER;H.-R.;<br/>MOLL,W.</b>  | <b>Wirkung der löslichen Kieselsäure auf ver-<br/>schiedene Bodenparameter landwirtschaft-<br/>lich genutzter Böden</b>   | <b>417</b> |
| <b>KLENNERT,A.;<br/>HELFRICH,H.-P.</b>   | <b>Einfluß von Ad-/Desorptionsprozessen und<br/>deren Kinetik auf den Stofftransport im Bo-<br/>den: 2. Schätzverfahren zur Identifikation von<br/>Sorptionsprozessen mit Diffusion und von<br/>bodenphysikalischen Eigenschaften</b> | <b>421</b> |
| <b>KOSZINSKI,S.;<br/>QUISENBERRY,V.,<br/>WENDROTH,O.,<br/>ROGASIK,H.; POHL,W.;<br/>SEIDEL,K.</b> | <b>Stofftransport in einem strukturierten Boden<br/>mit unterschiedlich bearbeiteter Oberfläche</b>   | <b>425</b> |
| <b>KRETZSCHMAR,R.;<br/>STICHER,H.</b>  | <b>Transport von Eisenoxiden in einem sandi-<br/>gen Boden: Einfluß von sorbierten Humin-<br/>stoffen, Ca<sup>2+</sup> und Schwermetallen</b>   | <b>429</b> |
| <b>LAUER-THIEMECKE,St.;<br/>BÖTTCHER,J.</b>  | <b>Ermittlung von Variabilitätskomponenten von<br/>Kenngrößen für Stoffvorräte und Stoffkon-<br/>zentrationen in Böden</b>  | <b>433</b> |
| <b>MEYER-WINDEL,S.;<br/>GERKE,H.H.;<br/>LENNARTZ,B.;<br/>ELLERBROCK,R.;<br/>KÖHNE,M.</b>         | <b>Sorptionseigenschaften strukturierter Böden<br/>und von bevorzugten Fließbahnen</b>  | <b>437</b> |
| <b>SPANG,G.;<br/>BRÜMMER,G.W.</b>  | <b>Einfluß von Ad-/Desorptionsprozessen und<br/>deren Kinetik auf den Stofftransport im Bo-<br/>den 1. Vergleich von Batch- und Säulenper-<br/>kolationsexperimenten mit Stoffen unter-<br/>schiedlicher Matrixaffinität</b>          | <b>441</b> |

|  |   |            |
|--|---|------------|
| <b>WESSEL-BOTHE,S.;<br/>BRÜMMER,G.W.</b> | <b>Einfluß von Ad-/Desorptionsprozessen und deren Kinetik auf den Stofftransport im Boden 3. Messung und Simulation des Transportes von Stoffen unterschiedlicher Matrixaffinität in Böden aus Löss unter Freilandbedingungen</b> | <b>445</b> |
| <b>v.WILPERT,K.;<br/>HILDEBRAND,E.E.</b> | <b>Kalium-Mangel in Wäldern durch selektive Kaliumverarmung von Aggregatoberflächen</b>   | <b>449</b> |

## Heft II

### BEITRÄGE

### KOMMISSION III

|   |   |            |
|---|---|------------|
| <b>ALBERS,D.; MIGGE,S.;<br/>SCHEU,St.</b> | <b>Messung der mikrobiellen Atmung in Fichtenstreu über Substrat-induzierte Respiration: Methodische Grundlagen</b>   | <b>457</b> |
| <b>ALPHEI,J.; KLAGES,U..</b>              | <b>Die Gemeinschaftsstruktur freilebender Bodennematoden in Rein- und Mischbeständen von Buche und Fichte auf Buntsandstein</b>   | <b>461</b> |
| <b>ASCHE,N.;<br/>HALVERSCHEID,U.</b>      | <b>Wirkung einer 1958 durchgeführten Waldkalkung auf Bodenvegetation, Humusform und Säure-Base-Status des Mineralbodens. Ergebnisse einer Rasterkartierung im Hochsauerland</b> | <b>465</b> |
| <b>BAYER,B.;<br/>SCHRADER,S.</b>          | <b>Auswirkung der Bodenbearbeitung und mechanischen Belastung im Ackerboden auf Milben und die biologische Bodenaktivität</b>   | <b>469</b> |
| <b>BODE,M.; BLUME,H.-P.</b>               | <b>Der Köderstreifentest als ein Maß der allgemeinen biologischen Aktivität von Ackerböden unter dem Einfluß unterschiedlicher Bewirtschaftung</b>                              | <b>473</b> |
| <b>DITTMER;St.,<br/>SCHRADER,St.</b>      | <b>Auswirkungen der Bodenbearbeitung und mechanischen Belastung im Ackerboden auf Collembolen und den Streuabbau</b>  | <b>477</b> |

|   |   |     |
|---|---|-----|
| DÜKER,Ch.; RUMPEL,C.;<br>KEPLIN,B.; KÖGEL-<br>KNABNER,I.; HÜTTL,R.F.  | Enchytraeenabundanz, Artenspektrum und<br>Vertikalverteilung in unterschiedlich alten<br>forstlich rekultivierten Kippkohlesanden | 481 |
| GEISSEN,V.;<br>SCHÖNING,A.;<br>KRATZ,W.;<br>BRÜMMER,G.W.              | Effects of liming on decomposition rates and<br>feeding activities in forests soils in relation to<br>soil chemical parameters    | 485 |
| EHRMANN,O.;<br>VOLLMER,T.   | Regenwürmer im Hegau - Vorkommen und<br>Wirkungen auf das Bodengefüge   | 489 |
| GRIMM,J.; WIRTH,S.  | Bodendauerbeobachtung in Brandenburg<br>(1993-1996) - Standortcharakterisierung<br>durch Ermittlung der mikrobiellen Biomasse     | 493 |
| GUNDELWEIN,A.;<br>PFEIFFER,E.-M.;<br>WIECHMANN,H.                     | Zusammensetzung und Umsatz organischer<br>Substanz in Permafrostböden Nordsibiriens   | 497 |
| HARDEN,T.;<br>BLAGODATSKY,S.A.;<br>NIEDER,R.; RICHTER,J.              | Modellierung der zeitlichen Dynamik von mi-<br>krobieller Biomasse und $N_{min}$ während einer<br>Langzeitinkubation mit Stroh    | 501 |
| HELLING,B.; PFEIFF,G.;<br>LARINK,O.                                   | Fraßaktivität an Köderstreifen von Collem-<br>bolen, Enchytraeiden und Regenwürmern im<br>Laborversuch                            | 505 |
| JÖRGENSEN,R.G.  | Bodeneigenschaften und der Gehalt an nin-<br>hydrin-reaktivem Stickstoff in der mikrobiel-<br>len Biomasse                        | 509 |
| JOSCHKO,M.;<br>PACHOLSKI,A.   | Enchytraeidendichten und organische Bo-<br>densubstanz - ein geostatischer Ansatz   | 513 |
| KANDELER,E.;<br>TSCHERKO,D.;<br>KAMPICHLER,Chr.;<br>HEFIN JONES,Thos. | Wirkung von Klimaänderungen auf die C- und<br>N-Dynamik eines Modellökosystems  | 517 |
| KAUTZ,G.; TOP,W.  | Bedeutung der Bodenorganismen für die<br>Nährstoffversorgung von Pflanzen in diluvia-<br>len Böden Norddeutschlands               | 521 |
| KEDZIA,M.; SIEBERT,S.;<br>LEIFELD,J.; KÖGEL-<br>KNABNER,I.            | Einfluß unterschiedlicher Komposte auf die<br>Bodenfruchtbarkeit einer Parabraunerde  | 525 |

|  |  |     |
|--|--|-----|
| KENTER,C.;<br>HOFFMANN,C.;<br>SZEBERÉNYI,M.;<br>KALNOWSKI,G.;<br>RENGER,M. | Einfluß von Schwermetallen auf die respiratorische Aktivität eines Rieselfeldbodens  | 529 |
| KÖGLMEIER,W.;<br>KUBIAK,R.   | Charakterisierung bakterieller Diversität in Böden mittels PCR-Produkten von 16S rDNA - Räumliche Heterogenitäten in einer Versuchsfläche bei Neustadt | 533 |
| KOLK,A.; KEPLIN,B.;<br>HÜTTL,R.F.  | Untersuchungen zum Streuabbau, zur Mikrobiologie und zur Bodenmesofauna auf forstlich rekultivierten Standorten einer Kiefernchronosequenz             | 537 |
| KUZYAKOV,Ya.;<br>FRIEDEL,J.K.; STAHR,K.                                    | Die häufigsten Ursachen und Quantifizierung von Priming-Effekten   | 541 |
| LEIFELD,J.; SIEBERT,S.;<br>KÖGEL-KNABNER,I.                                | Veränderungen in der chemischen Struktur organischer Substanz durch Kompostanwendung im Modellversuch  | 545 |
| LORENZ/,K.; RASPE,S.   | Auswirkungen von Bodenschutzkalkungen auf bodenmikrobiologische Prozesse während des Streuabbaus in Waldböden  | 549 |
| MARAUN,M.; MIGGE,S.;<br>SCHEU,St.  | Nahrungspräferenzen von Hornmilben ( <i>Oribatida</i> )  | 553 |
| MEYER,H.;<br>RAUBUCH,M.;<br>STEINMETZ,G.;<br>BRUMME,R.                     | Nitrifizierung und Immobilisierung von <sup>15</sup> N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> in unterschiedlich versauerten Waldböden von Buchenstandorten      | 557 |
| MICHEL,R.; SCHMIDT,R.;<br>BIERMANN,S.;<br>HÜLSBERGEN,K.-J.;<br>PAPAJA,S.   | Zur Charakterisierung des Humuszustandes von Ackerböden in Beziehung zu Standort und Bewirtschaftung   | 561 |
| MINDRUP,M.;<br>MEIWES,K.J.   | Nachhaltigkeit von Kalkungen und Kalkungen mit Phosphat auf bodenbiologische Kenngrößen und den Ernährungsstatus von Wäldern                           | 565 |
| MÜLLER,T.  | The Microbial Activity as a Function of the Soil Clay Content (Die mikrobielle Aktivität als Funktion des Tongehalts von Böden)                        | 569 |

|  |  |     |
|--|--|-----|
| PIEPER,B.; KLEIN,A.;<br>EKSCHMITT,K.;<br>WOLTERS,V.          | Umsatz der organischen Substanz in Wald-<br>böden: Einfluß von Abundanz und Diversität<br>der Collembolen  | 571 |
| PLATNER,Ch.,<br>SCHEU,St.,<br>SCHAEFER,M.;<br>SCHAUERMANN,J. | Untersuchungen zur Bodenmakrofauna von<br>Rein- und Mischbeständen von Buche und<br>Fichte unterschiedlichen Alters auf Bunt-<br>sandstein   | 575 |
| POTTHOFF,M.;<br>BEESE,FR:                                    | Extensivierte Bodenbearbeitung in integrier-<br>ten Ackerbausystemen - Untersuchungen<br>zum Abbau von Ernterückständen und zu Re-<br>genwurmpopulationen                                | 579 |
| RASPE,S.; FEGER,K.H.   | Wechselwirkungen zwischen mikrobieller Ak-<br>tivität und Nährstofffreisetzung während der<br>Streuzersetzung in Waldböden mit unter-<br>schiedlichem Wasserhaushalt                     | 583 |
| RAUBUCH,M.;<br>MEYER,H.; KLEIN,A.                            | Wirkungsweise unterschiedlicher Klimabe-<br>dingungen auf die C- und N-Freisetzung in<br>unterschiedlich versauerten Böden von Bu-<br>chenwäldern  | 587 |
| RÜCK,F.  | Bodenqualitätsziele für den Schutz der Res-<br>source Boden  | 591 |
| SALAMON,J.;<br>ALBERS,D.;<br>SCHAEFER,M.                     | Vergleich der Collembolengemeinschaften im<br>Boden und in Litterbags in einem Gradienten<br>von Buche ( <i>Fagus sylvatica</i> ) zu Fichte ( <i>Picea<br/>abies</i> ) auf Buntsandstein | 595 |
| SCHRÖTER,D.;<br>HÜLSMANN,A.;<br>PFLUG,A.; WOLTERS,V.         | Die Bodenfauna in der organischen Auflage<br>entlang eines europäischen Transekts  | 599 |
| SIEWERT,Chr.   | Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten<br>eines neuen Verfahrens zur Bestimmung der<br>qualitativen Zusammensetzung der organi-<br>schen Bodensubstanz (OBS)                             | 603 |
| SOMMER,M.;<br>HUFNAGEL,J.;<br>MARTIN,K.                      | Funktionale Zusammenhänge zwischen dem<br>Vorkommen von Gehäuselandschnecken und<br>Böden in Baden-Württemberg   | 607 |
| STOCKINGER,A.;<br>BAUER,R.;<br>KANDELER,E.                   | Der Einfluß von Schwermetallen auf <i>En-<br/>chytraeus buchholzi</i> und auf die Aktivität der<br>Mikroorganismen in einem Mikrokosmosver-<br>such                                      | 611 |

|  |  |     |
|--|--|-----|
| THEENHAUS,A.;<br>MARAUN,M.   | Besitzen Schnecken eine Vorliebe für bestimmte Pilze der Streuschicht in Buchenwäldern?  | 615 |
| WACHENDORF,C.;<br>IRMLER,U.; BLUME,H.-P.   | Der Einfluß einer ehemaligen Ackernutzung auf Morphologie, Biozönose und Chemismus des Humuskörpers  | 619 |
| WAGNER,D.;<br>PFEIFFER,E.-M.   | Charakterisierung der organischen Bodensubstanz einer Reis-Weizen-Fruchtfolge in Hinblick auf die Methanbildung                              | 623 |
| WEIGEL,A.;<br>KLIMANEK,E.-M.;<br>KÖRSCHENS,M.;<br>POWLSON,D.;<br>MEREIK,S.; KUBAT,J.     | Enzymaktivitäten und umsetzbarer Kohlenstoff, untersucht an unterschiedlichen Düngungsvarianten in 7 Dauerversuchen an 6 Standorten          | 627 |
| WINKEL,B.; WILKE,B.-M.   | Wirkung von TNT (2,4,6-Trinitrotoluol) auf Bodenatmung und Nitrifikation   | 631 |
| <b>BEITRÄGE<br/>SYMPOSIUM</b>  | <b>KOMMISSION II U. KOMMISSION III</b>   |     |
| AMELUNG,W.;<br>SUMANN,M.;<br>RODIONOV,A.; ZECH,W.  | Klimaeinfluß auf organische P-Bindungsformen in Korngrößenfraktionen russischer Steppen- und nordamerikanischer Prärieböden                  | 637 |
| FLACH,K.W.;<br>AMELUNG,W.;<br>ZHANG,X.; ZECH,W.  | Klimaeinfluß auf Aminozucker in Korngrößenfraktionen nordamerikanischer Prärieböden  | 641 |
| GIESSSL,H.;<br>KAUPENJOHANN,M.   | Untersuchung zu Herbizid-DOC-Wechselwirkungen.   | 643 |
| HOFFMANN,C.;<br>GRUBE,R.; RENGER,M.  | Lösliche und extrahierbare DOM-Charakterisierung der organischen Bodensubstanz und ihren Wechselwirkungen mit Kupfer                         | 645 |
| KALBITZ,K.; RUPP,H.;<br>GEYER,S.; GEYER,W.;<br>KNAPPE,S.;<br>MEISSNER,R.,<br>BRAUMANN,F. | Auswirkungen der Landnutzung und von Landnutzungsänderungen auf die gelöste organische Substanz im Boden und Wasser eines Niedermoorgebietes | 649 |
| KAISER,K.  | Desorption organischer Substanzen von Mineralphasen und Böden  | 653 |

KRÜGER,A.; SCHNEIDER,B.; NEUMEISTER,H. Einfluß der strukturellen Eigenschaften von Huminstoffen auf die Bildung und Freisetzung von Metall-Huminstoff-Komplexen 657

MARSCHNER,B.; BREDOW,A. Methodische Aspekte bei der Extraktion und Charakterisierung löslicher organischer Substanzen aus Säulen- und Batchversuchen 661

RODIONOV,A.; AMELUNG,W.; ZECH,W. Lignin und Polysaccharide in zonalen Steppenböden Rußlands 665

## BEITRÄGE SYMPOSIUM

## KOMMISSION III u. KOMMISSION II

v.BEYER,L.; IRMLER,U. Beziehungen zwischen organischer Substanz und Biozönose in Humusformen schleswig-holsteinischer Wälder 671

DILLY,O.; MUNCH,J.Ch. Wechselbeziehungen zwischen mikrobiellen Gesellschaften und der organischen Substanz in Böden 675

EMMERLING,Chr.; RITZMANN,P.; SCHRÖDER,D. Langzeitwirkung organischer Reststoffe auf bodenbiologische Eigenschaften und den Streuabbau in Weinbergsböden 679

FOISSNER,W.I. Protozoen als Indikatoren der Humusform 683

GRAEFE,U. Bodenorganismen als Indikatoren des biologischen Bodenzustands 687

HAIDER,K. Von der toten organischen Substanz zum Humus 691

MERBACH,W.; MIRUS,E.; JÄGER,R.; REMUS,R.; RUPPEL,S.; RUSSOW,R.; GRANSEE,A. Freisetzung von C- und N-Verbindungen durch Pflanzenwurzeln und ihre mögliche ökologische Bedeutung 695

SONNEMANN,I.; GRAEFE,T.; DOGAN,H.; EKSCMITT,K.; WOLTERS,V. Einfluß der Nematodenabundanz auf die Bodenmikroflora in Grünlandböden 699

|   |   |            |
|---|---|------------|
| <b>WEIDEMANN,G.</b>   | <b>Organische Bodensubstanz und Bodenzönose - Qualitäten, Korrelationen und Wechselbeziehungen</b>  | <b>703</b> |
| <br>  |   |            |
| <b>BEITRÄGE DER</b>   | <b>AG BODENSCHUTZ</b>   |            |
| <b>BLEY,J.; MONN,L.;<br/>REINFELDER,H.;<br/>SCHWEIKLE,V.;<br/>THATER,M.</b> | <b>Voraussetzungen für die tatsächliche Verwertung von Abfällen auf Böden - ein Beitrag zur aktuellen Diskussion aus der Sicht des Bodenschutzes</b>  | <b>709</b> |
| <b>EHRIG,Ch.; SMETTAN,U.</b>  | <b>Bodenverunreinigungen auf Tankstellen</b>  | <b>713</b> |
| <b>FRANKEN,G.;<br/>DUIJNISVELD,W.H.M.;<br/>BÖTTCHER,J.</b>                  | <b>Eintrag von Acidität ins Grundwasser - Bestimmung der Saisonalität von Stoffflüssen unter Nadelwald (Fuhrberger Feld)</b>  | <b>717</b> |
| <b>GENSOR,A.; ZEITZ,J.</b>  | <b>Einfluß einer Wiedervernässungsmaßnahme auf Redoxpotential und Zusammensetzung der Bodenlösung eines degradierten Niedermooses</b>   | <b>721</b> |
| <b>GRUNEWALD,K.;<br/>GEBEL,M.; HAUBOLD,F.;<br/>MANNSFELD,K.</b>             | <b>Charakteristik diffuser Stoffeinträge in Oberflächengewässer im Kontext von pedologischen, klimatologischen und nutzungsbezogenen Faktoren - dargestellt am Beispiel zweier Kleinsteinzugsgebiete der Großen Röder</b> | <b>725</b> |
| <b>GRYSCHKO,R.; R.KOHL.;<br/>SCHÖTTLE,M.</b>                                | <b>Vergleichende Auswertung der Ergebnisse von Erst- und Zweitbeprobung der Intensivbodendauerbeobachtungsfläche „Forst“ an der BAB 5 bei Bruchsal</b>  | <b>729</b> |
| <b>LAVES,D.; SUNTHEIM,L.</b>  | <b>Nutzungskonzept schwermetall-belasteter Landwirtschaftsflächen</b>   | <b>733</b> |
| <b>LENZ,H.; PAMPERIN,L.;<br/>PLUQUET,E.</b>                                 | <b>PAK in Kleingartenböden - Eingrenzung möglicher Belastungsursachen mit Hilfe von PAK-Profilen</b>  | <b>737</b> |
| <b>LIEBE,F.; WELP,G.;<br/>BRÜMMER,G.W.;<br/>KÖNIG,W.; NEITE,H.</b>          | <b>Anorganische Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens. II. Substrat- und Nutzungsspezifische Hintergrundgehalte</b>   | <b>741</b> |

|  |  |     |
|--|--|-----|
| LITZ,N.; SMETTAN,U.  | Berücksichtigung der Schutzwürdigkeit kontaminierter Böden bei der Auswahl angepaßter Sanierungsverfahren  | 745 |
| LOBE,I.; LINKES,v.; WILCKE;W.                              | Ausmaß und Ursachen der Schwermetallbelastung nordslowakischer Waldböden   | 749 |
| MÜLLER,S.; KANCHANAKOOL,N.; ZECH,W.; WILCKE,W.             | Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und polychlorierte Biphenyle (PCB) in Korngrößen- und Dichtefractionen urbaner Böden Bangkoks | 753 |
| OPP,Ch.  | —Integrative Kennwerte und Strukturen" - ein Schlüssel zum Erkenntnisgewinn für den Boden- und Landschaftsschutz                                 | 757 |
| RIEK,W.; WOLFF,B.; LUX;W.                                  | Schwermetallbelastung der Humusaufgaben von Waldböden - Ergebnisse der bundesweiten BZE-Auswertung -   | 761 |
| SCHÄRLI,M.A.; TIETJE,O.; HEITZER,A.; HESKE,S.; SCHOLZ,R.R. | Integrale Beurteilung sanfter Bodensanierungen bei großflächigen Schwermetallbelastungen: Die ökologische Perspektive                            | 765 |
| SCHRAPS,W.G.; SCHREY,H.P.                                  | Schutzwürdige Böden in Nordrhein-Westfalen - Bodenschutz-Fachbeitrag zum Gebietsentwicklungsplan   | 769 |
| SCHWARZ,J.; BEYER,L.                                       | Bodenflächen-Bilanzierung als Voraussetzung für die nachhaltige Nutzung von Böden  | 773 |
| SMETTAN,U.; LITZ,N.  | Konzept zur Schutzwürdigkeit von Böden und dessen Anwendung im Großraum Berlin   | 777 |
| THIELE,S.; BRÜMMER,G.W.                                    | Kennzeichnung des Einflusses der Bodenfeuchte auf die Verfügbarkeit von PAK in belasteten Böden mittels chemischer Extraktionsverfahren          | 781 |
| TÜSELMANN,J.   | Charakterisierung der Verteilung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in zwei Böden auf einem Kokerei-Altstandort           | 785 |
| UTERMANN,J.; NITSCH,M.; MARR,W.U.                          | Belastungsmuster und Bindungsformen von Schwermetallen in Böden auf Handgranatenwurfständen  | 789 |

|  |   |     |
|--|---|-----|
| VÖLKEL,J.;<br>FIENEMANN,K.; MAHR,A.  | Modelle zur Cäsiumfixierung in radioaktiv<br>hoch belasteten Gebieten Bayerns   | 793 |
| WILCKE,W.; MÜLLER,S.;<br>KANCHANAKOOL,N.;<br>ZECH,W.                                 | Schwermetalle, Polyzyklische Aromatische<br>Kohlenwasserstoffe (PAK) und Polychlorierte<br>Biphenyle (PCB) in urbanen Böden Bangkoks  | 797 |
| WÖHLER,V.;<br>WILDHAGEN,H.   | Stoff- und Wasserhaushalt eines Rekultivie-<br>rungsmaterials aus der Sekundär-Aluminium-<br>industrie  | 801 |
| ZAPF,R.  | Flächenbezogene Quantifizierung der me-<br>chanischen Bodenbelastung durch landwirt-<br>schaftliche Pflanzenproduktion in Bayern -<br>Überrollhäufigkeiten und maximale Radlasten<br>beim Anbau verschiedener Fruchtarten unter<br>Annahme typischer Bewirtschaftungspraxis | 805 |
| ZAUNER,G.; STAHR,K.;<br>MONN,L.  | Schwermetallbindungsformen und Boden-<br>qualitätsparameter ein Jahrzehnt nach Klär-<br>schlammgaben  | 809 |
| <b>BEITRÄGE DER KOMMISSION IV</b>  |   |     |
| ADAM,K.; STAHR,K.  | CO <sub>2</sub> -Emissionen aus Böden im württembergi-<br>schen Allgäu  | 815 |
| AHL,C.   | Die Bilanzierung des Energiehaushaltes land-<br>wirtschaftlich genutzter Flächen  | 819 |
| AUGUSTIN,J.;<br>MERBACH,W.;<br>BLASINSKI,F.;<br>SNELINSKI,B.;<br>RUSSOW,R.; MIRUS,E. | Zur Regulation der Lachgasemission von de-<br>gradierten Niedermooren   | 823 |
| BADORA,A.; FILIPEK,T.  | Symptome einer starken Bodensäuerung auf<br>Getreidepflanzen  | 827 |
| BARTEL,W.;<br>SCHNEIDER,R.;<br>SCHRÖDER,D.   | Bodenphysikalische Untersuchungen von<br>Kippenböden und gewachsenen Böden unter<br>Ackernutzung im Westelbischen Braunkoh-<br>lenrevier  | 831 |
| BAUM,C.;<br>MAKESCHIN,F.   | Ektomykorrhizierung von Weiden und Pap-<br>peln auf Schnellwuchsplantagen   | 835 |

|  |   |     |
|--|---|-----|
| BILLEN,N.;<br>STAHR,K.   | Ausmaß und Bedeutung brachebedingter<br>Bodenversauerung  | 839 |
| BÖHM,K., HÖSCH,J.;<br>DACHLER,M.                               | Lysimeteranlage Hirschstetten/Wien - Kon-<br>zeption - Aufgaben - Ziele   | 843 |
| BORKEN,W.;<br>BRUMME,R.  | Einfluß von experimenteller Austrocknung<br>und Wiederbefeuchtung auf die CH <sup>4</sup> -<br>Oxidation in einem Fichtenbestand des<br>Sollings                | 847 |
| BOSAK,V.;<br>SMAJANOVITSCH,O.                                  | Einfluß der Bodenazidität und Düngeran-<br>wendung auf die Produktivität der Agrar-<br>pflanzen   | 849 |
| BOTSCHKEK,J.;<br>FAHRENHORST,C.;<br>SKOWRONEK,A.;<br>FERRAZ,J. | Wirkung von Gips- und Kalkgaben auf das<br>Sorptionsverhalten einer Geric Ferralsol   | 853 |
| BUNDT,M.;<br>KRETZSCHMAR,S.;<br>ZECH,W.; WILCKE,W.             | Jahreszeitliche Mangandynamik in Bodenag-<br>gregaten sowie in Blättern und Xylemsaft von<br><i>Coffea arabica</i> (L.)   | 857 |
| CLEMENS,J.; VANDRÉ,R.  | Untersuchung einer gasförmigen Bodenkom-<br>ponente durch gasdichte Bodenbeprobung:<br>Die Beziehung zwischen N <sub>2</sub> O-Bodengehalt<br>und -Ausgangsrate | 861 |
| DELSCHEN,Th.;<br>LEISNER-SABER,J.;<br>KRÄLING,B.               | Schadstoffgehalte junger Rohlößböden und<br>ihre Anreicherung durch langjährige Klär-<br>schlamm- und Kompostdüngung  | 865 |
| EBERT,Chr.; JANSEN,M.  | Grundlagen zur ökochemischen Klassifizie-<br>rung und Bewertung forstlicher Standorts-<br>merkmale  | 867 |
| ECKHARDT,K.-U.;<br>LEINWEBER,P.                                | P-Fractionen zur Vorhersage von P-Austrä-<br>gen aus landwirtschaftlich genutzten Böden   | 871 |
| FELIX-HENNINGSEN,P.;<br>BENS,O.                                | Stickstoff-Mineralisierung im Auflagehumus<br>an stark versauerten Waldstandorten des<br>Münsterlandes  | 875 |
| FIEDLER,S.; SOMMER,M.  | Methanemissionen aus natürlichen und an-<br>thropogen beeinflussten, redoximorphen Bö-<br>den des Südwestdeutschen Alpenvorlandes                               | 879 |

|   |  |     |
|---|--|-----|
| FLESSA,H.; BEESE,F:   | Einfluß unterschiedlicher Gülleapplikations-<br>technik auf die gasförmige Freisetzung von<br>N <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> und CO <sub>2</sub>  | 883 |
| GABEL,D.; FRIEDEL,J.K.;<br>STAHR,K.                           | Die Stickstoffmineralisierung im Ökologi-<br>schen Landbau - Ein Vergleich zwischen Mes-<br>sungen <i>in situ</i> und unter Laborbedingungen   | 887 |
| GAISER,Th.; HILGER,Th.  | Simulation der Ertragsbildung von Trocken-<br>reis auf stark verwitterten tropischen Böden   | 891 |
| GLATZEL,S.; STAHR,K.  | Methanflüsse in und aus unterschiedlich be-<br>wirtschafteten Böden des württembergischen<br>Allgäus   | 895 |
| HABERBOSCH,Chr.;<br>STENGER,R.;<br>PRIESACK,E.                | Prozeßorientierte Modellierung der N <sub>2</sub> O-Dyna-<br>mik mit Hilfe des Baukastensystems <i>ExpertN</i>   | 899 |
| HACK,J.;<br>MUNCH,J.C.  | N <sub>2</sub> O-Emissionen und Denitrifikationsverluste<br>eines Kolluviums unter Maisanbau im Voge-<br>sensvorland der Region „Mittleres Elsaß“ in<br>Abhängigkeit von Boden- und Witterungsfak-<br>toren                      | 901 |
| HARTMANN,R.;<br>SCHNEIDER,B.U.;<br>HÜTTL,R.F.                 | Einsatz von stickstoffhaltigen Gesteinsmehl-<br>Düngern zur forstlichen Rekultivierung quar-<br>tärer Kippsubstrate und ihre Wirkung auf den<br>Bodenchemismus und die Mineralstoffernäh-<br>rung von <i>Pinus sylvestris</i> L. | 905 |
| HERRMANN,A.; RÜCK,F.;<br>BANNICK,C.G.                         | Eignung organischer Abfälle als Düngemittel  | 909 |
| HÖPER,H.;<br>HEINEMEYER,O.;<br>KLEEFISCH,B.                   | Erfassung bodenmikrobiologischer Parame-<br>ter im Rahmen der Bodendauerbeobachtung<br>in Niedersachsen  | 913 |
| HOFFMANN,C.;<br>STOFFREGEN,H.;<br>RENGER,M.                   | Reduzierung der Stoffausträge sowie Erhalt<br>der Sorptionskapazität ehemaliger Rieselfel-<br>der durch Wiedervernässung   | 917 |
| HOMEVO-AGOSSA,C.A.;<br>STASCH,D.; STAHR,K.                    | Denitrifikation und N <sub>2</sub> O-Emission aus<br>Braunerden und Gleyen des Allgäus   | 921 |
| HUWER,G.;<br>HERRMANN,L.;<br>BERNARD,M.; IGUE,M.;<br>STAHR,K. | Entwicklung von Standortseigenschaften und<br>Erträgen eines Vertisols bei unterschiedlicher<br>Nutzung (Lama-Depression, Benin, Westafri-<br>ka)  | 925 |

|   |   |     |
|---|---|-----|
| ISERMANN,K.;<br>ISERMANN,R.   | Lösungsansätze zur nachhaltigen Landnutzung in Baden-Württemberg aus der Sicht des Nährstoffhaushaltes                              | 929 |
| KAISER,E.-A.; KOHRS,K.;<br>KÜCKE,M.; SCHNUG,E.;<br>HEINEMEYER,O.;<br>MUNCH,J.C.       | N <sub>2</sub> O-Emissionen aus Ackerböden - Bedeutung von Feldfrüchten und N-Düngung   | 933 |
| KNAPPE,S.; KEESE,U.   | Lysimeteruntersuchungen zur Wirkung von Flächenstillegungsmaßnahmen auf den Stickstoff- und den Wasserhaushalt von vier Bodenformen | 937 |
| KÖRSCHENS,M.  | Strategien zur nachhaltigen Sicherung der Bodenfunktionen   | 941 |
| KRÄHMER,R.;<br>SATTELMACHER,B.  | Bestimmung und genotypische Unterschiede der Mn- und Cu-Effizienz von Nutzpflanzen  | 945 |
| KRÜGER,F.;<br>BÜTTNER,O.; FRIESE,K.;<br>MEISSNER,R.; RUPP,H.;<br>SCHWARTZ,R.          | Lokalisation der Schwermetallbelastung durch Simulation des Überflutungsregimes in einer ausgewählten Elbaue bei Wittenberge        | 949 |
| KRUSE-IRMER,S.;<br>BAUMGARTNER,S.;<br>REISEL,S.;<br>WEINKOPF,P.; GIANI,L.             | Dreijährige Lysimeterstudie zur Schwefeldynamik in charakteristischen Böden Nordwestdeutschlands                                    | 953 |
| KUKOSWKI,H.;<br>MEIER,M.;<br>KAUPENJOHANN,M.  | Einsatz einer einfachen Ionenaustauschertechnik zur Erfassung der Nitratausträge landwirtschaftlicher Nutzflächen                   | 957 |
| KUZYAKOV,Ya.;<br>BILLEN,N.; STAHR,K.;<br>SCHMIDT,G.; DELLER,B.;<br>TIMMERMANN,F.      | Evaluation of the screening procedure for measuring nitrate in the soils of Baden-Württemberg                                       | 959 |
| MEISSNER,R.; BALLA,H.;<br>BEHRENS,M.;<br>BÜTTNER,O.;<br>STRATSCHKA,M.;<br>HAGEMANN,H. | Modellierung diffuser Stoffeinträge in das oberflächennahe Grundwasser im Einzugsgebiet des Schaugrabens (Elbe)                     | 963 |
| MEISSNER,R.;<br>SEEGER,J.; RUPP,H.  | Aufforstung und ökologischer Landbau auf vormals intensiv genutzten Ackerflächen - Auswirkungen auf den Wasser- und Stoffhaushalt   | 967 |

|  |  |      |
|--|--|------|
| MEIWES,K.J.;<br>WACHTER,H.;<br>JANSEN,M.;<br>SCHULZE,A.;<br>EBERL,Chr. | Datenhaltung und -auswertung in der Fachdatenbank „Boden“ des Niedersächsischen Forstlichen Informationssystems (NIFIS)  | 971  |
| MÜLLER-THOMSEN,U.;<br>PFISTERER,U.;<br>BLUME,H.-P.                     | Steuernde Faktoren der Gasfreisetzung von CH <sub>4</sub> und N <sub>2</sub> O in Salzwiese und Watt des Deichvorlands der schleswig-holsteinischen Nordseeküste | 973  |
| NEUFELDT,H.;<br>AYARZA,M.; ZECH,W.                                     | Effect of Land Management on SOC and Polysaccharide Signature in Particle-Size Separates of Cerrado Oxisols  | 977  |
| PFEIFFER,E.-M.;<br>WAGNER,D.   | Saisonaler Verlauf der Methanemission sowie die Entwicklung von Zellzahlen und Aktivitäten der methanogenen Flora einer Flußmarsch der Untereibe                 | 981  |
| PFISTERER,U.; KHAN,H.;<br>MÜLLER-THOMSEN,U.                            | Verteilung von Methan und Lachgas und die Sulfat-, Nitrat- und Ammoniumkonzentration in Böden der Salzwiese und des Watts Nordfrieslands                         | 985  |
| PINGPANK,K.; BEYER,L.;<br>BÖLTER,M.; SEPPELT,R.                        | Kohlenstoff- und Stickstoffverteilung in Bodenlandschaften der kontinentalen Antarktis (Casey Station)   | 989  |
| QUARTA,A.;<br>SCHULZ,E.  | Einfluß von Herbizidapplikationsraten auf Rückstandskonzentrationen in Ackerbohnen (Sorte: Scirocco)   | 993  |
| RINKLEBE,J.;<br>MAKESCHIN,F.   | Parabraunerde unter Acker und Wald in Unterfranken: Entwicklung der Bodenreaktion, der Kohlenstoff - und Stickstoffvorräte im Zeitvergleich 1969 und 1996        | 997  |
| RUSER,R.; FLESSA,H.;<br>SCHILLING,R.;<br>STEINDL,H.; BEESE,F.          | Bedeutung der Fahrgassen für die N <sub>2</sub> O und CH <sub>4</sub> Spurengasflüsse im Kartoffelbau  | 1001 |
| RUSSOW,R.; SICH,I.   | Zum Mechanismus der Bildung von NO und N <sub>2</sub> O in Schwarzerdeböden: Neue Ergebnisse aus kinetischen <sup>15</sup> N-Traceruntersuchungen                | 1005 |

|  |   |      |
|--|---|------|
| SAUERBREY,R.;<br>LEHRKAMP,H.;<br>ROHDE,S.                            | Untersuchungen zur Veränderung der Stand-<br>orteigenschaften landwirtschaftlich genutzter<br>Niedermoorflächen im Land Brandenburg<br>(Randow-Welse-Bruch, Rhinluch) | 1009 |
| SCHILLING,G.;<br>BESCHOW,H.  | Bodenentstehung und Bodenfunktionen auf<br>Löß am Beispiel eines seit 1948 laufenden<br>Dauerversuchs   | 1013 |
| SCHMÄDEKE,F.;<br>BEESE,F.; BRUMME,R.;<br>LICKFETT,T.;<br>PRZEMECK,E. | Freisetzung des klimarelevanten Spurenga-<br>ses N <sub>2</sub> O in einer typischen Rapsfruchtfolge<br>bei unterschiedlichen N-Düngeintensitäten                     | 1017 |
| SCHMIDT,U.;<br>FISCHER,W.R.  | Ein Grenzlinienansatz zur Prognose von<br>Lachgas-Emissionen aus landwirtschaftlich<br>genutzten Flächen  | 1021 |
| SCHULZ,E.;<br>HEINRICH,K.  | Kriterien zur Bewertung von Umweltrisiken<br>organochemischer Bodenbelastungen  | 1025 |
| SCHULZ,R.;<br>WACHTER,H.;<br>JANSEN,M.                               | Digitale Vorklassifizierung forstlicher Stand-<br>ortsmerkmale  | 1029 |
| SIEMENS,J.;<br>KAUPENJOHANN,M.                                       | Einfluß einer Trinkwassergewinnungsanlage<br>auf die N-Dynamik eines Erlenbruch-<br>Niedermoores  | 1033 |
| SIEWERT,V.;<br>ESCHNER,D.;<br>SAUERBREY,R.                           | Kohlenstoffumsatz verschiedener Nieder-<br>moortorfe in Abhängigkeit von Feuchte und<br>Temperatur  | 1037 |
| STEINER,A.;<br>BOLTE,A.;<br>SCHNEIDER,B.U.;<br>HÜTTL,R.F.            | Phytomasse- und Stickstoffverteilung in un-<br>terschiedlich stickstoffbeeinflußten Kiefern-<br>forstökosystemen des nordostdeutschen<br>Tieflandes                   | 1041 |
| STENGER,R.;<br>HABERBOSCH,Chr.;<br>PRIESACK,E.                       | Simulation der N-Dynamik unterschiedlicher<br>Standorte des FAM-Versuchsgutes Scheyern  | 1045 |
| STEGTER,U.;<br>MAKESCHIN,F.  | Kohlenstoff- und Stickstoffdynamik vormals<br>landwirtschaftlich genutzter Böden nach Erst-<br>aufforstung mit schnellwachsenden Baum-<br>arten                       | 1047 |
| TEEPE,R.; BRUMME,R.;<br>BEESE,F.                                     | Der Einfluß unterschiedlicher Landnutzungs-<br>formen auf die Methanaufnahme von Böden  | 1051 |

|  |   |      |
|--|---|------|
| TURYABAHKA,F.;<br>STAHR,K.                     | Stickstoffumsatz in einer Lösscatena im<br>Kraichgau  | 1055 |
| WEINZIERL,W.                                   | Niedermoore in Baden-Württemberg - Bilan-<br>zierung der CO <sub>2</sub> -Emission am Beispiel des<br>Donaurieds  | 1059 |
| WELL,R.;<br>MYROLD,D.D.                        | Eine neue Methode zur <i>in situ</i> Messung der<br>Denitrifikation in wassergesättigten und un-<br>gesättigten Böden   | 1063 |
| WELLBROCK,N.;<br>SCHIMMING,C.-G.;<br>WETZEL,H. | Berechnung von critical load am Beispiel ei-<br>nes stark versauerten Buchenwaldökosy-<br>stems mit Hilfe des PROFILE-Modells   | 1067 |
| WICHTMANN,W.;<br>GENSIOR,A.;<br>ZEITZ,J.       | Sanierung eines degradierten Niedermoores<br>mittels Anbau von Schilf als nachwachsen-<br>dem Rohstoff unter Verwertung gereinigter<br>kommunaler Abwässer (Kurzvorstellung ei-<br>nes interdisziplinären Verbundprojektes) | 1071 |
| YILMAZ,G.; KLEBER,M.;<br>STAHR,K.              | Stickstoffumsatz in einer Lößlandschaft   | 1075 |
| ZEITZ,J.                                       | Handlungsanweisungen und Entscheidungs-<br>matrices für die Aktivierung von Bodenfun-<br>ktionen in Niedermooren Brandenburgs   | 1079 |

### Heft III

|  |   |      |
|--|---|------|
| <b>BEITRÄGE</b>  | <b>KOMMISSION V</b>   |      |
| ALAILY,F.; BRANDE,A.;<br>SCHINDLER,D.  | Bodenentwicklung am Rande eines oligotro-<br>phen Moores im Raum Berlin   | 1087 |
| ALTERMANN,M.;<br>REFIOR,K.   | Die Moorböden des Drömlings - gegenwärtiger<br>Zustand - Prognose - Bodenschutz   | 1091 |
| BAUMGARTEN,H.;<br>FEYK,M.; HORNIG,G.;<br>KERSTING,A.;<br>PINGEL,P.;<br>SCHRAPS,W.-G. | Stadtbodenkartierung Krefeld - Praxisnahe<br>Bewertung von Bodenfunktionen in einem<br>urban-industriell geprägten Raum - | 1095 |
| BAURIEGEL,A.,<br>HANNEMANN,J.;<br>KÜHN,D.  | Beziehungen zwischen Punkt- und Flächen-<br>daten am Beispiel der BÜK 50 Blatt Potsdam                                    | 1099 |

|   |   |      |
|---|---|------|
| BLUME,H.-P.   | Reduktosole - eine neue Klasse der deutschen Bodensystematik  | 1103 |
| BOJE,G.; RÜCKER,G.;<br>SENZIGE,S.;<br>SKOWRONEK,A.          | Landbewertung von Upland- und Lowland-Standorten im Bigombo-Tal NW-Tansanias  | 1107 |
| BRÄUNIG,A.;<br>WÜNSCHE,M.;<br>SCHMIDT,J.                    | Untersuchungen über Eigenschaften, Entwicklung und Funktionen von anthropogenen Böden unter Wald in der mitteldeutschen Braunkohlen Bergbaufolgelandschaft am Beispiel anthropogener Staub-Depositionen           | 1111 |
| BURGHARDT,W.  | Skelettgehalte von Böden aus technogenen Substraten   | 1115 |
| CLEMENS,G.;<br>BARTEL,L.; LEHLE,M.;<br>LENNARTZ,H.; WOLF,D. | Fachinformationssystem Bodenschutz - Modul Bodenbewertungssystem (BoBeS)  | 1119 |
| DÜWEL,O.;<br>UTERMANN,J.;<br>HARTWICH,R.                    | Zur kleinmaßstäbigen pedoregionalen Repräsentanz von Hintergrundwerten  | 1123 |
| ERDMANN,K.;<br>MÜLLER,U.,<br>OELKERS,K.-H.                  | Bereitstellung von Bodeninformationen im Rahmen von Planungsverfahren. - Berücksichtigung von Bodenschutzbelangen bei Agrarstrukturplanungen unter Nutzung des Niedersächsischen Bodeninformationssystems (NIBIS) | 1127 |
| FINNERN,J.;<br>BLUME,H.-P.                                  | Methodik zur Prognose des Stoffaustrages (K, Ca, Mg) am Beispiel eines typischen Waserteileinzugsgebietes der Stör in Schleswig-Holstein  | 1131 |
| GEHRT,E.;<br>RATHGEBER,A.;<br>BECKMANN,Th.                  | Entwicklung und Merkmale der Kluftparabraunerde   | 1135 |
| GIERSE,R.   | Schadstoffbelastung auf Spielplätzen in Wuppertal   | 1139 |
| GRAEF,F.; STAHR,K.  | Applications of SOTER and landuse planning in SW-Niger  | 1143 |

|   |   |      |
|---|---|------|
| GÜNSTER,N.;<br>SKOWRONEK,A.                 | Zur Mikromorphogenese und Klassifizierung pliozäner und pleistozäner Paläoböden im Becken von Granada   | 1147 |
| HAASE,D.;<br>SCHNEIDER,B.;<br>NEUMEISTER,H. | Auswirkungen der anthropogenen Beeinflussung des Auenökosystems der Weißen Elster und Pleiße anhand eines Tiefenprofils in einem künstlichen Überflutungsgebiet | 1151 |
| HARTMANN,K.-J.                              | Ableitung von Acker-/Grünlandeignung und Biotopentwicklungspotential auf Basis der Bodenkarte Halle und Umgebung im Maßstab 1 : 50.000                          | 1155 |
| HINTZE,Th.;<br>KLAPROTH,F.                  | Das Konzept des <u>DE</u> utschen <u>BO</u> denwissen-<br>schaften <u>S</u> ervers - DEBOS  | 1159 |
| HORNBURG,V.                                 | Blei-, Zink- und Nickel-Totalgehalte in Böden des Niederrheinischen Tieflandes (Nordrhein-Westfalen) - GIS-gestützte Bearbeitung von Punkt- und Flächendaten    | 1163 |
| JOHANNSEN,U.;<br>UTERMANN,J.                | Sensitivitätsanalysen von ordinal skalierten Auswertungsmethoden in bodenkundlichen Fachinformationssystemen  | 1167 |
| JUNGE,B.                                    | Ausgewählte Böden der ostfriesischen Insel Spiekeroog und deren Klassifikation  | 1171 |
| KAHLE,P.;<br>COBURGER,E.                    | Untersuchungen zum Schwermetallstatus Rostocker Stadtböden  | 1175 |
| KAINZ,W.                                    | Zur Bildung der Substrate in der Bodenkartierung  | 1179 |
| KALBE,U.;<br>RENGER,M.                      | Verfügbarkeit von Schwermetallen in Abhängigkeit von den technogenen Komponenten in anthropogenen Stadtböden  | 1183 |
| KEINE,A.;<br>MIEHLICH,G.                    | Bodenbewertung im Rahmen einer Umweltverträglichkeitsuntersuchung   | 1187 |
| KOWALKOWSKI,A.                              | Einige Indikatoren der diagnostischen Horizonte in Rostböden aus fluvioglazialen Sanden der brandenburger und pommerschen Fazies des Vistulians                 | 1191 |

|  |  |      |
|--|--|------|
| KÜHN,D.;<br>BAURIEGEL,A.;<br>HANNEMANN,J.                          | Anwendung der Substratsystematik in der Kartierung im Land Brandenburg   | 1195 |
| LORZ,C.;<br>NEUMEISTER,H.  | Boden und Gewässerversauerung im Einzugsgebiet der Großen Pyra, Westerzgebirge - Erste Ergebnisse  | 1199 |
| REINEKE,T.;<br>BOTSCHEK,J.;<br>SKOWRONEK,A.;<br>WINIGER,M.         | Zur Bodenvariabilität im oberen Bagrot-Tal (Karakorum/Nordpakistan)  | 1203 |
| RICHTER,K.;<br>SKOWRONEK,A.;<br>SCHRAPS,W.-G.;<br>PAAS,W.; ROTH,R. | Zur Entwicklung der Bodenübersichtskarte der Bundesrepublik Deutschland 1 : 200.000 aus der Bodenkarte von Nordrhein-Westfalen 1 : 50.000          | 1207 |
| ROMANENKOV,V.  | Application of geostatistical method for analysis of results and designing of field surveys across different landscapes                            | 1211 |
| SCHILLING,B.   | Boden-Dauerbeobachtungsflächen des Bayerischen Geologischen Landesamtes - Erste Wiederholungsuntersuchungen -                                      | 1215 |
| SCHINDLER,D.   | Zur Zonalität der Bodenbildung in Nord-Ost-Sibirien am Beispiel von Jakutien   | 1219 |
| SCHLEUSS,U.;<br>SCHOLLE,D.;<br>SCHRAUTZER,J.                       | GIS-gestützte Verwendung standortkundlicher Daten für die ökologisch orientierte Planung   | 1223 |
| SCHMIDT,R.; MICHEL,R.;<br>GLÖSS,S.                                 | Bodenpotentiale in der Landschaftsplanung  | 1227 |
| SCHMIDT,V.;<br>HEISIG,W.   | Bodenbildungen unter den spezifischen Bedingungen im Nationalpark Hochharz   | 1231 |
| SCHMIED,F.;<br>HENNINGS,V.;<br>SCHMIDT,R.                          | Bewertung von Bodenfunktionskarten auf verschiedenen Maßstabsebenen  | 1235 |
| SCHNEIDER,J.;<br>MITHÖFER,K.                                       | Nutzung des Niedersächsischen Bodeninformationssystems (DDNIBIS) für Fragen der Verwertung von organischen Siedlungsabfällen in der Landwirtschaft | 1239 |

|  |   |      |
|--|---|------|
| SCHRÖDER,D.;<br>SCHNEIDER,R.;<br>KÜHN,P.         | Entwicklung und Eigenschaften von Böden<br>aus Decksand über Geschiebemergel in NE-<br>Mecklenburg  | 1243 |
| SCHWERDTFEGER,G.;<br>URBAN,B.                    | Klassifizierung Anthropogener Böden   | 1247 |
| SOMMER,M.;<br>GEISINGER,C.; HALM,D.;<br>STAHR,K. | Laterale Podsolierung - ein pedogenetischer<br>Prozeß auf der Landschaftsebene  | 1251 |
| STEININGER,M.;<br>ALTERMANN,M.                   | Nutzung der MMK und des DGM zur Einschät-<br>zung der potentiellen Wassererosionsgefähr-<br>dung  | 1255 |
| STROHBACH,B.                                     | Zur Wirkung von Stäuben aus dem Kalkwerk<br>Rüdersdorf auf die Entwicklung von Sand-<br>Braunpodsolon unter Wald  | 1259 |
| THIERE,J.;<br>DEUMLICH,D.;<br>VÖLKER,L.          | Gemeindebezogene Standortinformationen<br>im Agraratlas Sachsen-Anhalt  | 1263 |
| VORDERBRÜGGE,Th.                                 | Vergleich von bodenphysikalischen Kennwer-<br>ten der Bodenkundlichen Kartieranleitung mit<br>gemessenen Werten   | 1267 |
| WEIBLEN,B.;<br>SCHILLINGER,M.P.;<br>HUWE,B.      | Erstellung eines Übersetzungsschlüssels zur<br>Ableitung einer Bodenartenkarte aus den Da-<br>ten der Bodenschätzung im Weiherbachge-<br>biet/Kraichgau | 1271 |
| WELLER,U.;<br>MOUINOU IGUÉ,A.;<br>STAHR,K.       | Das Boden-Informationssystem Bénin als<br>Werkzeug der Agrarplanung   | 1275 |
| GUOYING,Y.; LIN,W.                               | Variation laws of element content in the<br>mountainous soils in arid areas of Xinjiang,<br>China   | 1279 |
| <b>BEITRÄGE</b>                                  | <b>KOMMISSION VI</b>  |      |
| AUERSWALD,K.;<br>WEISS,K.                        | Auswirkung einer umweltschonenden Land-<br>bewirtschaftung auf die stoffliche Belastung<br>von Oberflächengewässern - Modellstudie<br>Scheyern          | 1285 |

|   |  |             |
|---|--|-------------|
| <b>BERGER,K.;</b><br><b>MIELICH,G.</b>  | <b>Zur Eignung des HELP-Modells zur Simulation des Wasserhaushalts von Oberflächenabdichtungssystemen für Deponien und Altlasten</b>                                 | <b>1287</b> |
| <b>BLETGEN,M.;</b><br><b>BURGHARDT,W.</b>   | <b>Untersuchungen zur Regenwasserversickerung in bestehenden Wohngebieten</b>  | <b>1291</b> |
| <b>COESTER,M.;</b> <b>METTE,R.;</b><br><b>SATTELMACHER,B.</b>                           | <b>Ökologische Aspekte einer direkten Grüngutausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen</b>  | <b>1295</b> |
| <b>HÖKE,S.;</b><br><b>BURGHARDT,W.</b>  | <b>Gehalte potentiell toxischer Metalle boden- und industriebürtiger Deposite im Ruhrgebiet</b>  | <b>1299</b> |
| <b>JANSSEN,E.;</b><br><b>GERNANDT,P.;</b><br><b>BECKER,K.W.;</b> <b>MEYER,B.</b>        | <b>Beurteilung von Grünabfällen und ihre Verwertungsmöglichkeiten in Gebieten mit erheblicher Schwermetallbelastung der Böden am Beispiel des Landkreises Goslar</b> | <b>1303</b> |
| <b>KAINZ,M.;</b> <b>GERL,G.;</b><br><b>AUERSWALD,K.</b>                                 | <b>Verminderung der Boden- und Gewässerbelastung im Kartoffelanbau des Ökologischen Landbaus</b>   | <b>1307</b> |
| <b>LUKES,M.;</b><br><b>v.WILPERT,K.;</b><br><b>HILDEBRAND,E.E.</b>                      | <b>Stoffhaushalt eines Fichtenökosystems mit hohen Stickstoffeinträgen</b>   | <b>1311</b> |
| <b>MELCHIOR,St.;</b><br><b>STEINERT,B.</b>  | <b>Feld- und Laborversuche zur Wirksamkeit von Bentonitmatten in austrocknungsgefährdeten Deponieabdeckungen</b>   | <b>1315</b> |
| <b>MÜLLER,L.;</b><br><b>SCHINDLER,U.;</b><br><b>ROGASIK,H.;</b><br><b>EULENSTEIN,F.</b> | <b>Zur möglichen Vorausschätzung der Befahrbarkeit von Böden</b>   | <b>1319</b> |
| <b>NIDDKLAUS,P.;</b><br><b>KLEBER,M.;</b> <b>STAHR,K.</b>                               | <b>Stickstoffhaushalt in einem klärschlammhaltigen Rekultivierungssubstrat</b>   | <b>1323</b> |
| <b>PICHLER,M.;</b> <b>KÖGEL-</b><br><b>KNABNER,I.</b>                                   | <b>Charakterisierung der organischen Substanz in mechanisch-biologisch vorbehandeltem Restmüll unter Verwendung bodenkundlicher Methoden</b>                         | <b>1327</b> |
| <b>PLACHETKA,L.;</b><br><b>SKRBEK,J.</b>  | <b>Entwicklung der N-min-Gehalte nach Ausbringung von 0, 100 und 200 t/ha Kompost auf einem Forststandort</b>  | <b>1331</b> |

|   |   |             |
|---|---|-------------|
| <b>RICHTER,B.;<br/>BURGHARDT,W.</b>                                     | <b>Nährstoffgehalte und Verdichtung von Böden eines Reiterhofes und seiner Umgebung</b>   | <b>1335</b> |
| <b>SÁLY,R.</b>  | <b>Meliorativer Einfluß von Bedeckungstüchern auf die sauren Böden</b>  | <b>1339</b> |
| <b>SCHILLINGER,M.P.;<br/>HUWE,B.</b>                                    | <b>Verfahren zur Schätzung von <math>N_{min}</math> in einem kleinen, landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebiet am Beispiel des Weiherbacheinzugsgebietes/Kraichgau</b>  | <b>1343</b> |
| <b>SCHNEIDER,R.</b>   | <b>Die Beeinflussung bodenphysikalischer Standortbedingungen und mechanischer Belastbarkeit von Waldböden durch den Einsatz moderner Waldbodenrestorationstechniken an Beispielen aus Eifel und Schwarzwald</b> | <b>1347</b> |
| <b>SCHOBEL,S.;<br/>SCHNEIDER,R.;<br/>SCHRÖDER,D.</b>                    | <b>Auswirkungen von Bodenrestaurationsverfahren im Forst auf die Vitalität der Neuanpflanzungen am Beispiel von Eifel und Soonwald</b>  | <b>1351</b> |
| <b>STEINERT,B.;<br/>S.MELCHIOR.;<br/>BERGER,K.;<br/>MIEHLICH,G.</b>     | <b>Kapillarsperren zur Oberflächenabdichtung von Deponien und Altlasten</b>   | <b>1355</b> |
| <b>TENHOLTERN,R.;<br/>HARRACH,T.</b>                                    | <b>Das Bodenqualitätsziel - Bodendichte - in Regosolen und Pararendzinen aus unterschiedlichen Substraten im rheinischen und im westsächsischen Braunkohlenrevier</b>   | <b>1359</b> |
| <b>BEITRÄGE<br/>SYMPOSIUM</b>   | <b>KOMMISSION VI und AG BODEN-<br/>NUTZUNG IN WASSERSCHUTZ- UND<br/>-SCHONGEBIETEN</b>  |             |
| <b>ABDANK,H.;<br/>ZIMMERLING,B.;<br/>STEININGER,M.;<br/>MEISSNER,R.</b> | <b>Tracerversuche zur Aufklärung der Migrationspfade von Nitrat auf Berglöß-Standorten des Harzes</b>   | <b>1365</b> |
| <b>CURTIUS,M.;<br/>BOHNE,H.</b>   | <b>Einfluß der Bewässerung und weiterer Kultur-faktoren auf die Auswaschung von Nitrat unter Freilandbaumschulkulturen</b>  | <b>1369</b> |

|   |  |      |
|---|--|------|
| GÄTH,S., ANTHONY,F.;<br>BECKER,K.-W.;<br>GERIES,H.; HÖPER,H.;<br>KERSEBAUM,C.;<br>NIEDER,R. | Bewertung des standörtlichen Denitrifikations- und Mineralisations-/Immobilisationspotentials von Böden  | 1373 |
| KERSEBAUM,K.C.;<br>WEGEHENKEL,M.  | Modellierung der Wasser- und Stickstoffdynamik bei unterschiedlicher Bodendatenaggregation und Modellkomplexität am Beispiel dreier Gemeinden im Gebiet Schorfheide Chorin | 1377 |
| KOFALK,S.;<br>WESSOLEK,G.   | Räumlich-zeitliche Verteilungsmuster von Nitratgehalten und Wasserhaushaltskomponenten eines Hangstandortes  | 1381 |
| KOHLER,M.;<br>ZIRLEWAGEN,D.;<br>v.WILPERT,K.  | Die Auswirkungen waldbaulicher Strategien auf den Stoffhaushalt von Waldökosystemen  | 1385 |
| LANDGRAF,D.;<br>MAKESCHIN,F.  | Stickstoffhaushalt einer Sand-Braunerde unter Brache   | 1389 |
| LUDWIG,B.;<br>DEUTSCHMANN,G.  | Fortschreitende Versauerung des Sickerwassers im Solling? Ergebnisse 6-jähriger Messungen  | 1393 |
| MICHEL,R.-J.; VOIGT,H.-<br>J.; REMUS,M.;<br>BIERMANN,S.;<br>SCHULZ,P.                       | Ein Konzept zur großmaßstäbigen Bewertung der Stoffeintragsgefährdung aus dem Boden in das Grundwasser unter Berücksichtigung von Standort und Bewirtschaftung             | 1395 |
| NEYER,H.  | P-Einträge aus Grünland in Oberflächengewässer   | 1399 |
| REENTS,H.-J.;<br>MÖLLER,K.; MAIDL,F.X.  | Einfluß differenzierter Anbauverfahren von Getreide im ökologischen Landbau auf die Verlagerung von Nitrat als Nachfrucht von Kartoffeln                                   | 1401 |
| RUPP,H.; KALBITZ,K.;<br>MEISSNER,R.;<br>KNAPPE,S.;<br>BRAUMANN,F.                           | Auswirkungen differenzierter Landnutzung und Landnutzungsänderungen auf die P- und N-Dynamik in einem Niedermoorgebiet   | 1405 |
| SAUER,S.;<br>FELDWISCH,N.   | Weidewirtschaft und Wasserschutz   | 1409 |

|  |   |             |
|--|---|-------------|
| <b>SCHINDLER,U.;<br/>MÜLLER,L.;<br/>EULENSTEIN,F.;<br/>MEISSNER,R.</b> | <b>Dynamik der Grundwasserneubildung in der<br/>Bodenregion der Jungmoränenlandschaft</b>   | <b>1413</b> |
| <b>SEITZ,D.;<br/>JÖRGENSEN,R.G.</b>                                    | <b>Die Bewertung der Funktion von Böden in der<br/>Schutzzone III von Wassereinzugsgebieten</b>   | <b>1417</b> |
| <b>VOIGT,H.-J.;<br/>MICHEL,R.-J.</b>                                   | <b>Ein einfacher Ansatz zur Abschätzung der<br/>möglichen Denitrifikation in der Aera-<br/>tionszone</b>  | <b>1421</b> |
| <b>WESSOLEK,G.</b>   | <b>Relieffaktoren zur Anpassung der Tiefenver-<br/>sickerung für Hangstandorte</b>  | <b>1425</b> |
| <b>ZIRLEWAGEN,D.;<br/>KÖHLER,M.;<br/>v.WILPERT,K.</b>                  | <b>Die Auswirkungen waldbaulicher Strategien<br/>auf die chemischen Eigenschaften der Bo-<br/>denfestphase</b>  | <b>1429</b> |
| <b>BEITRÄGE<br/>SYMPOSIUM</b>  | <b>KOMMISSION VI UND<br/>AG BODENEROSION</b>  |             |
| <b>BAUMGARTL,Th.;<br/>KIRSCH,B.;<br/>SHORT,M.</b>                      | <b>Tunnelerosion auf rekultivierten Flächen - Er-<br/>klärungsversuch anhand von bodenphysikali-<br/>schen und bodenmechanischen Kenngrößen</b>   | <b>1435</b> |
| <b>BRANDT,M.;<br/>WILDHAGEN,H.</b>                                     | <b>Verwertung von Grünguthäcksel zur Vermin-<br/>derung der Bodenerosion</b>  | <b>1439</b> |
| <b>FELDWISCH,N.;<br/>FREDE,H.-G.</b>                                   | <b>Neuer S- und L-Faktor für die Allgemeine Bo-<br/>denabtragungsgleichung (ABAG)</b>   | <b>1443</b> |
| <b>HAVERKAMP,S.;<br/>GRUNWALD,S.;<br/>FREDE,H.-G.</b>                  | <b>Erhöhter Erosionsschutz und verminderter<br/>Nährstoffaustrag durch das MEKA-<br/>Förderprogramm</b>   | <b>1447</b> |
| <b>MOLLENHAUER,K.;<br/>TAYSUN,A.; FRITZ,E.-M.;<br/>UYSAI,H.</b>        | <b>Zur Erodierbarkeit ausgewählter Böden in der<br/>westlichen Türkei unter besonderer Berück-<br/>sichtigung der Saisonalität</b>  | <b>1453</b> |
| <b>PFEFFER,M.;<br/>MENTLER,A.;<br/>STRAUSS,P.</b>                      | <b>Bodenabtrag und Nährstoffverluste unter ei-<br/>nem typischen Fruchtfolgesystem Mittelame-<br/>rikas, am Beispiel eines dreijährigen Parzel-<br/>lenversuches in Managua/Nicaragua</b> | <b>1457</b> |

|   |  |      |
|---|--|------|
| SAUERBORN,P.;<br>BALLISOY,N.;<br>SKOWRONEK,A.   | Die Erosivität der Niederschläge in der Türkei   | 1461 |
| SCHOLTEN;T.;<br>BAUMANN,J.; EURICH-<br>MENDEN,B.; FELIX-<br>HENNINGSEN,P.;<br>MOLL,W. | Vergleich der Perkulationsstabilität von Ag-<br>gregaten für Böden aus drei Kontinenten -<br>Möglichkeiten und.Grenzen der Perkulations-<br>methode            | 1465 |
| WILDHAGEN,H.;<br>BRANDT,M.  | Auswirkungen der Grünguthäcksel-Verwer-<br>tung auf die Oberflächenverschlämmung und<br>Infiltrabilität von Ackerflächen                                       | 1467 |
| WINNIGE,B.;<br>FRIELINGHAUS,M.;<br>PAGENKOPF,W.                                       | Bewertung der aktuellen Wassererosionsge-<br>fährdung und Schlußfolgerungen für die Be-<br>wirtschaftung am Beispiel des Einzugsgebietes<br>Kittendorfer Peene | 1471 |
| ZILLGENS,B.;<br>FOHRER,N.;<br>FREDE,H.-G.   | Simulation der Abflußverminderung in Ufer-<br>streifen   | 1475 |
| <b>BEITRÄGE</b>   | <b>KOMMISSION VII</b>  |      |
| BEYER,J.;<br>DULTZ,S.   | Untersuchungen der Al-Hydroxopolymer-<br>einlagerungen in sekundären Chloriten   | 1481 |
| BLEICH,K.E.;<br>HERRMANN,L.   | Tieflockerung von „Schichtlateriten“ und ihre<br>Folgeprobleme in der Umgebung von Tahoua<br>(Niger, Westafrika)   | 1485 |
| BRONGER,A.;<br>SEDOV,S.N.   | Terrae rossae aus quartären Kalkareniten in<br>der Atlantischen Küstenregion Marokko: Re-<br>liktböden oder Vetusole?  | 1489 |
| DULTZ,S.;<br>PAGEL,S.;<br>PESCI,N.  | Charakterisierung aufweitbarer Dreischicht-<br>silicate mit K/Ca-Austauschisothermen unter<br>Einbeziehung der Kationenaustauschkapazität                      | 1493 |
| FICHTER,J.;<br>DAMBRINE,E.;<br>TURPAULT,M.-P.;<br>RANGER,J.                           | Freisetzung von Calcium und Magnesium aus<br>Bodenmineralen in Waldökosystemen auf<br>Granit   | 1497 |

|  |  |             |
|--|--|-------------|
| <b>FISCHER,L.;</b><br><b>BRÜMMER,G.W.;</b><br><b>BARROW,N.J.</b>                     | <b>Einfluß der Kristallinität von Goethiten auf die Adsorption und Diffusion verschiedener Metalle</b>   | <b>1501</b> |
| <b>GILLES,M.;</b> <b>BORS,J.;</b><br><b>GORNY,A.;</b><br><b>ELLERBROCK,R.</b>        | <b>Untersuchungen zum Sorptionsverhalten organo-mineralischer Bodenbestandteile</b>  | <b>1505</b> |
| <b>HAMER,M.;</b><br><b>BRÜMMER,G.W.:</b>   | <b>Kinetik der Protonenpufferung und Elementfreisetzungsraten von Böden aus Löß sowie ausgewählter Minerale</b>  | <b>1509</b> |
| <b>HERRMANN,L.;</b><br><b>BREUER,J.</b>  | <b>Kaolinitbildung unter semiariden Bedingungen?</b>   | <b>1513</b> |
| <b>HILLER,D.A.:</b>  | <b>Eigenschaften technogener, magnetischer Eisenverbindungen in Stadt- und Industrieböden des Ruhrgebietes</b>   | <b>1517</b> |
| <b>KALLIS,P.;</b><br><b>BLEICH,K.E.;</b><br><b>STAHR,K.</b>                          | <b>Tertiäre „Süßwasserkalke“ am Rand des südwestdeutschen Molassebeckens - Mikromorphologische Untersuchungen unter Anwendung der Kathodolumineszenz</b>   | <b>1521</b> |
| <b>KAMMERER,G.;</b><br><b>PEIFFER,S.;</b><br><b>KAUPENJOHANN,M.</b>                  | <b>Die Identifikation von Schwefel-Festphasen in heterogenen Systemen mit Hilfe spektroskopischer und mikroskopischer Methoden</b>                         | <b>1525</b> |
| <b>KUHN,D.;</b><br><b>BLUME,H.-P.;</b><br><b>KALK,E.</b>                             | <b>Besonderheiten der Kationenaustauschkapazität basaltbürtiger Böden der King-Georg-Insel, West-Antarktis</b>   | <b>1529</b> |
| <b>LEICHTLE,K.;</b><br><b>TOTSCHKE,K.U.</b>  | <b>Sorption polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe an mineralische Oberflächen: Ein wichtiger Steuerungsprozeß der PAK Mobilität in Unterböden</b> | <b>1533</b> |
| <b>MESHREF,H.A.;</b><br><b>HAGAG,A.A.</b>  | <b>Evaluation of heavy minerals assemblage of sand fractions in the northern part of the Nile Delta</b>  | <b>1537</b> |
| <b>MÜLLER,I.;</b> <b>FELIX-</b><br><b>HENNINGSEN,P.;</b><br><b>PLUQUET,E.</b>        | <b>Mikromorphologische Verteilung und Umsetzung von Fe-(Oxid-)haltigen Bodenzusätzen zur Bindung mobiler Schwermetalle</b>                                 | <b>1541</b> |
| <b>PAPENFUSS,K.H.;</b><br><b>HERRMANN,L.;</b><br><b>BLEICH,K.E.;</b> <b>STAHR,K.</b> | <b>Smektitumbildung bei unterschiedlichen Dränbedingungen im semiariden Klima (Niger, Westafrika)</b>  | <b>1545</b> |

|   |   |      |
|---|---|------|
| PRIETZEL, J.  | Lösungskinetik und Extrahierbarkeit von Aluminiumhydroxosulfaten  | 1549 |
| RAMSPERGER, B.;<br>STAHR, K.;<br>PEINEMANN, N.                        | Eintrag und Eigenschaften von Stäuben in der argentinischen Pampa   | 1553 |
| SCHÜLER, G.; BUTZ-<br>BRAUN, R.                                       | Stabilisierung von Dreischicht-Tonmineralen versauerter Waldböden durch Bodenschutzmaßnahmen  | 1557 |
| TRAPPE, M.  | Komponentennormierung - ein Verfahren zum Substratvergleich   | 1561 |
| VÖLKELE, J.;<br>MAHR, A.  | Neue Befunde zur Tonmineralentwicklung in Böden des Bayerischen Waldes  | 1565 |
| ZAREI, M.; WESSER, K.D.;<br>STAHR, K.                                 | Mineralzusammensetzung, -neubildung und Bodenentwicklung auf Skarn in Südportugal   | 1569 |
| <b>BEITRÄGE DER AG ÖKOLOGIE</b>                                       |   |      |
| BROLL, G.   | Bodenqualitätsziele, Ergebnisse einer Podiumsdiskussion   | 1575 |
| FÖRSTER, B.W.   | Streuabbau und Mineralisierung in einem Modellökosystem mit <i>Lumbricus terrestris</i>   | 1579 |
| HÜTTMANN, St.;<br>BEYER, L.   | Bodenqualitätsziele für die mikrobiologische Reinigung mineralöhlhaltiger Böden   | 1583 |
| KALSCH, W.;<br>FÖRSTER, B.;<br>RÖMBKE, J.; MELLER, M.;<br>KRATZ, W.   | Auswirkungen landwirtschaftlicher Maßnahmen auf die Bodenmikroflora und die Oligochaeten zweier Standorte in Paraguay                                 | 1587 |
| KRATZ, W.; BROSE, A.;<br>PIEPER, S.                                   | Bodenqualitätsziele aus der Sicht der Bodenzoologie. Ökotoxikologische Bewertung von BaP für den Bereich der Vorsorge am Beispiel von Rieselfeldböden | 1591 |
| LANGMAACK, M.;<br>SCHRADER, S.; RAPP-<br>BERNHARDT, U.;<br>KOTZKE, K. | Quantitative Analyse der Geometrie von Regenwurm-Gangsystemen unter der Wirkung mechanischer Belastung  | 1595 |

|  |  |             |
|--|--|-------------|
| <b>RÖMBKE,J.; BECK,L.;<br/>FÖRSTER,B.; RUF,A.</b>  | <b>Ein Instrument zur Entwicklung von Boden-<br/>qualitätszielen: Das BBSK-Konzept</b>   | <b>1599</b> |
| <b>SCHRADER,G.;<br/>KEPLIN,B.; LARINK,O.;<br/>HÜTTL,R.F.</b>                                 | <b>Rekultivierung von stark sulfathaltigen Kip-<br/>penstandorten unter Betrachten der Besie-<br/>delbarkeit durch Collembolen</b>   | <b>1603</b> |
| <b>WERMBTER,N.;<br/>EMMERLING,Chr.;<br/>SCHRÖDER,D.</b>                                      | <b>Charakterisierung bodenbiologischer Eigen-<br/>schaften von Kippenböden im Lausitzer und<br/>Leipziger Braunkohlenrevier im Hinblick auf<br/>eine standortgerechte Folgenutzung</b> | <b>1607</b> |
| <b>WIERMANN,C.;<br/>LANGMAACK,M.;<br/>RÖHRIG,R.;<br/>SCHRADER,S.; HORN,R.;<br/>LARINK,O.</b> | <b>Mehrjährige Untersuchungen zur Regenerati-<br/>on von Bodenstruktur und Enchytraeiden -<br/>Abundanzen nach mechanischer Belastung</b>  | <b>1611</b> |

## **BEITRÄGE DER AG BODENSCHÄTZUNG UND BODENBEWERTUNG**

|   |  |             |
|---|--|-------------|
| <b>ALTERMANN,M.;<br/>PFEIFFER,E.-M.</b> | <b>Bodenbewertung als kommissionsübergrei-<br/>fendes Themen- und Aufgabenfeld in der<br/>Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft</b> | <b>1617</b> |
| <b>FREUND,K.L.</b>                      | <b>Die Bodenschätzung aus heutiger Sicht</b>   | <b>1621</b> |
| <b>THIERE,J.;<br/>ALTERMANN,M.</b>      | <b>Vergleichende Standortbeurteilungen als<br/>Voraussetzung für Bodenbewertungen</b>  | <b>1625</b> |

## **BEITRÄGE DES AK BODEN IN SCHULE UND WEITERBILDUNG**

|                                     |   |             |
|-------------------------------------|---|-------------|
| <b>BAILLY,F.</b>                    | <b>Hypertext-Hilfe-Dateien als Mittel zur Dar-<br/>stellung von Bodenklassifikationssystemen</b>                              | <b>1631</b> |
| <b>BENNE,L.</b>                     | <b>Bodenschutzrecht in der Zweijährigen Fach-<br/>schule Agrarwirtschaft</b>  | <b>1635</b> |
| <b>BOCHTER,R.</b>                   | <b>Der Boden im Biologie- und Chemieunterricht<br/>am Gymnasium in Bayern</b>   | <b>1639</b> |
| <b>FILIPINSKI,M.;<br/>KLÜVER,K.</b> | <b>Bodenschutz und angewandte Bodenkunde<br/>in der beruflichen Weiterbildung und Qualifi-<br/>kation - Erfahrungsbericht</b> | <b>1643</b> |

|   |  |             |
|---|--|-------------|
| <b>GIANI,L.</b>                                     | <b>Bodenkundliche Themen in den Lehrplänen (am Beispiel Baden-Württembergs) und in visuellen Unterrichtsmedien</b>   | <b>1647</b> |
| <b>KLUTTIG;T.;<br/>MEULLER,K.</b>                   | <b>Inhaltliche, didaktische und medientechnische Konzeption eines „Erlebnisbereiches Boden“ als ein Beitrag der Region Osnabrück zur Weltausstellung EXPO 2000</b>                     | <b>1649</b> |
| <b>LANGHEHEINE,W.;<br/>MUELLER,K.</b>               | <b>Studiengang Bodenwissenschaften an der FH Osnabrück: Ergebnisse einer Befragung in der Wirtschaft zum Anforderungsprofil von Absolventen der Vertiefungsrichtung Bodensanierung</b> | <b>1653</b> |
| <b>MERSINGER,P.;<br/>MUELLER,K.</b>                 | <b>Das Projekt „Boden - gesund ernähren - gesund leben“: ein regionaler Beitrag aus dem westlichen Niedersachsen (OBE-Region) zur Weltausstellung EXPO 2000 in Hannover</b>            | <b>1657</b> |
| <b>SAUER,S.;<br/>PETER,M.;<br/>NEUGIRG,B.</b>       | <b>Erwachsenenbildung im Bereich Bodenkunde/Bodenschutz. Erfahrungen aus Fortbildungsveranstaltungen für kommunale Mitarbeiter/innen beim Naturschutzzentrum Hessen</b>                | <b>1661</b> |
| <b>SAUERBORN,P.;<br/>KUROWSKI,E.</b>                | <b>Der Boden als Unterrichtsobjekt in der Primarstufe</b>  | <b>1665</b> |
| <b>SCHÖN,H.;<br/>MUELLER,K.</b>                     | <b>Untersuchungen zu bodenkundlichen Vorkenntnissen von Studienanfängern der Landwirtschaft, des Gartenbaus und der Landschaftsarchitektur an der Fachhochschule Osnabrück</b>         | <b>1669</b> |
| <b>SCHRADER;St.;<br/>LARINK,O.</b>                  | <b>Anschauliche Experimente zur Ökologie der Regenwürmer</b>   | <b>1671</b> |
| <b>BEITRÄGE DES<br/>WORKSHOPS</b>                   | <b>„DIGITALE GEOWISSENSCHAFTLICHE DATEN - BEDARF, NUTZUNG, ADMINISTRATIVE REGELUNGEN -</b>   |             |
| <b>UTERMANN,J.;<br/>GLANTE,F.;<br/>JOHANNSEN,U.</b> | <b>Fachliche Aspekte des Bedarfs an bodenschutzrelevanten Daten auf Bundesebene im Hinblick auf § 19 Bundes-Bodenschutzgesetz</b>  | <b>1677</b> |

|   |  |             |
|---|--|-------------|
| <b>BEUL,D.</b>  | <b>Benutzung des amtlichen Geobasisinformationssystems für raumbezogene Fachinformationssysteme</b>  | <b>1681</b> |
| <b>LESSING,R.;</b><br><b>KÖTHER,B.</b>                          | <b>GIS-Management und die Einbindung des UDK</b>   | <b>1687</b> |
| <b>FELDHAUS,D.;</b><br><b>GUTTECK,U.;</b><br><b>SCHRÖDER,M.</b> | <b>Die interministerielle Arbeitsgruppe Bodeninformationssysteme (IMAG BIS) im Land Sachsen-Anhalt - Zusammenarbeit von Institutionen der Bodenkunde, Bodennutzung und des Bodenschutzes</b> | <b>1691</b> |
| <b>KUSSMANN,St.;</b><br><b>KLOSS,P.;</b> <b>PFÜTZNER,B.</b>     | <b>Geowissenschaftlicher Datenbedarf der mittleren Verwaltungsebene als Grundlage zur Planung und Vorhabensdurchführung</b>  | <b>1695</b> |
| <b>KNAB,G.;</b> <b>STEPHAN,J.</b>                               | <b>Datenbedarf aus Sicht von Ingenieurbüros</b>  | <b>1699</b> |
| <b>THOMAE,M.;</b> <b>NEIDT,R.</b>                               | <b>Bereitstellungsmöglichkeiten geowissenschaftlicher Daten für in- und externe Nutzer - das Ebenenkonzept des Geologischen Landesamtes Sachsen-Anhalt</b>                                   | <b>1703</b> |
| <b>ANDERS,V.</b>  | <b>Das Umweltinformationssystem des Kreises Merseburg-Querfurt</b>   | <b>1707</b> |
| <b>HARTMANN,K.-J.</b>   | <b>Bereitstellung digitaler und analoger Bodeninformationen mittels des FIS Boden in Sachsen-Anhalt - Verfahrensweise und Bearbeitungsbeispiele</b>  | <b>1711</b> |



**MITTEILUNGEN**  
der  
**Deutschen Bodenkundlichen**  
**Gesellschaft**

**Band 85**

**Heft I**

**1997**



# ÖFFENTLICHE VORTRAGSTAGUNG

**Band 85**

**Heft I**

**1997**



## Modellierung der Wasser- und Wasserdampfbewegung unter dem Einfluß von Temperaturgradienten: Austrocknen mineralischer Dichtschichten unter Deponien

von

DÖLL, P.

**Zusammenfassung:** Bei Deponien mit Wärmeentwicklung kann die langfristige Barrierewirkung der Kombinationsdichtung an der Basis dadurch gefährdet sein, daß die mineralische Dichtschicht unter der Kunststoffdichtungsbahn austrocknet und sich daher in ihr Risse bilden. Mit dem numerischen Modell SUMMIT, das den gekoppelten Transport von Wasser, Wasserdampf und Wärme in wasserungesättigten porösen Medien simuliert, kann die Austrocknungsgefährdung deponiespezifisch abgeschätzt werden. Eine solche Abschätzung ist notwendig, da eine kritische Austrocknung auch dann nicht ausgeschlossen werden kann, wenn die Deponie gemäß TA Abfall bzw. TA Siedlungsabfall gebaut wird.

### 1 Problemstellung

In der TA Abfall (1991) und TA Siedlungsabfall (1993) ist eine Kombinationsdichtung, die aus einer mineralischen Dichtschicht und einer darüberliegenden Kunststoffdichtungsbahn (KDB) besteht, als Regeldichtung an der Deponiebasis vorgeschrieben. Die KDB ist so gut wie undurchlässig gegenüber Wasser und Wasserdampf. Solange die KDB intakt ist, dient die darunterliegende mineralische Dichtschicht lediglich als weitere Barriere bei der Schadstoffdiffusion und als sorptiver Filter. Wenn die KDB nach einigen Jahrzehnten gegebenenfalls undicht gegenüber Wasser wird, muß die mineralische Dichtschicht möglichst langsam durchströmt werden, um den advektiven Schadstoffaustrag weiterhin gering zu halten. Falls jedoch die Dichtschicht bis dahin durch Austrocknung Risse bekommen hat, kann sie ihre Barrierefunktion nicht erfüllen, und die Langzeitsicherheit der Deponie ist nicht mehr gegeben. Ein Rißbildung in der mineralischen Dichtschicht muß also vermieden werden.

Die Austrocknungs- und Rißgefährdung der mineralischen Dichtschicht unterhalb einer wasserundurchlässigen Auflage (sei es eine KDB oder eine Asphaltabdichtung) wird durch Temperaturgradienten hervorgerufen, da Wasserdampf von warmen zu kalten Stellen diffundiert. Besonders gefährdet sind Kombinationsdichtungen an der Basis von Deponien mit Wärmeentwicklung, bei denen aufgrund des Temperaturgradienten zwischen Müllkörper und Grundwasser Wasserdampf nach unten aus der mineralischen Dichtschicht abtransportiert wird (Abb. 1).

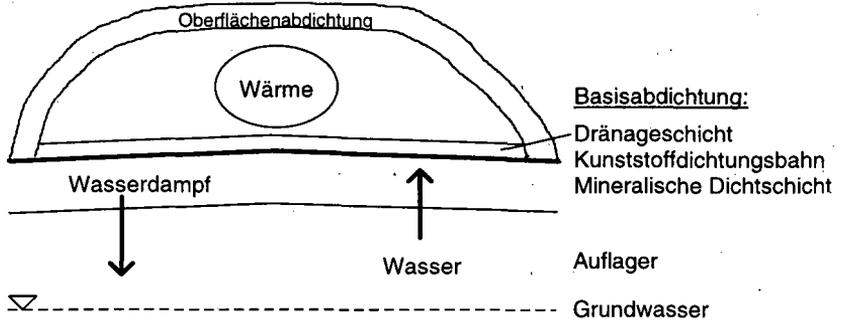


Abb. 1: Schematischer Schnitt durch Deponie und Deponieuntergrund

Diese abtransportierte Wassermenge kann wegen der wasserundurchlässigen Auflage nicht von oben nachgeliefert werden. Daher führt der nach unten gerichtete Dampftransport zu einer Austrocknung der mineralischen Dichtschicht, es sei denn, genügend Wasser kann von unten durch kapillaren Aufstieg angeliefert werden. Trocknen tonhaltige Materialien aus, so schrumpfen sie aufgrund des abnehmenden Matrixpotentials, d.h. aufgrund der zunehmenden Wasserspannung. So lange die Auflast groß genug ist verglichen mit dem Betrag des Matrixpotentials, schrumpft die Dichtschicht nur vertikal; wird das Matrixpotential zu klein, tritt auch eine horizontale Schrumpfung, d.h. eine Rißbildung, auf.

Ein genaue Vorhersage der Bedingungen für eine Rißbildung, der Rißweite und -dichte etc. ist beim jetzigen Stand des Wissens nicht möglich. Durch Anwendung von Terzaghis Theorie der Partialspannungen auf wasserungesättigte Materialien (Bishop und Blight, 1963) kann jedoch grob abgeschätzt werden, wie stark die Austrocknung höchstens sein darf, damit bei gegebener Auflast eine Rißbildung ausgeschlossen ist (Holzlöhner, 1992). In unzementierten Materialien kann die Zugfestigkeit vernachlässigt werden, wenn die Spannungskomponente, die durch das Porenwasser bedingt wird, explizit berücksichtigt wird, d.h. die totale Spannung in die Kornspannung (effektive Spannung) und die Spannung durch das Porenwasser aufgeteilt wird. Während die Spannung aufgrund des Porenwassers unter wassergesättigten Bedingungen positiv ist, wird sie bei ungesättigten Bedingungen negativ. Solange die totale horizontale Spannung größer Null ist, ist eine Rißbildung ausgeschlossen. Verliert das Material jedoch so viel Wasser, daß der Betrag der Spannung, die durch das Porenwasser ausgelöst wird, gleich der horizontalen Kornspannung wird, bildet sich ein Riß. Unter ödometrischen Bedingungen (behinderte Seitendehnung) steht die horizontale Kornspannung über den Ruhedruckbeiwert mit der vertikalen Kornspannung und damit mit der Auflast in Beziehung. Um auf der sicheren Seite zu sein, kann man einen Ruhedruckbeiwert von 0.33 verwenden sowie annehmen, daß die Wasserspannung auf die gesamte Kornoberfläche wirkt. Damit

läßt sich abschätzen, daß eine Rißbildung ausgeschlossen ist, solange die Auflast doppelt so groß ist wie die Wasserspannung, d.h. doppelt so groß wie der Betrag des Matrixpotentials in der Dichtschicht. Allerdings werden Ruhedruckbeiwerte gewöhnlich nur unter wassergesättigten Bedingungen bestimmt; in Zukunft sollten daher verstärkt ungesättigte Ruhedruckbeiwerte erhoben werden.

Die Rißgefährdung kann also beurteilt werden, wenn die Matrixpotentiale in der mineralischen Dichtschicht bekannt sind. Die Matrixpotentiale in der Dichtschicht und im Auflager (bis hinunter zum Grundwasserspiegel) können durch das von mir entwickelte Modell SUMMIT berechnet werden, das den gekoppelten Transport von Wasser, Wasserdampf und Wärme in wasserungesättigten porösen Medien simuliert. Dabei können die Materialeigenschaften, die Schichtdicken, die Temperaturen und der Grundwasserabstand variiert werden. Der Einfluß von Schrumpfung und Konsolidierung der mineralischen Dichtschicht auf die Matrixpotentiale wird jedoch nicht berücksichtigt, da derzeit keine geeigneten Meßdaten vorliegen.

Schwerpunkte dieses Beitrags sind die Modellformulierung und die Beurteilung der Glaubwürdigkeit der Modellergebnisse, die u.a. die Simulation anisothermer Laborversuche umfaßt. Über die Parametrisierung der bodenhydraulischen Eigenschaften (Döll und Stoffregen, 1995) sowie über das für typischen Deponiebedingungen berechnete Austrocknungsverhalten (Döll, 1996b) wurde bereits berichtet. Eine ausführliche Darstellung der obigen Punkte sowie eine Beschreibung der untersuchten Dichtschicht- und Untergrundmaterialien und ein Handbuch für die Nutzung von SUMMIT finden Sie in Döll (1996a).

## **2 Das Modell und seine Parameterfunktionen**

Der gekoppelte Transport von Wasser, Wasserdampf und Wärme in ungesättigten porösen Medien kann durch zwei partielle Differentialgleichungen beschrieben werden. Eine Gleichung beschreibt den Wärmetransport, die andere den Transport von Wasser und Wasserdampf. Voraussetzung für eine solche Formulierung ist, daß sich flüssiges und dampfförmiges Wasser im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, was für natürliche Flußraten zutrifft (Milly, 1982). Des weiteren wird angenommen, daß Änderungen mit Porenluftdruck vernachlässigbar sind. Einige Wissenschaftler haben den gekoppelten Feuchte- und Wärmetransport nach der Theorie der irreversiblen Thermodynamik (TIT) beschrieben (Taylor und Cary, 1964; Kay und Groenevelt, 1974), während andere einen mechanistischen Ansatz gewählt haben (Philip und de Vries, 1957; Luikov, 1975; Milly, 1984). Jury (1973) zeigte, daß beide Ansätze unter bestimmten Bedingungen äquivalent sind (z.B. muß beim mechanistischen Ansatz die abhängige Variable das Matrixpotential und nicht der Wassergehalt sein). Der TIT-Ansatz hat jedoch den Nachteil, daß seine Parameter, die lineare Beziehungen zwischen Flüssen und Kräften darstellen, nicht einzeln bestimmt werden können. Daher wurde hier der mechanistische Ansatz von Philip und de Vries (1957) gewählt, jedoch in seiner matrixpotentialbasierten Form (Milly, 1984).

Zur Beschreibung des anisothermen Feuchtetransports wird die Darcy-Gleichung des isothermen Transports von flüssigem Wasser um die Wasserdampfdiffusion erweitert. Dabei wird der Dampffluß als äquivalenter Volumenfluß von flüssigem Wasser ausgedrückt.

$$\begin{aligned}
 q &= q_l + q_v \\
 &= - K_u(\psi, T) \frac{\partial(\psi + z)}{\partial z} - \frac{D^*(\psi, T)}{\rho_l} \frac{\partial \rho_v(\psi, T)}{\partial z} \\
 &= - K_u(\psi, T) \frac{\partial \psi}{\partial z} - K_u(\psi, T) - D_{wv}(\psi, T) \frac{\partial \psi}{\partial z} - D_{Tv}(\psi, T) \frac{\partial T}{\partial z}
 \end{aligned} \quad (1)$$

mit  $q$  = Gesamtfluß (m/s),  $q_l$  = Fluß von flüssigem Wasser (m/s),  $q_v$  = Dampffluß (m/s),  $K_u$  = ungesättigte Wasserleitfähigkeit (m/s),  $\psi$  = Matrixpotential (m),  $T$  = Temperatur (°C),  $z$  = vertikale Koordinate (nach oben positiv) (m),  $D^*$  = Dampfdiffusionskoeffizient (m<sup>2</sup>/s),  $\rho_v$  = Wasserdampfdichte (kg/m<sup>3</sup>),  $D_{wv}$  = isothermer Dampfdiffusionskoeffizient (m/s) und  $D_{Tv}$  = anisothermer Dampfdiffusionskoeffizient.

Der Feuchtegehalt des Bodens  $\theta$  ist die Summe des volumetrischen Gehalts an flüssigem Wasser  $\theta$  und des Gehalts an Dampf, der als Äquivalentvolumen von flüssigem Wasser beschrieben wird. Nach dem Prinzip der Massenerhaltung ergibt sich dann die Feuchtegleichung:

$$\frac{\partial \theta(\psi, T)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( [K_u(\psi, T) + D_{wv}(\psi, T)] \frac{\partial \psi}{\partial z} + D_{Tv}(\psi, T) \frac{\partial T}{\partial z} + K_u(\psi, T) \right) \quad (2)$$

In Gleichung 2 wird der Transport von flüssigem Wasser aufgrund eines Temperaturgradienten implizit durch die Temperaturabhängigkeit der Wasserretentionsfunktion  $\theta(\psi, T)$  berücksichtigt; bei konstantem Wassergehalt bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Erhöhung des Matrixpotentials.

Die Wärmetransportgleichung beschreibt den Transport von Wärme aufgrund von Wärmeleitung sowie konvektivem Transport der Verdunstungswärme und der spezifischen Wärme von Wasser und Wasserdampf. Sie hat die gleiche Form wie die Feuchtetransportgleichung (2):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial Q(\psi, T)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \left[ L(T) \rho_l D_{wv}(\psi, T) + c_l \rho_l (T - T_0) (K_u(\psi, T) + D_{wv}(\psi, T)) \right] \frac{\partial \psi}{\partial z} \right\} \\
 &+ \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \left[ \lambda + c_l \rho_l (T - T_0) D_{Tv}(\psi, T) \right] \frac{\partial T}{\partial z} + c_l \rho_l (T - T_0) K_u(\psi, T) \right\}
 \end{aligned} \quad (3)$$

mit  $Q$  = volumetrischer Wärmegehalt (J/m<sup>3</sup>),  $L$  = Verdunstungswärme (J/kg),  $\rho_v$  = Dichte des flüssigen Wassers (kg/m<sup>3</sup>),  $c_l$  = spezifische Wärme von flüssigem Wasser (J/(kg °C)),  $T_0$  = Referenztemperatur (°C) und  $\lambda$  = effektive Wärmeleitfähigkeit (schließt den Transport der Verdunstungswärme aufgrund von Temperaturgradienten ein) (W/(m °C)).

Zur Lösung der Modellgleichungen müssen sechs bodenspezifische Parameter gegeben sein: Wasserretention, ungesättigte Wasserleitfähigkeit, isothermer Dampfdiffusionskoeffizient, anisothermer Dampfdiffusionskoeffizient, spezifischer Wärmegehalt und effektive Wärmeleitfähigkeit. Alle Parameter sind eine Funktion des Matrixpotentials und der Temperatur. Wasserretention und Wasserleitfähigkeit werden über sogenannte Van Genuchten-Mualem-Funktionen beschrieben (van Genuchten, 1980), die flexibel genug sind, um an Meßwerte einer Vielzahl von porösen Medien angepaßt zu werden. Die Parameter der Wasserretentions- und Wasserleitfähigkeitsfunktion bei Standardtemperatur müssen vom Nutzer/von der Nutzerin von SUMMIT vorgegeben werden. Die Temperaturabhängigkeit beider Parameterfunktionen wird anhand der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung und der Viskosität von Wasser berücksichtigt. Allerdings weisen Versuche darauf hin, daß die Temperaturabhängigkeit der Wasserretention dadurch beträchtlich unterschätzt werden kann (Döll, 1996). Dampfdiffusionskoeffizienten, spezifischer Wärmegehalt und Wärmeleitfähigkeit werden nach Philip und de Vries (1957) und de Vries (1963) intern durch SUMMIT berechnet. Besonders wichtig für die Modellierung ist der anisotherme Dampfdiffusionskoeffizient, der mit dem Luftporenvolumen und der Temperatur ansteigt. Nach Philip und de Vries (1957) wird der anisotherme Dampftransport in Böden gegenüber dem anderer Gase dadurch verstärkt, daß der Temperaturgradient in luftgefüllten Poren größer ist als der mittlere Gradient und daß Dampftransport nicht nur in den luftgefüllten Poren, sondern auch über "Wasserinseln" (Menisken) hinweg erfolgt. Die nach de Vries (1963) berechneten Dampfdiffusionskoeffizienten sind jedoch noch immer zu klein, um die meisten Laborversuche zum anisothermen Dampftransport erklären zu können. Allerdings sind die Versuchsergebnisse sehr widersprüchlich und lassen kaum Abhängigkeiten von Bodenart, Wassergehalt, Temperatur etc. erkennen (Döll, 1996). Anders als die Wasserretention und die ungesättigte Wasserleitfähigkeit kann der anisotherme Dampfdiffusionskoeffizient nicht unabhängig gemessen werden, zumindest nicht über den gesamten interessierenden Bereich, da immer gleichzeitig Dampf und Wasser transportiert werden. In SUMMIT wird daher der anisotherme Dampfdiffusionskoeffizient nach de Vries (1963) berechnet und dann mit einem Verstärkungsfaktor  $F_v$  multipliziert, der vom Nutzer/von der Nutzerin vorgegeben wird:

$$D_{Tv} = \xi(\theta_l) f(\theta_l) \frac{D_{atm}}{\rho_l} \frac{\partial \rho_v}{\partial T} \Big|_w F_v \quad (4)$$

mit  $\xi(\theta) =$  Verstärkungsfaktor nach Philip und de Vries,  $f(\theta) =$  Porosität für Dampfdiffusion,  $D_{atm} =$  Dampfdiffusionskoeffizient in Luft ( $m^2/s$ ).

Die numerische Lösung der Gleichungen (2) und (3) erfolgt über ein implizites Finite-Differenzen-Verfahren, wobei die Kopplung der Gleichungen durch einfache Iteration in jedem Zeitschritt geschieht. Der unbekannte Feuchte- bzw. Wärmegehalt jedes neuen Zeitschritts wird durch eine Taylor-Expansion erster Ordnung angenähert; diese Approximation ist anders als die Approximation über die Wasser- bzw. Wärmekapazität massenerhaltend (Celia et al., 1990).

### 3 Glaubwürdigkeit der Modellergebnisse

Um die Glaubwürdigkeit der mit SUMMIT berechneten Ergebnisse beurteilen zu können, wurden folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

- der numerische Code wurde durch Vergleich mit analytischen Lösungen und mit Ergebnissen, die mit einer anderen numerischen Methode erzielt wurden, verifiziert
- die Sensitivität der berechneten Matrixpotentiale auf verschiedene Parameter wurde analysiert und
- anisotherme Labor- und Geländeversuche wurden simuliert.

Unter Randbedingungen, wie sie bei der Austrocknung einer Basisabdichtung auftreten, ist die Sensitivität der Matrixpotentiale gegenüber dem anisothermen Dampfdiffusionskoeffizienten (d.h. seinem Verstärkungsfaktor  $F_v$ ) und gegenüber der ungesättigten Wasserleitfähigkeit am höchsten. Der stationäre Endzustand der Austrocknung, ist gleichermaßen sensitiv auf beide Parameter, d.h. eine Verdoppelung des  $F_v$ -Werts erhöht die Matrixpotentiale ebenso stark wie eine Halbierung der Wasserleitfähigkeit. Vor Erreichen des stationären Zustands jedoch, der bei starker Austrocknung erst nach 50 oder mehr Jahren erreicht wird, hat eine Verdoppelung des  $F_v$ -Werts einen weit höheren Einfluß als eine Halbierung der ungesättigten Wasserleitfähigkeit, da der Abtransport von Wasser nach unten durch den erhöhten  $F_v$ -Wert beschleunigt wird. Die Sensitivität gegenüber der Temperaturabhängigkeit von Wasserretention und Wasserleitfähigkeit ist gering.

Fünf anisotherme Versuche (vier Laborversuche und ein Geländeversuch), die auf unterschiedliche Parameter sensitiv waren, wurden mit SUMMIT simuliert. Der Versuch von Stoffregen (pers. Kommunikation) zeigt, daß die Wärmeausbreitung in einem recht trockenem Sand gut von SUMMIT nachvollzogen werden kann, d.h. die Methode zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von de Vries (1963) geeignet ist. Isotherme und anisotherme Infiltrationsversuche von Bach (1992) wurden nachgerechnet, um herauszufinden, ob die Temperaturabhängigkeiten der Wasserretention und der Wasserleitfähigkeit durch die Temperaturabhängigkeiten von Oberflächenspannung bzw. Viskosität erklärbar sind. Bei diesen Versuchen hatte der anisotherme Dampfdiffusionskoeffizient keinen Einfluß, da die Wasserleitfähigkeiten hoch waren. Die Berechnungen mit SUMMIT deuten an, daß die Temperaturabhängigkeiten stärker sind als erklärbar; allerdings wird die Aussagekraft der Versuche durch die Heterogenität des Säulenmaterials und die Fehler bei der Wassergehaltsmessung sowie durch die starke Korrelation der Temperaturabhängigkeiten von Wasserretention und Wasserleitfähigkeit geschwächt.

Die drei anderen Versuche waren gegenüber dem anisothermen Dampfdiffusionskoeffizienten sensitiv. Die Austrocknung einer 25 cm hohen Lösssäule, die oben auf 33.5°C und unten auf 16°C gehalten wurde, wurde von Stoffregen (pers. Kommunikation) gemessen. Sie kann gut mit SUMMIT nachvollzogen werden, wenn ein Verstärkungsfaktor  $F_v$  von 1.2-1.4, also ungefähr 1, verwendet wird. Der Laborversuch von Holzlhöner (1990) ebenso wie der Geländeversuch von

Gottheil und Brauns (1995) sollten die Verhältnisse in und unter Kombinationsdichtungen widerspiegeln. Holzlöhner füllte drei Plastikröhren mit 60 cm Grobsand und 18 cm Ton, wobei der Ton mit zwei unterschiedlichen Sättigungsgraden eingebaut wurde. Die Temperatur an der Oberkante der Säule betrug 30°C, an der Unterkante 15°C. Oben war die Säule geschlossen, unten war ein freier Wasserspiegel. Die bei Versuchsende gravimetrisch gemessenen Wassergehaltsabnahmen sind sensitiv auf die anisothermen Dampfdiffusionskoeffizienten im Grobsand und können in allen drei Säulen mit einem Verstärkungsfaktor des anisothermen Dampftransport  $F_v$  von 3.3 nachgerechnet werden. Damit wäre die anisotherme Dampfdiffusion im Grobsand etwa so groß wie Dampfdiffusion in freier Luft. Allerdings ist nicht auszuschließen, daß im Bereich des Tons, der von der Wand "weggeschrumpft" war, Wasserdampf an der Behälterwand kondensiert ist und dadurch vertikale Abtransport von Wasser aus dem Ton durch den Grobsand (und damit  $F_v$ ) überschätzt wird.

Im Geländeversuch von Gottheil und Brauns (1995) wurde die anisotherme Austrocknung einer 0.9 m mächtigen Dichtschicht beobachtet, die entweder direkt von Löß unterlagert wurde oder von einer dazwischen eingebauten 30 cm mächtigen, kiesigen Dränageschicht. Dabei wurde in einem Meßfeld der Größe 18 m mal 12 m die mineralische Dichtschicht mit einer Kunststoffdichtungsbahn oben und seitlich (bis 2 m tief in den Löß hinein) isoliert und von oben während 616 Tagen auf ca. 40°C geheizt. In Dichtschicht und Auflager wurden Wassergehalte, Matrixpotentiale, Temperaturen und Gasdrücke gemessen. Die Matrixpotentiale im obersten Bereich des Löß-Auflagers oszillierten saisonabhängig zwischen -3 m und -2 m. Nach SUMMIT-Berechnungen kommt es mit Dränageschicht zu einer weitaus stärkeren Austrocknung als ohne. Dies entspricht der Realität; während ohne Dränageschicht der Wassergehaltsverlust unter 0.01 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> blieb, fiel der Wassergehalt in der Dichtschicht über der Dränageschicht innerhalb von 616 Tagen von 0.35 auf 0.24 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (Abb. 2). Allerdings muß zur Simulation der Austrocknung der mineralischen Dichtschicht über der Dränageschicht ein Verstärkungsfaktor von 4.5 angesetzt werden; mit einem Verstärkungsfaktor von 1 errechnet sich ein mittlerer Wasserverlust von nur 0.02 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

Der berechnete, überraschend hohe anisotherme Dampfdiffusionskoeffizient kann nicht durch Versuchsfehler oder eine offensichtlich unzulängliche Modellierung des Versuchs erklärt werden. Sowohl die Dichtschicht als auch die Kiesdränage waren seitlich isoliert. Luftströmungen oder Oberflächenfilmdiffusion können nicht zu den aufgetretenen hohen Wasserverlusten führen. Der tatsächlich über die Dränageschicht gemessene Temperaturgradient ist sogar kleiner als der vom Modell berechnete; wird der gemessene Temperaturgradient für die Berechnung verwendet, wird sogar ein  $F_v$ -Wert von 13 statt von 4.5 nötig, um die gemessenen Wasserverluste nachvollziehen zu können. Die ungesättigte hydraulische Leitfähigkeit des Kieses ist bei den vorliegenden Matrixpotentialen und Wassergehalten nahe null, so daß auch eine ungenaue Zuweisung (Überschätzung) der Wasserleitfähigkeit als Grund für einen hohen berechneten Dampfdiffusionskoeffizienten ausscheidet.

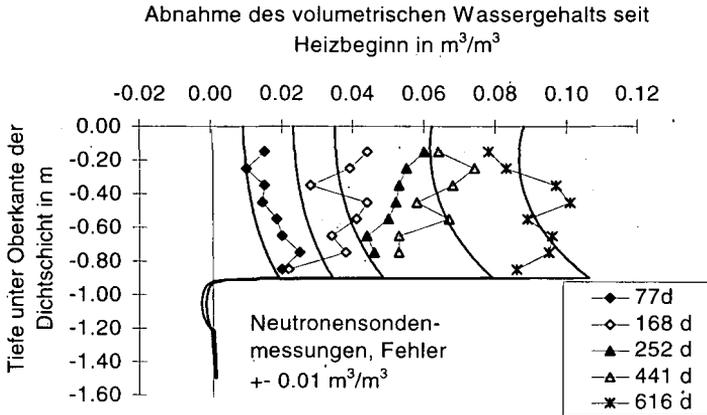


Abb. 2: Geländeversuch Karlsruhe (Gottheil und Brauns, 1995): Gemessene (mit Symbolen) und berechnete (ohne Symbole) Austrocknung der Dichtschicht über der kiesigen Dränageschicht.

Die hier im Hinblick auf den anisothermen Dampfdiffusionskoeffizienten ausgewerteten Versuche passen insofern zu den in der Literatur beschriebenen, als daß für manche Böden bzw. Versuchsbedingungen der Ansatz von Philip und de Vries zur Berechnung des anisothermen Dampfdiffusionskoeffizienten geeignet ist, während er für andere Böden bzw. Versuchsbedingungen zu einer starken Unterschätzung der Dampfdiffusion führt. Auch in der Literatur liegen die zur Simulation der Versuche notwendigen Verstärkungsfaktoren  $F_v$  zwischen 1 und ca. 5.

Schließlich wird die Glaubwürdigkeit der berechneten Matrixpotentiale dadurch geschwächt, daß der Einfluß von Schrumpfung und Konsolidierung auf die Matrixpotentiale in der — allerdings bereits bei Einbau hochverdichteten — Dichtschicht nicht berücksichtigt werden kann. Falls die Dichtschicht konsolidiert und schrumpft, dann

- könnten die Matrixpotentiale unterschätzt werden, weil die tatsächliche Luftporosität und damit die Dampfdiffusion geringer ist als berechnet
- könnten die Matrixpotentiale unterschätzt werden, weil sie während durch die Auflast erhöht vorübergehend werden
- könnten die Matrixpotentiale in der konsolidierten Dichtschicht überschätzt werden, weil die Wasserkapazität mit steigender Dichte abnimmt

Mangels experimenteller Daten ist jedoch eine Quantifizierung dieser Effekte nicht möglich.

#### 4 Schlußfolgerungen

Das numerische Modell SUMMIT kann eingesetzt werden, um im Sinne einer konservativen Risikoabschätzung festzustellen, ob unter den gegebenen Deponiebedingungen eine kritische Austrocknung der mineralischen Dichtschicht der Kombinationsdichtung ausgeschlossen ist. Des Weiteren kann mit SUMMIT der Einfluß von Materialeigenschaften und Randbedingungen auf die Austrocknung der Dichtschicht bestimmt werden. Ein quantitativ genaue Prognose der Austrocknung ist hingegen nicht möglich; dies liegt vor allem an der Unsicherheit bei der Berechnung des anisothermen Dampfdiffusionskoeffizienten und bei der Messung der ungesättigten Wasserleitfähigkeit sowie am Nichtberücksichtigen von Schrumpfen und Quellen.

Simulationen der Austrocknung unter typischen Deponiebedingungen (mit gemessenen Parameterfunktionen unterschiedlicher Dichtschicht- und Auflagermaterialien) haben folgendes gezeigt: Auch wenn eine Deponie gemäß TA Abfall bzw. TA Siedlungsabfall gebaut wird, kann die mineralische Dichtschicht unterhalb einer wasserundurchlässigen Auflage unter ungünstigen Umständen so stark austrocknen, daß eine Rißbildung nicht ausgeschlossen ist. Während der Planung für eine Deponie mit solch einer Basisdichtung sollte die Austrocknungs- und Rißgefährdung der Dichtung deponiespezifisch durch numerische Simulation mit SUMMIT oder einem ähnlichen Modell beurteilt werden. Generelle, z.B. materialspezifische Vorgaben sind aufgrund der Komplexität der Prozesse und der Nichtlinearität der Parameterfunktionen zumindest beim heutigen Stand des Wissens nicht möglich.

Die **deponiespezifische Risikoabschätzung** sollte folgende Schritte umfassen:

1. Messung der Wasserretention und der ungesättigten Wasserleitfähigkeit des Dichtschichtmaterials und aller Auflagermaterialien oberhalb des Grundwasserspiegels
2. Deponiespezifische Berechnungen des gekoppelten Transports von Wasser, Wasserdampf und Wärme unter Verwendung der gemessenen bodenhydraulischen Parameterfunktionen, eines hohen Verstärkungsfaktors des anisothermen Dampftransports ( $> 3$ ) und einer Porosität, die  $0.05 \text{ m}^3/\text{m}^3$  größer ist als der Sättigungswassergehalt
3. Vergleich der berechneten Matrixpotentiale mit Werten, bei denen unter der geplanten Auflast eine Rißbildung ausgeschlossen ist

Es existieren bereits heute Deponien, insbesondere Deponieerweiterungen, die an ihrer Basis durch eine Kombinationsdichtung gesichert sind. Für diese sollte die Austrocknungs- und Rißgefährdung nach dem obigen Verfahren nachträglich abgeschätzt werden.

**Danksagung:** Ich bedanke mich bei Herrn Stoffregen und Herrn Facklam-Moniak vom Fachgebiet Bodenkunde der TU Berlin für die Bestimmung von Wasserretention und ungesättigter Wasserleitfähigkeit sowie bei Herrn Stoffregen, Herrn Dr. Holzlöhner von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung und bei Herrn Gottheil und Herrn Prof. Dr. Brauns von der Universität Karlsruhe für die großzügige Überlassung von Meßdaten.

## Literatur

- Bach, L.B. (1992). Soil water movement in response to temperature gradients: Experimental measurements and model evaluation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56(1), 37-46.
- Bishop, A.W., und Blight, G.E. (1963). Some aspects of effective stress in saturated and partly saturated soils. *Géotechnique*, 13, 177-195.
- Celia, M.A., Bouloutas, E.T., and Zarba, R.L. (1990). A general mass-conservative numerical solution for the unsaturated flow equation. *Water Resour. Res.*, 26(7), 1483-1496.
- de Vries, D.A. (1963). Thermal properties of soils. W.R van Wijk, (ed): *Physics of Plant Environment.*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 210-235.
- Döll, P. (1996a): Modeling of moisture movement under the influence of temperature gradients: Desiccation of mineral liners below landfills. Dissertation TU Berlin, Schriftenreihe Bodenökologie und Boden genesis der Fachgebiete Bodenkunde und Regionale Bodenkunde der TU Berlin, 20, 232 S.
- Döll, P. (1996b): Modellierung der Austrocknung von Deponiebasisabdichtungen unter dem Einfluß von Temperaturgradienten: Fallbeispiele. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 79, 63-66.
- Döll, P., und Stoffregen, H. (1995): Modellierung der Austrocknung von Deponiebasisabdichtungen bei Temperaturgradienten: Parametrisierung der bodenhydraulischen Eigenschaften verdichteter Substrate. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 76, 91-94.
- Gottheil, K.-M., und Brauns, J. (1995). Thermische Einflüsse auf die Dichtwirkung von Kombinationsdichtungen - Messungen an einem Testfeld - 3. Arbeitstagung des BMBF-Verbundforschungsvorhaben Weiterentwicklung von Deponieabdichtungssystemen, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, 175-184.
- Holzlöhner, U. (1990). Langzeitverhalten von mineralischen Abdichtungsschichten in Deponieabdichtungen hinsichtlich Austrocknung und Rißbildung. Bericht 10203412 Teil III, Bundesanstalt f. Materialforschung und -prüfung, Berlin.
- Holzlöhner, U. (1992). Austrocknung und Rißbildung in mineralischen Schichten der Deponiebasisabdichtung. *Wasser und Boden*, No. 5, 289-293.
- Jury, W.A. (1973). "Simultaneous transport of heat and moisture through a medium sand." Ph.D. thesis, University of Wisconsin, USA.
- Kay, B.D., and Groenevelt, P.H. (1974). On the interaction of water and heat transport in frozen and unfrozen soils: I. Basic theory; the vapor phase. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38(3), 395-400.
- Luikov, A.V. (1975). Systems of differential equations of heat and mass transfer in capillary-porous bodies (review). *Int. J. Heat Mass Transfer*, 18(3), 1-14.
- Milly, P.C.D. (1984). A simulation analysis of thermal effects on evaporation from soil. *Water Resour. Res.*, 20(8), 1087-1098.
- Philip, J.R., und de Vries, D.A. (1957). Moisture movement in porous materials under temperature gradients. *AGU Transactions*, 38(2), 222-232.
- Taylor, S.A., and Cary, J.W. (1964). Linear equations for the simultaneous flow of matter and energy in a continuous soil system. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28(2), 167-172.
- TA Abfall (1991). Gesamtfassung der zweiten allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall). Teil I: Technische Anleitung zur Lagerung, chemisch/physikalischen, biologischen Behandlung, Verbrennung und Ablagerung von besonders überwachtungsbedürftigen Abfällen in der ab 1. April 1991 geltenden Fassung. *Bundesanzeiger 99a*.
- TA Siedlungsabfall (1993). Dritte allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall). Technische Anleitung zur Vermeidung, Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen. *Bundesanzeiger 99a*.
- van Genuchten, M. Th. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44(5), 892-898.

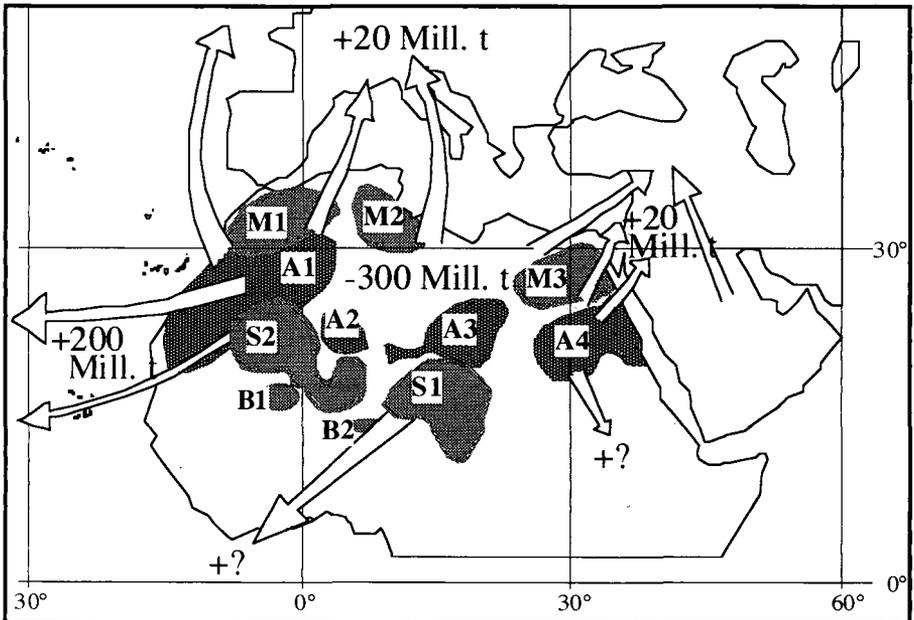
## Staubdeposition auf Böden Westafrikas - Eine Zusammenfassung

von

HERRMANN, L.

### Fragestellungen

Staubtransporte sind ein normales Phänomen in der Umgebung arider Gebiete. Die Sahara wird weltweit mit ca. 50 % an der Gesamtproduktion boden-/sedimentbürtiger Stäube als der weltweit größte Emittent angesehen (Abb. 1).



**Abb. 1:** Identifizierte Staubliefergebiete, Trajektorien der Staubtransporte und geschätzte Transportraten aus der Sahara (nach Yaalon und Ganor 1973, Jaenicke und Schütz 1978, Schütz 1980, Ganor und Mamane 1982, Bucher und Lucas 1984 (B1-2), D'Almeida 1986 (A1-4), Bergametti 1992 (S1-2 und M1-3) und Fode et al. 1994)

Während die klimatischen Auswirkungen der Staubfracht in der Atmosphäre aufgrund ihres möglichen Einflusses auf die Strahlungsbilanz aktuell in der wissenschaftlichen Diskussion sind, werden die ökologischen Auswirkungen der Staubdeposition in den betroffenen Gebieten kaum betrachtet.

Während die Sahara eine negative Sedimentbilanz aufweist, stellt die Deposition saharischer Stäube in den angrenzenden feuchteren Gebieten - so auch im sub-saharischen Westafrika - einen Nettoeintrag dar. Eine Beobachtung, die die ökologische Bedeutung der Staubdeposition unterstreichen könnte, ist daß sich die aus ähnlich armen Ausgangsgesteinen des Continental Terminal (Tertiär) entwickelten Böden im Sahel und an der Atlantikküste West-Afrikas in ihrer Trophie unterscheiden. Während im Sahel (wüstennah) Phosphor in den Böden das Hauptmangelement für die pflanzliche Produktion darstellt und Kaliummangel von untergeordneter Bedeutung ist (Bationo und Mokwunye 1991), wirkt Kaliummangel an den wüstenfernen Standorten (z.B. Süd-Bénin, Togo) begrenzend. Diese Tatsache wäre durch Staubdeposition unter der Annahme erklärbar, daß sie mit der Entfernung von den Liefergebieten (Sahara) abnimmt und Kalium, z.B. aufgrund von Illit- und Feldspatanteilen, ein bedeutsamer Bestandteil der Stäube ist.

Aus diesen Beobachtungen und Hypothesen leiten sich folgende Fragestellungen ab: 1. Wie hoch ist die regionale Staubdeposition und wie sind die Stäube zusammengesetzt? 1. Wo liegen die Liefergebiete für die äolisch transportierten Stäube und wo verläuft die Grenze zwischen Liefer- und Depositionsgebieten? 3. Welche ökologische Bedeutung hat die Staubdeposition?

### Naturraum und methodische Ansätze

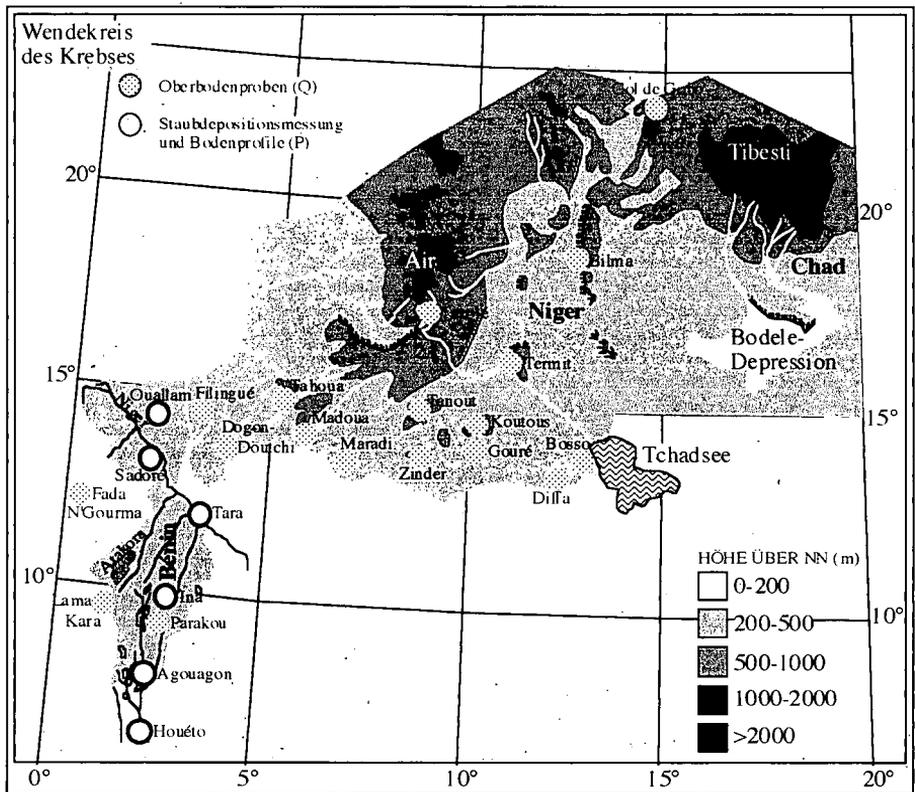


Abb. 2: Geographische Lage der Probenahmestandorte

Das Klima in Westafrika ist geprägt durch die Oszillation der 'Innertropischen Konvergenzzone' (ITCZ), die dem Zenith der Sonne folgt. Die ITCZ stellt die Kontaktzone zwischen den trockenwarmen kontinentalen und den kühlfeuchten maritimen Luftmassen dar. Aufgrund der Oszillation sind die küstennahen Standorte Westafrikas durch eine bimodale, die kontinentalen durch eine uni-

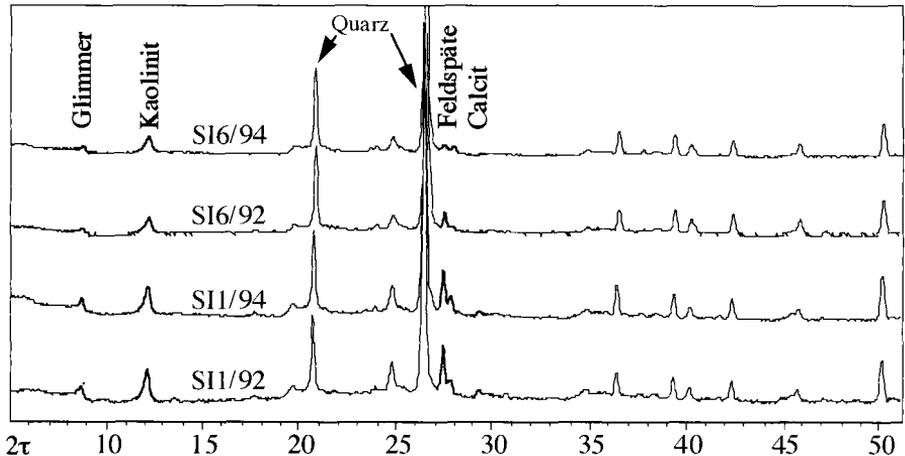
modale Regenverteilung gekennzeichnet. Der Niederschlag weist einen Gradienten mit bis zu 1300 mm pro Jahr an der Küste des Golfes von Guinea und bis unter 150 mm pro Jahr in den saharischen Gebieten auf. Staubtransporte treten sowohl während der Trockenzeit (im Sahel von Oktober bis Mai) mit dem lokalen Nordost-Passat 'Harmattan' als auch mit konvektiven Stürmen zu Beginn der Regenzeit (im Sahel von Juni bis Juli) auf.

Zur Bestimmung der Staubdeposition und der Staubeigenschaften wurden auf einem Nord-Süd Transekt monatlich (1992-94) an sechs Standorten in SW-Niger und Benin (Abb. 2) einfache Fallen aus Polyethylen (540\*340\*220 mm, open bucket Typ, 2 und 4 m Meßhöhe) eingesetzt (Herrmann 1996), die auch die Bestimmung der nassen Deposition erlaubten. Trotz der baulichen Einfachheit scheinen mit den Fallen in der Größenordnung richtige Ergebnisse erzielt zu werden. Mit anderen Methoden wurden an Standorten ähnlichen Breitengrades in Westafrika ähnliche Depositionsraten gemessen (Orange & Gac 1990, Measures & Brown 1996).

Zur Bestimmung der Staublieferegebiete wurde ein mineralogisch/geochemischer Ansatz gewählt. Er beruht auf dem Vergleich der Stäube mit den gleichen Korngrößenfraktionen von Oberbodenproben aus der Region (Abb. 2). Da in den trockenzeitlichen Harmattanstäuben keine Partikel  $>63 \mu\text{m}$  detektiert wurden, wurden Stäube als boden-/sedimentbürtige feste Partikel  $<63 \mu\text{m}$ , die sich in Suspension mit Luft befinden/befanden definiert. Analog wird die Fraktion  $<63 \mu\text{m}$  der Oberbodenproben als potentielle Stauffraktion der Böden definiert.

### Staubeigenschaften

Im interannuellen Vergleich zeigen die Stäube eine hohe Kontinuität, dargestellt an der Mineralzusammensetzung (Abb. 3). Sie sind dominiert von Quarz. Assoziiert treten regelmäßig Feldspäte, Kaolinit und Glimmer/Illit auf. Bei der intraannuellen Betrachtung fällt eine Saisonalität der Eigenschaften auf. Die trockenzeitlichen Stäube beinhalten höhere Anteile an leichter verwitterbaren Mineralen (Feldspäte, Glimmer). Nur in der Trockenzeit konnten Calcitanteile detektiert werden. Die Saisonalität spiegelt sich auch in den chemischen Eigenschaften wider, hier exemplarisch dargestellt durch die elektrische Leitfähigkeit als Maß für die wasserlöslichen Anteile der Proben (Abb. 4).



**Abb. 3:** Zeitliche Kontinuität der Mineralzusammensetzung von Staubproben des Standortes Ouallam, Niger (Pulverpräparate, RBA, normalisiert auf Quarz,  $4,27 \text{ \AA}$ )

Auf dem NS-Transekt unterscheidet sich die prinzipielle Mineralzusammensetzung nicht, aber es treten Gradienten auf, mit in der Tendenz höheren Anteilen an Feldspäten, Calcit, Glimmer und auch organischer Substanz an den südlichen Standorten. Dies wirkt sich auf die Gesamtelementkonzentrationen in den Proben aus. Augenfällig nehmen Ca und C zu den küstennahen Standorten zu; erklärlich aus den erhöhten Calcitanteilen. Ein Teil der höheren C- und P-Konzentrationen geht auf höhere Anteile an organischen Bestandteilen, wie Pollen etc., aufgrund höherer Vegetationsdichte, aber auch durch Buschfeuer generierte Aschen zurück. Folglich nimmt die Konzentration der 'silikatischen Elemente' Si und Al ab (Tabelle 1).

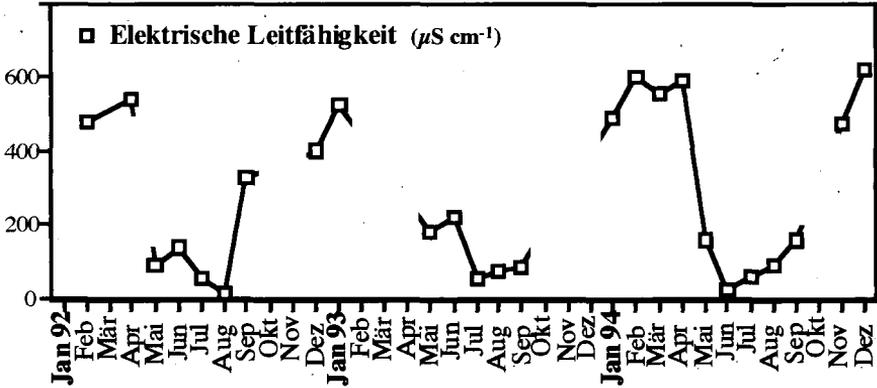


Abb. 4: Elektrische Leitfähigkeit der Staubproben vom Standort Ouallam Niger (1992-1994)

Tabelle 1: Elementkonzentrationsgradienten in Stäuben von drei Standorten in Niger und Benin

|          | Ca<br>% | C<br>% | P<br>mg kg <sup>-1</sup> | Si<br>% | Al<br>% |
|----------|---------|--------|--------------------------|---------|---------|
| Ouallam  | 0.6     | 1.9    | 557                      | 31.5    | 9.0     |
|          | 0.6     | 0.9    | 101                      | 1.5     | 1.3     |
|          | 35      | 26     | 35                       | 35      | 35      |
| Tara     | 1.1     | 3.0    | 734                      | 31.7    | 7.0     |
|          | 0.9     | 1.3    | 189                      | 1.2     | 0.9     |
|          | 24      | 21     | 24                       | 24      | 24      |
| Agouagon | 2.5     | 8.4    | 2362                     | 27.6    | 6.5     |
|          | 1.8     | 5.6    | 1548                     | 1.1     | 1.6     |
|          | 11      | 12     | 11                       | 11      | 11      |

nach Depositionsrate gewogener Mittelwert; Standardabweichung; Beobachtungen

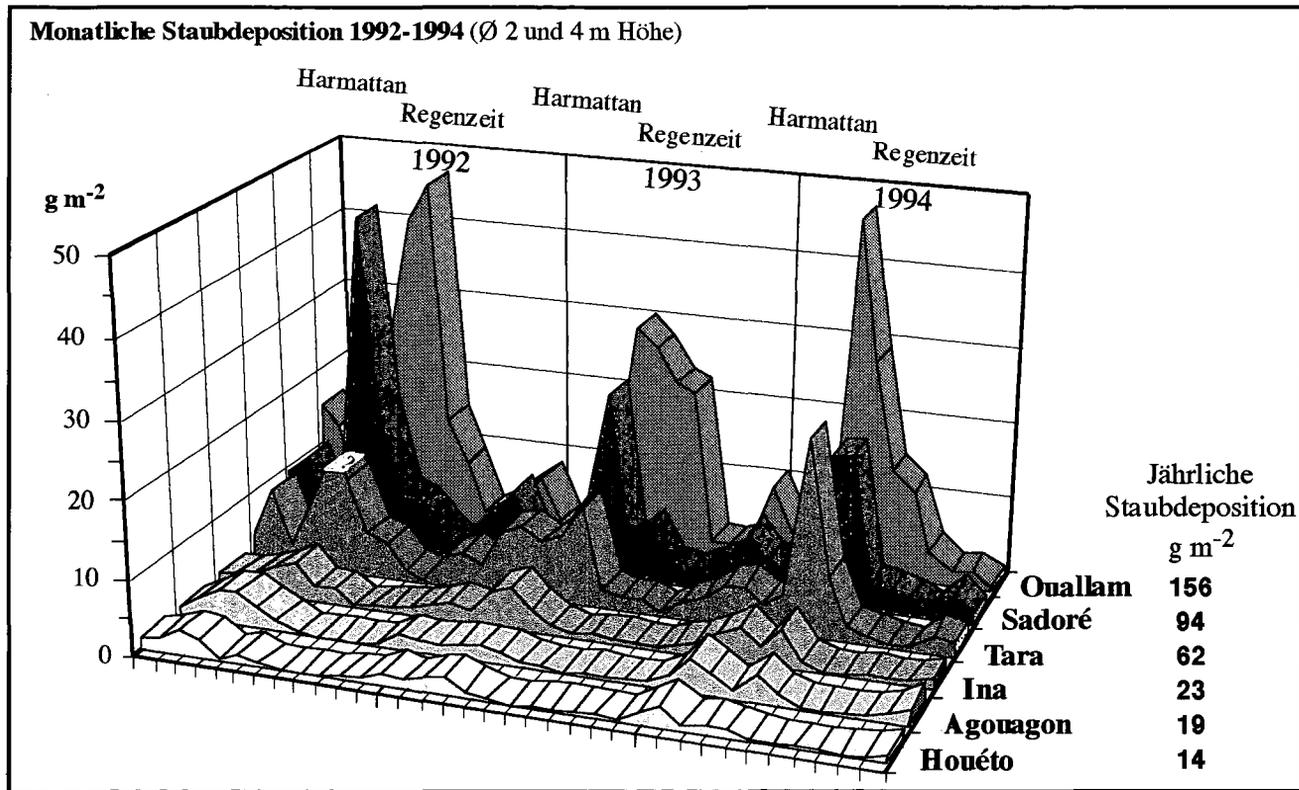
### Staubdeposition

Auch die Staubdepositionsraten weisen eine ausgeprägte Saisonalität auf. Im Jahresgang ist die Verteilung bimodal mit einem Maximum in der Trockenzeit und einem ausgeprägteren zu Beginn der Regenzeit. Während am nördlichsten Standort Ouallam die durchschnittliche Deposition  $156 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  ( $\bar{\varnothing}$  1992-94) ausmacht, sinkt sie auf zirka ein Zehntel am südlichsten Houeto (Abb.5).

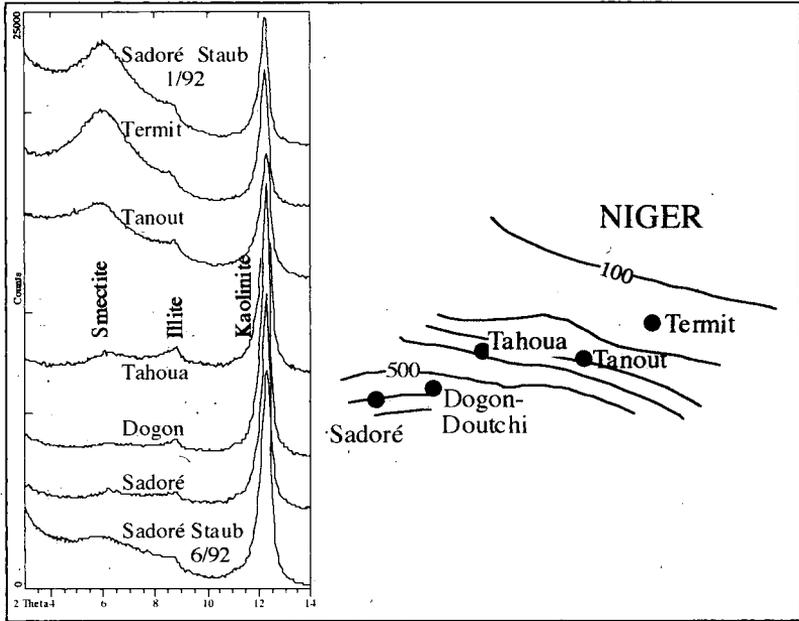
Während des Harmattan fällt der Staub als trockene Deposition, hauptsächlich aufgrund der Gravitation. In der Regenzeit ist Wash-out der bestimmende Depositionsmechanismus.

### Liefergebiete

Der Vergleich der Staubeigenschaften mit denen der potentiellen Staubfraktionen der regionalen Oberböden läßt wesentliche Schlüsse auf die Liefergebiete zu. Die mineralogische und geochemische Identität der Harmattan-Staubproben aus dem SW-Niger mit der potentiellen Staubfraktion einer Probe eines äolischen Sedimentes geringer Ausdehnung von der Hochfläche des Termit-Massives (Abb 6, Tabelle 2) weist auf die Bodele-Depression in Tchad als Hauptliefergebiet der trockenzeitlichen Stäube. Die Bodele-Depression repräsentiert den tiefsten Punkt im Tschadsee-Becken und ist gefüllt mit ausgedehnten limnischen Sedimenten, die ausreichen, jährlich Millionen Tonnen Staubpartikel für den Langstreckentransport bereitzustellen. Diese Annahme wurde mittlerweile durch Fernerkundungsdaten von Fode et al. (1994) bestätigt.



**Abb. 5: Monatliche und jährliche Staubdepositionsraten an den sechs Meßstandorten (Ø 1992/94, 2 und 4 m Höhe)**



**Abb. 6:** Tonmineralzusammensetzung von Stäuben und Oberbodenproben in Niger (Texturpräparate, Mg-belegt)

**Tabelle. 2:** Vergleich der Gesamtelementgehalte (RFA) von Stäuben und der potentiellen Staubfraktion von Oberböden in Niger

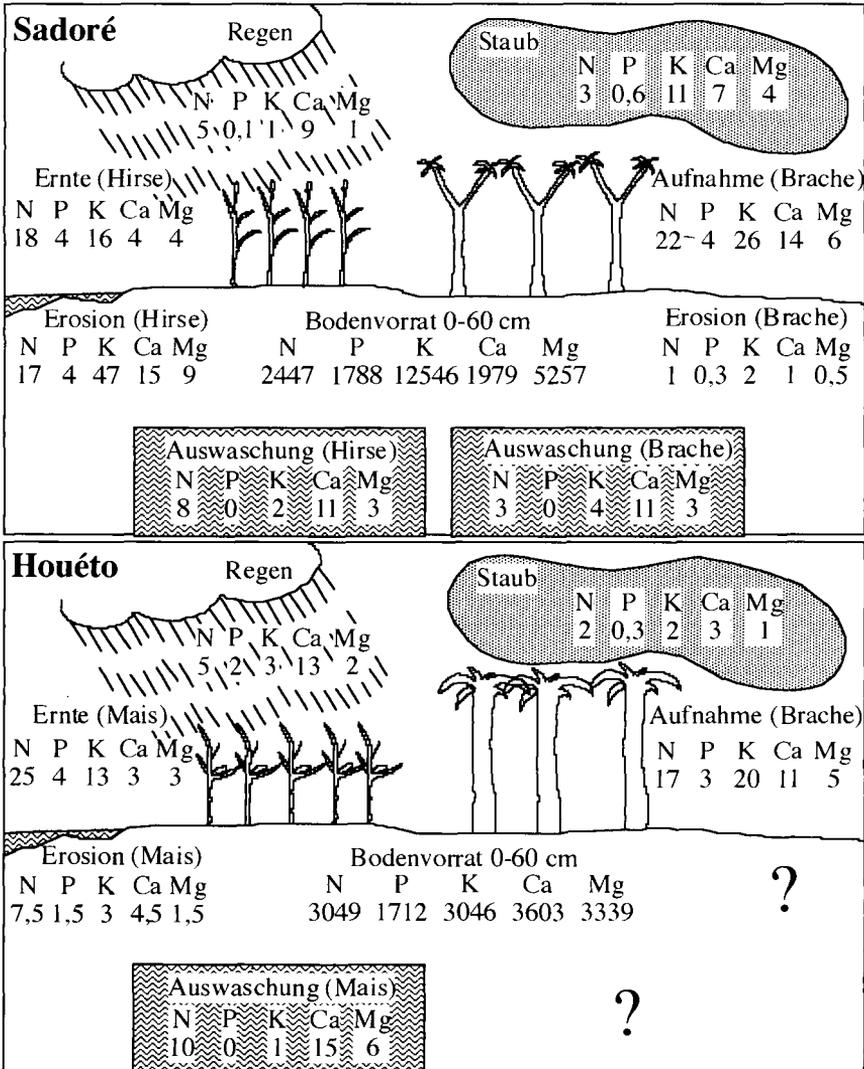
|                       |              | Na              | K   | Ca  | Mg  | Si   | Al   | Fe  |
|-----------------------|--------------|-----------------|-----|-----|-----|------|------|-----|
|                       |              | -----<br>%----- |     |     |     |      |      |     |
| Harmattan Staub       | Ouallam 1/92 | 0,4             | 1,7 | 1,6 | 0,7 | 29,1 | 8,8  | 4,6 |
| Termit Massiv         |              | 0,3             | 1,7 | 1,4 | 1,0 | 29,1 | 7,9  | 4,5 |
| Koutous               |              | 0,1             | 1,2 | 0,3 | 0,3 | 27,8 | 9,8  | 5,9 |
| regenzeitlicher Staub | Sadore 6/92  | 0,1             | 1,0 | 0,4 | 0,3 | 31,0 | 7,4  | 3,8 |
| Oberboden Sadore      | 0-3 cm       | 0,1             | 1,1 | 0,3 | 0,3 | 31,0 | 7,2  | 3,9 |
| Unterboden Sadore     | 29-37 cm     | 0,0             | 0,7 | 0,1 | 0,3 | 28,7 | 11,4 | 5,0 |

Die regenzeitlichen Stäube sind den potentiellen Staubfraktionen der lokalen sahelischen Böden ähnlich (Abb. 6, Tabelle 2). Aus diesen Beobachtungen lassen sich folgende Vorstellungen ableiten: Während spezifischer meteorologischer Ereignisse im Bereich der Bodele-Depression gelangen große Mengen an Staubpartikeln in die Atmosphäre und werden anschließend mit dem lokalen Nordost-Passat Harmattan in südwestliche Richtung transportiert. Während des Transportes werden die Stäube hauptsächlich aufgrund der Gravitation trocken deponiert. Liefergebietsnah werden eher die größeren, liefergebietsfern eher die feineren Partikel deponiert. Südlich der 200 mm Niederschlagsisohyete stellt die Harmattanstaubdeposition einen Nettoeintrag dar. Nördlich dieser Grenze überwiegt die Resuspension.

Die auf den sahelischen Böden deponierten Harmattan-Stäube werden in die Oberböden inkorporiert und unterliegen aufgrund der höheren Niederschläge der Verwitterung, wie die Abnahme der

Smektitpeaks in den Texturpräparaten entlang des Depositions- und Niederschlagsgradienten (Abb. 6) zeigt. Diese verwitterten Stäube werden von den konvektiven Stürmen der Regenzeit wieder aufgenommen und nach kurzem Transport durch die nachfolgenden Niederschläge wieder deponiert. Der Effekt ist eine regionale Homogenisierung der potentiellen Stauffraktion der Oberböden und eine Umverteilung dieser Fraktion von vegetationsfreien (z.B. Ackerflächen) auf vegetationsbedeckte (z.B. Brache-) Flächen.

### Ökologische Bedeutung



**Abb. 7:** Ausgewählte Komponenten der Nährstoffbilanzen ( $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ ) an den Standorten Sadoré, Niger und Houéto, Benin (nach Pieri 1985, Roose 1993, v.d. Pol 1992, v.d. Pol et al. 1993, Kühne 1993 und eigenen Daten)

Um die ökologische Bedeutung der Staubdeposition für die Standorte im sub-saharischen Afrika bewerten zu können, reicht es nicht aus, die Nährstoffdeposition mit den (festen) Staubpartikeln allein zu betrachten. Da während der Regenzeit der größte Anteil der Stäube mit dem Regen (Wash-out) deponiert wird, kommt es zu Lösungsprozessen, die die Elementkonzentrationen der Stäube und des Regenwassers verändern (Herrmann et al. 1996). Folglich muß die gesamte atmosphärische Deposition - fest mit den Stäuben und gelöst mit dem Regen - mit in die Betrachtung der Nährstoffkreisläufe einbezogen werden (Abb. 7).

Die Nährstoffdeposition mit den Stäuben auf dem NS-Transekt zeigt einen deutlichen Gradienten bei allen Elementen, insbesondere Kalium, mit höheren Depositionsraten in Niger (Sadore). Die unterschiedliche Trophie hinsichtlich dieses Nährstoffes spiegelt auch der Bodenvorrat in 0-60 cm Tiefe wider. Beim Phosphor hingegen steigt die gesamte atmosphärische Deposition aufgrund durch Buschfeuer generierte Aschen, die zu löslichen Phosphaten im Regenwasser führen, nach Süden an. Unterstellt man ähnliche Entzüge und Auswaschungsverluste für diese beiden Elemente (Abb. 7, aus der Literatur für ortsübliche Feldfrüchte und Erträge), können die Gradienten der atmosphärischen Deposition, die unterschiedliche Trophie von Standorten, die sich aus ähnlichen Sedimenten des Continental Terminal im SW-Niger und S-Benin entwickelten, erklären.

Bedingt durch die äußerst geringen Calciumvorräte in den untersuchten Böden des Transektes, spielt die regelmäßige atmosphärische Zufuhr der Neutralkationen, insbesondere Calcium (in Karbonaten und Silikaten), eine wichtige Rolle für die Erhaltung der pH-Werte, der Basensättigung und damit auch der Kulturfähigkeit der Böden. Auch ist die atmosphärische Calcium- und Magnesiumdeposition verantwortlich für die Tatsache, daß diese Nährstoffe im Untersuchungsgebiet nicht produktionslimitierend sind.

### Schlußfolgerungen

Die durchgeführten Messungen indizieren eine große zeitliche und räumliche Kontinuität der Staubtransportprozesse im östlichen Westafrika. Hieraus folgt eine große ökologische und ökonomische Bedeutung für die betroffenen Gebiete. Während der Verlust von Sedimenten und Nährstoffen aus den ariden Gebieten auch weiterhin nur eine marginale Betrachtung erfahren wird, verdient die atmosphärische Deposition von Nährstoffen mit Staub und Regen eine eingehende Untersuchung für die Erklärung der Nährstoffkreisläufe von natürlichen und anthropogenen Ökosystemen im Umfeld arider Großräume wie der Sahara. Offensichtlich bestimmt sie auf primär nährstoffarmen Sedimenten/Böden wesentlich die Trophie der Standorte.

### Literatur

- BATIONO, A. & MOKWUNYE, A.U., 1991: Alleviating soil fertility constraints to increased crop production in West Africa: The experience in the Sahel. *Fertilizer Research* 29: 95-115. BERGAMETTI, G. 1992: Atmospheric cycle of desert dust. *Encyclopedia of Earth System Science* Vol. 1: 171-182. BUCHER, A. and C. LUCAS, 1984: Sedimentation éolienne intercontinentale, poussières sahariennes et géologie. *Rech.Explor.Prod. Elf-aquitaine* 8.1: 151-165. D'ALMEIDA, G.A. & R. JAENICKE, 1984: Sahara desert dust transport to the south. *Proc. 11th Int. Conf. on Atm. Aerosols, Condensation and Ice Nuclei*. 3-8 Sept. Budapest. Vol. 1: 185-190. FODE, M., A.O. MANGA & Y. ARNAUD, 1994: Detection of dust clouds over West Africa from Meteosat IR data. *Proc. 10th Meteosat Scientific Users Conference*. 5-9 Sept. 1994. Cascais. Portugal. EUMETSAT. pp.383-389. Darmstadt. GANOR, E. & Y. MAMANE, 1982: Transport of Saharan dust across the Eastern Mediterranean. *Atmosph.Environ* 16: 581-587. HERRMANN, L., 1996: Staubdeposition auf Böden West-Afrikas. *Eigenschaften Und Liefergebiete der Stäube und ihr Einfluß auf Boden- und Standorteigenschaften*. Hohenheimer Bodenkundl. Hefte 36. Hohenheim. 239p. HERRMANN, L., K. STAHR & M.V.K. SIVAKUMAR, 1996: Dust deposition on soils of SW-Niger. *Proceedings of an International Seminar on "Wind Erosion in West Africa: The Problem and its Control"*. 5-7. Dec. 1994. Stuttgart-Hohenheim. Germany. Margraf Verlag. Weikersheim. pp. 35-47. JAENICKER, & L. SCHÜTZ, 1978: Comprehensive study of physical and chemical properties of the surface aerosols in the Cape Verde Islands region. *J. Geophys. Res.* 83: 3585-3599. KÜHNE, R.F., 1993: Wasser- und Nährstoffhaushalt in Mais-Maniok-Anbausystemen mit und ohne Integration von Alleekulturen (Alley-cropping) in Süd-Bénin. *Hohenheimer Bodenk. Hefte* 13. 244p. Hohenheim. MEASURES, C.I. & E.T. BROWN, 1996: Estimating dust input to the Atlantic Ocean using surface water Al concentrations. pp. 301-312 in : *International research workshop: The Impact of African Dust Across the Mediterranean*. Kluwer. ORANGE, D. & J.Y. GAC, 1990: Bilan géochimique des apports atmos-phérique en domaines sahélien et soudano-guinéen d'Afrique de l'Ouest. *Géodynamique* 5: 51-65. PIERI, C., 1985: Bilans minéraux des systèmes de cultures pluviales en zones arides et semi-arides. *L'Agronomie Tropicale* 40: 1-19. ROOSE, E., 1993: Capacité des jachères a restaurer la fertilité des sols pauvres en zone soudano-sahélienne d'Afrique occidentale. in: *La jachère in Afrique de l'Ouest*. SCHÜTZ, L., 1980: Long range transport of desert dust with special emphasis on the Sahara. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 338: 515-532. VANDERPOL, F., 1992: Soil mining: an unseen contributor to farm income in southern Mali. *KIT*. 47 p. Amsterdam. VANDERPOL, F., GOGAN, C. & G. DAGBENOMBAKIN, 1993: L'épuisement des sols et sa valeur économique dans le département du Mono, Bénin. *KIT*. 80p. Amsterdam. YAALON, D.H. & E. GANOR, 1973: The influence of dust on soils during the quaternary. *Soil Sci.* 116: 146-155.

**Ansprache des Generalsekretärs der IBG anlässlich der Jahrestagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft (DBG) in Konstanz/Deutschland, 6.-14. September 1997**

von

**BLUM, W.E.H.**

Sehr geehrter Herr Präsident der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Prof. Blume, sehr geehrter Herr Oberbürgermeister der Stadt Konstanz, Herr Dr. Frank, sehr geehrte Vertreter des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Herr Ministerialrat Dr. Lillich und des Ministeriums für Ländlichen Raum Baden-Württemberg, Herr Ministerialrat Dr. Schultz, sehr geehrter Herr Vizepräsident des Bundesverbandes Boden, Prof. Eckelmann  
Verehrte Kolleginnen und Kollegen, werte Gäste, meine Damen und Herren,

ich bedanke mich für Ihre Einladung anlässlich dieser Jahrestagung zu Ihnen zu sprechen, einer Tagung, die an einem historischen Tagungsort mit einer vergleichsweise jungen Universität stattfindet, in unmittelbarer Nähe zum Nachbarland Schweiz. Ich entbiete Ihnen hierzu die besten Grüße der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft.

Erlauben Sie mir bitte zunächst einige kurze Bemerkungen für alle diejenigen, die unsere Gesellschaft nicht oder noch nicht kennen.

Wir sind eine internationale wissenschaftliche Gesellschaft, die 1924 gegründet wurde und heute ungefähr 7.500 Mitglieder in 163 Staaten hat. Davon sind etwas weniger als 85 % in nationalen Gesellschaften organisiert, wie z. B. in der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, die mit derzeit ca. 360 Mitgliedern als drittgrößte unter den insgesamt mehr als 80 nationalen Gesellschaften bei uns vertreten ist. Darüber hinaus haben wir fünf regionale Gesellschaften, drei in Afrika, eine in Südostasien und eine in Lateinamerika.

Operativ sind wir in 8 Kommissionen, 7 Unterkommissionen, 18 Arbeitsgruppen und in 6 ständigen Ausschüssen organisiert. Soweit zur Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft.

Seit 1993 sind wir mit 25 weiteren internationalen wissenschaftlichen Gesellschaften eng verbunden, da wir inzwischen Vollmitglied des International Council of Scientific Unions (ICSU) sind, dem Internationalen Rat für Wissenschaftliche Gesellschaften, der Dachorganisation für alle naturwissenschaftlichen Gesellschaften und naturwissenschaftlichen Akademien der Erde, mit Sitz in Paris. So sind wir z. B. mit der Internationalen Union für Reine und Angewandte Physik (IUPAC), für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC), der Internationalen Union für Geodäsie und Geophysik ((IUGG), der Internationalen Union für Biologische Wissenschaften (IUBS), der Internationalen Union für Geologische Wissenschaften (IUGS) und der Internationalen Geographischen Gesellschaft (IGU ) eng verbunden, um nur einige wenige zu nennen, mit denen wir bereits enger zusammenarbeiten. Wir sind dadurch auch weltweit mit 95 nationalen Wissenschaftlichen Akademien in Kontakt. Diese neue Entwicklung bedeutet, und das sage ich nicht ohne einen gewissen Stolz, daß das Fach Bodenkunde und damit auch die Bodenkunde in Ihrem Lande, zumindest international, als wissenschaftliches Grundlagenfach akzeptiert ist, was auf nationaler wie internationaler Ebene neue Perspektiven eröffnet, auf die ich teilweise noch kurz eingehen möchte.

Lassen Sie mich zunächst eine andere Frage ansprechen:

Wo steht die Bodenkunde heute? Wo liegen ihre hauptsächlichen Forschungs- und Interessengebiete? In welchen Bereichen ist sie heute im öffentlichen Leben vertreten oder wo zeigt sie gesellschaftliche Relevanz?

Wenn Sie das Vortragsprogramm dieser Tagung aufmerksam studiert haben, ist Ihnen sicherlich aufgefallen, daß von den insgesamt 282 Vorträgen und 255 Posterdarstellungen der weit überwiegende Teil ökosystemare bzw. umweltrelevante Themen behandelt, während nur ein sehr geringer Prozentsatz der land- und forstwirtschaftlichen Biomassenproduktion und weiteren angewandten Themenbereichen gewidmet ist. - Was ist die treibende Kraft hinter dieser Entwicklung? Sind es die Ansprüche der Gesellschaft an unsere Wissenschaft oder war es die Wissenschaft selbst, die diese neue Richtung eingeschlagen hat? - Tatsache ist auf jeden Fall, daß von der Gesellschaft heute ganz andere Ansprüche an die Bodenkunde gerichtet werden als noch vor einem Jahrzehnt.

Gleichzeitig ist die Bodenkunde sehr stark von methodischen bzw. technischen Neuentwicklungen in benachbarten Grundlagenwissenschaften, insbesondere der Physik, der Physikochemie, der Biochemie, der Mineralogie und anderen abhängig, da diese im wesentlichen das analytische Werkzeug entwickeln, das in der bodenkundlichen Forschung benötigt wird. Auf diesem Gebiet sind in den letzten Jahren bahnbrechende Neuentwicklungen zu verzeichnen, insbesondere in der Mikroskopie, in der Chromatographie, und in der Molekulargenetik, die es uns inzwischen unter anderem

ermöglichen, z. B. mittels eines Kraftmikroskops (AFM) einzelne Ionen imKritallgitter oder an Austauschplätzen sichtbar zu machen und damit zu völlig neuen Erkenntnissen über einzelne Bodenbestandteile und deren Rolle in Bodenprozessen zu gelangen. Hier liegt noch ein weites Feld vor uns und es stellt sich daher die Frage, ob wir von Seiten der Bodenkunde genügend nah mit anderen Grundlagenfächern zusammenarbeiten, um aktiv an diesen methodischen Entwicklungen mitzugestalten.

Damit komme ich zurück zu der Frage: welche Rolle spielt die Internationale Bodenkundliche Gesellschaft für die bodenkundliche Forschung und Entwicklung und insbesondere für die nationalen bodenkundlichen Gesellschaften?

Zunächst möchte ich hervorheben, daß im Zeitalter der globalen Kommunikation Fragen der internationalen wissenschaftlichen Zusammenarbeit in zunehmenden Maße weniger zwischen nationalen Gesellschaften sondern in übernationalen wissenschaftlichen Gremien verhandelt werden und hier die Vertretung der nationalen Gesellschaften durch die jeweilige internationale Repräsentanz besonders wichtig ist, insbesondere in Gremien wie der UNESCO, ICSU, UNDP, FAO und den von diesen Dachorganisationen initiierten und teilweise finanzierten wissenschaftlichen internationalen Verbundprojekten, wie zum Beispiel das internationale Geosphären- und Biosphären-Programm (IGBP), das wissenschaftliche Komitee für Umweltprobleme (SCOPE), das globale Klimabeobachtungssystem (GCOS), das Weltklimaforschungsprogramm (WCRP), das Globale Terrestrische Beobachtungsprogramm (GTOS), UNCED und viele andere, nicht zuletzt das internationale Biodiversitäts-Forschungsprogramm „Diversitas“. Die internationale Vertretung kann dabei Wege ebnen und entsprechend auch, wengleich auch selten direkt, bei der Zuteilung von Forschungsmitteln in einzelnen Projekten und Fachgebieten mithelfen. Die Internationale Bodenkundliche Gesellschaft vertritt daher die Nationalen Gesellschaften in zunehmendem Maße in wichtigen Fragen der Forschung und Entwicklung international.

Um alle die genannten Aufgaben leichter wahrnehmen zu können, beabsichtigt die Internationale Bodenkundliche Gesellschaft sich eine neue Satzung zu geben, in der statt Einzelmitgliedern, wie bisher, Nationale Gesellschaften an die Stelle von Einzelmitgliedern treten, wobei wir nach wie vor aus den Ländern, die keine nationalen Gesellschaften oder ähnliche Institutionen besitzen, auch weiter Einzelmitglieder akzeptieren werden. Es wäre dies ein großer Schritt vorwärts im Sinne einer intensiveren Bindung der Nationalen Bodenkundlichen Gesellschaften an die internationalen wissenschaftlichen Strukturen und umgekehrt, wie sie auch bereits in den Fachgebieten der Physik, Chemie, Geologie, Geographie, Biologie und in anderen bestehen.

Wir haben in unserem letzten Mitteilungsblatt über diese Entwicklungen berichtet und einen Vorschlag für eine neue Satzung veröffentlicht. Noch vor Ende dieses Jahres werden wir allen unseren Mitgliedern in den Nationalen Bodenkundlichen Gesellschaften diese Satzung persönlich zusenden, mit einem Stimmzettel und mit der Bitte, uns in dieser Entwicklung positiv zu unterstützen. Ich darf in diesem Zusammenhang noch hinzufügen, daß die Internationale Bodenkundliche Gesellschaft seit ihrer Gründung 1924 weder ihre Satzung noch ihre wissenschaftliche Struktur wesentlich geändert hat. - Es ist daher wirklich an der Zeit, sich an die neuen Entwicklungen anzupassen.

Ich bin sicher, daß auch diese Jahrestagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft wieder neue wichtige wissenschaftliche Ergebnisse zeitigen und neue Wege aufzeigen wird. In genau diesem Sinne wünsche ich Ihnen allen, im Namen der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft einen weiteren erfolgreichen Verlauf dieser Tagung und für die Zukunft alles Gute. Ich danke für Ihre Aufmerksamkeit.

## GRUSSWORT

von Ministerialrat Dr. W. LILLICH,

Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg

Sehr geehrter Herr Präsident,  
sehr geehrte Damen und Herren,  
liebe Kolleginnen und Kollegen,

gerne habe ich es übernommen, für Ihre Tagung hier in Konstanz ein Grußwort des Ministeriums für Umwelt und Verkehr zu überbringen.

Daß die Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft ihre diesjährige Jahrestagung in Baden-Württemberg abhält, ist besonders erfreulich. Die enge Verknüpfung zwischen einer wissenschaftlichen Vereinigung mit dem Ziel, die Bodenkunde und ihre Beziehungen zu Nachbardisziplinen zu fördern und dem Vollzug von Bodenschutz als Aufgabe der öffentlichen Verwaltung kann kaum irgendwo anders besser dargestellt werden als hier.

Bereits vor über 10 Jahren ist in Baden-Württemberg ein Bodenschutzkonzept, darauf aufbauend 1986 das Bodenschutzprogramm, vorgelegt worden, 1991 hat dann der Landtag das Bodenschutzgesetz Baden-Württemberg beschlossen.

Lassen Sie mich kurz einige Schwerpunkte aus der Bodenschutzpraxis der vergangenen 10 Jahre mit zum Teil sehr engen Verbindungen zur bodenkundlichen Wissenschaft umreißen.

Auf Drängen des leider inzwischen verstorbenen Professor Schlichting von der Universität Hohenheim wurde frühzeitig das Geologische Landesamt mit Mitteln und Personal für eine forcierte Bodenkartierung ausgestattet. Neben der laufenden Kartierung im Maßstab 1 : 25 000 konnte dadurch im vergangenen Jahr die das ganze Land abdeckende, moderne bodenkundliche Karte im Maßstab 1 : 200 000 fertiggestellt werden.

Die nach dem Landesbodenschutzgesetz zu erlassenden Verwaltungsvorschriften werden in der Bodenschutzkommission unter Beteiligung von Fachwissenschaftlern beraten. Bisher liegen Vorschriften für die Probenahme und für die Bewertung von anorganischen und organischen Schadstoffen vor. Auch bei der Erarbeitung von konkreten Prüf- und Belastungswerten sind wissenschaftliche Erkenntnisse vor allem zum Übergang von Schadstoffen vom Boden in andere Medien zu berücksichtigen. Teilnehmer an der Exkursion D 8 am vergangenen Sonntag mit dem Thema „Boden und Bodenschutz im Verdichtungsraum Basel - Löss - Rheinfelden“ hatten Gelegenheit, den unmittelbar praxisbezogenen Beitrag einer Stadtbodenkartierung zur Bewältigung eines Dioxinbelastungsfalls kennenzulernen. Die erfolgreiche Zusammenarbeit zwischen der Universität Hohenheim, der örtlichen Verwaltung und den zuständigen Landesbehörden hat es in diesem Falle ermöglicht, Dioxin- und Schwermetallbelastung auf einer Fläche von rd. 290 ha mit über 1900 Flurstücken zuverlässig und mit vertretbarem Kostenaufwand abzugrenzen. Im Rahmen eines gemeinsam von Land, vom Landkreis und der Stadt finanzierten Förderprogramms ist die Sanierung derzeit in vollem Gang. Ich denke, auch die Wissenschaft hat hier wertvolle Erfahrungen sammeln können.

Gestatten Sie mir noch einige Anmerkungen zu Themen, die uns aktuell in der Bodenschutzverwaltung beschäftigen:

Die Bedeutung des Bodens als kostbares, kaum vermehrbares Gut ist immer noch nicht in ausreichendem Umfang im öffentlichen Bewußtsein verankert. Selbst die Tatsache, daß Böden reich belebt und für den Naturhaushalt unentbehrlich sind, ist weitgehend unbekannt. Der Ansatz der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, verstärkt auch die Schulen einzubeziehen, ist deshalb besonders zu begrüßen.

Verfahren zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von Böden im Naturhaushalt müssen weiter optimiert werden, um beispielsweise bei der Standortauswahl Ausschlusskriterien begründen beziehungsweise die notwendigen Ausgleichsmaßnahmen quantifizieren zu können. Mit der Fläche und mit wertvollen Böden muß bei Planungen aller Art, insbesondere bei der Landes-, Regional- und Bauleitplanung noch sparsamer umgegangen werden. Dabei sind die Verzahnung des Bodenschutzrechts mit dem Baugesetzbuch und dem Naturschutzrecht stärker zu berücksichtigen. Wie Eingriffe unvermeidbar sind, ist überschüssiger Bodenaushub einer möglichst hochwertigen - auch technischen - Verwertung zuzuführen.

Bodenkundlicher Sachverstand ist gefordert, wenn es darum geht bei einer zunehmenden Verwertung von Bioabfällen auf Böden Schäden zu vermeiden.

Lassen Sie mich zusammenfassen:

Der Verwaltungsvollzug ist angewiesen auf praxiserrechte Rechtsgrundlagen und auf den Sachverstand und die Zuarbeit der Wissenschaft.

Das Bodenschutzgesetz Baden-Württemberg hat sich bewährt. Das Bundesbodenschutzgesetz, das zur Zeit noch im Vermittlungsausschuß behandelt wird, muß seine Bewährungsprobe erst noch bestehen. Für eine Aussage über die endgültige Fassung des Bundesbodenschutzgesetzes ist es noch zu früh. Das Ergebnis des Vermittlungsausschusses ist abzuwarten.

Von der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft erwarten wir uns - insbesondere auch aus der Kommissionsarbeit - weiterhin fachliche Unterstützung, ebenso bei der Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses, auch wenn die Aufnahmefähigkeit der Verwaltung auf absehbare Zeit auf einen engen Einstellungskorridor begrenzt sein wird.

Ich hoffe, daß diese Tagung dem notwendigen Dialog zwischen Wissenschaft und Verwaltungspraxis im Bodenschutz zugute kommt. Ihrer Tagung wünsche ich weiterhin guten Verlauf und einen erfolgreichen Abschluß.



## GRUSSWORT

von Ministerialrat Dr. R. SCHULTZ, R.:

**Ministerium Ländlicher Raum Baden-Württemberg**

Sehr geehrter Herr Vorsitzender,  
sehr geehrte Damen und Herren,  
liebe bodenkundlich Interessierte,

auch das Ministerium Ländlicher Raum möchte die Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft zu ihrer zweijährig stattfindenden Tagung in Baden-Württemberg begrüßen.

Wir freuen uns über diese Tagung in Konstanz, einerseits, weil mit der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft eine renommierte Vereinigung von Personen, die am Boden und an der Bodenkunde interessiert sind, im Lande ist und andererseits, weil das Motto der Tagung „Belebte Böden als Regulatoren in der Umwelt“ hoch aktuell ist.

Wenn zwei Ministerien ein Grußwort überbringen und der Minister eines weiteren Ministeriums den Festvortrag hält, so zeigt dies die Bedeutung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft und der von ihr behandelten Themen. Wenn diese Tagung vor 1987 stattgefunden hätte, wäre ihre Zeit allerdings nur von einem Grußwort in Anspruch genommen worden, denn damals waren die Bereiche Umwelt und Landwirtschaft noch in einem Ressort vereinigt.

Inzwischen kommt der Boden auch in der Organisationsstruktur der zwei Ministerien zum Ausdruck: Kollege Dr. Lillich kommt aus dem Referat Boden des Umwelt- und Verkehrsministeriums, ich vertrete das Referat Umwelt- und Bodenschutz in der Landwirtschaft im Ministerium Ländlicher Raum.

Der Boden ist für die Landwirtschaft Lebens- und Existenzgrundlage und hat deshalb einen hohen Stellenwert. Wenn in der Öffentlichkeit davon gesprochen wird, daß die moderne Landbewirtschaftung zu kranken oder gar toten Böden führt, so berührt uns das, auch wenn die

Äußerungen häufig von Personen stammen, die nicht mit besonderer Fachkunde gesegnet sind. Unter solchen Äußerungen reihe ich auch die des Vertreters einer Umweltvereinigung ein, der kürzlich behauptet hat, das Oder-Hochwasser rühre von den durch die Landwirtschaft geschädigten Böden her. Es ist keine Frage, daß der Boden einer standorts- und zustandsangepaßten Behandlung bedarf und daß hier gelegentlich auch etwas falsch gemacht wird.

Ein Ackerbauer, der fast täglich mit dem Boden in Berührung kommt, hat ein Auge und ein Gefühl für den Boden und legt größten Wert auf dessen guten Zustand. Begriffe wie fruchtbarer Boden, lebendiger Boden, gesunder Boden sind gebräuchliche Ausdrücke guter Ackerbauern und zeigen ihr Verhältnis zum Boden.

Das Ministerium Ländlicher Raum trägt in verschiedener Weise dazu bei, die Böden in einem guten Zustand und - im Sinne des Tagungsmottos, im belebten Zustand als Regulator in der Umwelt - zu erhalten. So wurden im Rahmen des Marktentlastungs- und Kulturlandschaftsausgleichs (MEKA) Förderetatbestände geschaffen, die dem Boden direkt zugute kommen.

Zu nennen sind vor allem

- die Begrünungsmaßnahmen im Ackerbau und bei Dauerkultur in Form von  
Blanksaaten oder Untersaaten und
- die Mulchsaat als umweltschonende Anbaumethode.

Die Begrünungsmaßnahmen sind inzwischen augenfällig, vor allem auch in Dauerkulturen wie dem Weinbau. Die Schutzgebiets- und Ausgleichs-Verordnung (SchALVO) schreibt für Wasserschutzgebiete ein Begrünungsgebot vor. Davon sind nennenswerte Landesteile betroffen, denn derzeit beträgt der Anteil der Wasserschutzgebiete an der Landesfläche knapp 20 % und künftig soll er auf fast 30 % ansteigen.

Das Ministerium Ländlicher Raum hat in Pilotprojekten die praktischen Möglichkeiten erosionsvermindernder Maßnahmen geprüft (unter wissenschaftlicher Begleitung der Universität Hohenheim) und setzt die Erkenntnisse in der Beratung um. Nicht umsonst tragen die herkömmlich bezeichneten „Landwirtschaftsämter“ den Namen Ämter für Landwirtschaft, Landschafts- und Bodenkultur (Ämter für Landwirtschaft). Allerdings macht die Notwendigkeit zum Sparen auch hier nicht halt, so hat der Ministerrat im Mai dieses Jahres die Neuordnung der

Landwirtschaftsverwaltung beschlossen mit der Konsequenz, daß von 50 Ämtern für Landwirtschaft 15 geschlossen werden.

Herr Dr. Lillich hat auf das baden-württembergische Bodenschutzgesetz hingewiesen, das in einem Abschnitt die land- und forstwirtschaftliche Bodenbewirtschaftung beinhaltet. Im Bereich der Landwirtschaft ist als Ziel festgelegt, die Bodenfruchtbarkeit und die Leistungsfähigkeit des Bodens als natürliche Ressource durch standortsgerechte Bewirtschaftungsmaßnahmen nachhaltig zu sichern.

Während das Ministerium für Umwelt und Verkehr grundsätzlich die oberste Bodenschutzbehörde ist, ist dies für die land- und forstwirtschaftliche Bodenbewirtschaftung das Ministerium Ländlicher Raum. Ich sehe ein gewisses Dilemma in der Notwendigkeit eines unverzichtbaren Schutzes des Bodens mit gesetzlichen Regelungen und der Vielfältigkeit des Bodens und der den Boden beeinflussenden Bedingungen in der Praxis.

Es macht keinen Sinn, Vorgaben festzulegen, die in der Praxis auch bei bestem Willen nicht eingehalten werden können. Insofern kommt den Fachleuten, wie in der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, große Bedeutung zu. Die landwirtschaftliche Praxis und die Verwaltung erhoffen sich Hilfen und Regelungen, die nachvollziehbar und umsetzbar sind. Wenn Herr Dr. Lillich für das Ministerium für Umwelt und Verkehr weiterhin fachliche Unterstützung erwartet, so trifft dies auch für das Ministerium Ländlicher Raum zu.

In diesem Sinne wünsche ich der Tagung einen guten Verlauf und Impulse für „belebte Böden“.



## GRUSSWORT

von Herrn Minister Dr. Klaus von TROTHA

Minister für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg

Sehr geehrte Damen und Herren,

zur Jahrestagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft begrüße ich die Mitglieder dieser Gesellschaft, besonders auch die Gäste aus der benachbarten Schweiz, die hier maßgeblich mitwirken, und alle wertigen Gäste aus nah und fern auf das Herzlichste.

Gerne wäre ich heute persönlich bei Ihnen, nicht nur weil ich in Konstanz und an dieser Universität „zu Hause“ bin, sondern weil mich Ihre Referate interessiert hätten. Ich muß deshalb um Verständnis dafür bitten, wenn ich wegen einer Klausurtagung der Landesregierung nicht bei Ihnen sein kann. Daher habe ich Herrn Professor Dr. Stahr gebeten, Ihnen meine herzlichen Grüße zu übermitteln.

### „Belebte Böden als Regulatoren in der Umwelt“

Unter dieser Thematik steht heute Ihre Tagung. Wie wichtig für die Menschheit die natürlichen Ressourcen und die „Mutter Erde“ sind, wird uns insbesondere dann bewußt, wenn durch die Medien Nachrichten über einen neuen Umweltskandal, wie z. B. der Verschmutzung des „Erdreichs“ durch Schadstoffe, verbreitet werden. Im Hinblick auf die besondere Bedeutung des Bodens und der Bodenwissenschaften ist es daher sehr erfreulich, daß es aufgrund der engagierten Vorarbeit von Herrn Professor Dr. Stahr gelungen ist, zum Wintersemester 1997/98 an der Universität Hohenheim innerhalb des Diplomstudiengangs Allgemeine Agrarwissenschaften die Vertiefungsrichtung „**Bodenwissenschaften**“ einzurichten.

Der Schutz der Umwelt und die Sicherung der natürlichen Lebensgrundlagen als elementarer Bestandteil der Zukunftssicherung ist eines der wichtigsten globalen Themen unserer Zeit. Die Schöpfung bewahren heißt auch, die Umwelt zu schützen und für die Generation unserer Kinder und Enkel zu erhalten. Die Bewahrung der natürlichen Ressourcen für die kommenden Generationen können wir nur mit Hilfe der Wissenschaft in den Griff bekommen. Daraus erfolgt, daß Politik und Wirtschaft als Grundlage für ihre Entscheidungsprozesse ausreichende wissenschaftliche und

technologische Erkenntnisse über die Entstehung, Wirkung und Vermeidung einer für alle nachteiligen Entwicklung der Natur und unserer Umwelt benötigen. Daher kommt der Umweltforschung ein besonderer Stellenwert zu. Ohne Umweltforschung sind vorsorgende Umweltpolitik und Umweltschutz nicht zu realisieren. Umweltforschung, also Forschung, die sich auch mit den Lebensbedingungen des Menschen und deren Veränderungen befaßt, hat das Ziel, Möglichkeiten und Grenzen von Wissenschaft und Technik zur Erhaltung und Regeneration der natürlichen Lebensgrundlagen zu ermitteln. Diese Form der Forschung ist das Anfangsglied einer logischen Kette: Umweltforschung - Umweltpolitik - Umweltschutzmaßnahmen - bewahrte Umwelt. Eine verantwortliche Umweltpolitik bedarf der wissenschaftlichen Begleitung und Absicherung. Ohne die Hilfe der Forschung wäre es bei den häufig sehr komplexen Zusammenhängen nicht möglich, die Auswirkungen menschlichen Handelns auf die Biosphäre zu erkennen und umweltpolitisches Bewußtsein auf breiter Ebene zu fördern.

In diesem Zusammenhang kommt der bodenkundlichen Forschung eine besondere Rolle zu. Das Motto der Tagung, „Belebte Böden als Regulatoren in der Umwelt“, macht die wichtige Funktion deutlich, die der Boden für die Umwelt hat und die weit über seine für den Menschen elementare Bedeutung zur Nahrungsgewinnung hinausreicht. Es ist bedauerlich, daß die Diskussion in der Öffentlichkeit sich meist auf spektakuläre Themen beschränkt, wie z. B. Treibhauseffekt, Ozonloch oder die Zerstörung der Regenwälder. Die Beschäftigung mit der Bodenkunde als einer wichtigen Grundlage der Umweltforschung scheint mir eher im stillen zu erfolgen. Dabei sind Böden bei näherer Betrachtung faszinierende Studienobjekte. Sie stellen eine in Raum und Zeit veränderliche, aus den Phasen „fest“, „flüssig“ und „gasförmig“ bestehende und vielfältig belebte „Haut der Erde“ dar, die die meisten äußerlichen Einflüsse aus der Atmosphäre und aus dem Erdinneren abpuffert. Doch dieses Vermögen, schädliche Einflüsse abpuffern zu können, ist begrenzt. Die Zerstörung von Böden durch vom Menschen verursachte Umweltveränderungen stellt für mich eine der größten Bedrohungen für die Zukunft der Menschheit dar.

Regionale Lösungsansätze für unsere Probleme sind notwendig, andererseits hört Umwelt nicht an unseren Grenzen auf. Deshalb muß Umweltforschung grenzüberschreitend erfolgen. Baden-Württemberg hat sich diese Erkenntnis zu eigen gemacht und ist im Bereich des Oberrheins und des Bodensees grenzüberschreitend tätig. Grenzüberschreitung ist jedoch nicht nur für die geographischen und politischen Grenzen angesagt. Auch die Grenzen zwischen den unterschiedlichen Disziplinen müssen fallen.

Umweltforschung verlangt von allen Beteiligten, sich über Fächergrenzen hinaus mit Problemen auseinanderzusetzen und Lösungen anzustreben. Interdisziplinarität wird zwar allenthalben gefordert; die Umsetzung ist jedoch aufgrund der gewachsenen Wissenschaftstrukturen außerordentlich schwierig. Wir dürfen nicht verkennen, daß Forschung in der Vergangenheit nicht zuletzt deshalb bahnbrechende Erfolge erzielt hat, weil sie sich auf immer kleinere Details spezialisiert hat. Daraus ist ein Spezialistentum entstanden, dessen zunehmende Ausdifferenzierung jedoch nicht nur Vorteile hat. Mit der voranschreitenden Spezialisierung wurden auch Grenzen geschaffen, die bei der Lösung komplexerer Fragestellungen Probleme bereiten. Das gilt gerade für die Umweltforschung mit ihren vielen wechselseitigen Abhängigkeiten. Das Problem ist der Wissenschaft nicht neu; schon Karl Jaspers beklagte das Versagen in der „Bodenlosigkeit des Spezialistischen“.

Deshalb müssen wir danach streben, gerade auf dem Gebiet der Umweltforschung Natur- und Geisteswissenschaftler wieder stärker zusammenzuführen. Beide Seiten können davon nur profitieren. Gemeinsam können beide Lösungen entwickeln, die einerseits naturwissenschaftlich fundiert sind, andererseits aber auch von den Menschen akzeptiert und umgesetzt werden.

Die moderne Bodenkunde als ökologische Geowissenschaft ist hierfür ein schönes Beispiel. Für die wissenschaftliche Arbeit am komplexen System „Boden“ werden im Rahmen der allgemeinen Bodenkunde Kenntnisse der Physik, Chemie, Mineralogie und Biologie zusammengeführt. Die spezielle Bodenkunde integriert Ansätze und Methoden aus Geographie, Geologie, Geodäsie und Landschaftsökologie. In der angewandten Bodenkunde spielen neben der allgemeinen und speziellen Bodenkunde Erkenntnisse aus den Ingenieurwissenschaften, aber auch aus den Sozial- und Wirtschaftswissenschaften eine Rolle. Ich möchte hier als besonders gelungenes Beispiel, wie die so gewonnenen Ergebnisse den Nutzern der Böden verfügbar gemacht werden, den Sonderforschungsbereich 308 der Deutschen Forschungsgemeinschaft anführen, der an der Universität Hohenheim angesiedelt ist und sich mit Fragen der standortgemäßen Formen kleinbäuerlicher Landwirtschaft in den Tropen mit Forschungsschwerpunkt Westafrika beschäftigt.

Erst wenn die Notwendigkeit einer nachhaltigen Entwicklung im Bewußtsein der Menschen in ihren verschiedenen Rollen und Positionen in der Gesellschaft ihren festen Platz gefunden hat, können auch Strategien der Verhaltensänderung wirksam werden. Ohne eine hinreichende und problemangemessene Mitwirkungsbereitschaft der Bevölkerung stößt Umweltpolitik schnell an ihre Grenzen. Deshalb sind öffentliche Veranstaltungen wie die Jahrestagung der Deutschen

Bodenkundlichen Gesellschaft auch ein wichtiger Beitrag zu Sensibilisierung der Öffentlichkeit für diesen wichtigen Teilbereich der Umweltforschung.

In diesem Sinne spreche ich Ihnen meinen nachdrücklichen Dank aus und wünsche der Tagung noch einen guten Verlauf.

Den Nachwuchswissenschaftlern, denen heute der Scheffer-Preis verliehen wird, gratuliere ich herzlich und wünsche ihnen weiterhin Erfolg und Befriedigung bei ihrer wissenschaftlichen Arbeit.

## Der Boden als Lebensraum:

### Wechselwirkungen zwischen belebter und unbelebter Natur

von

STICHER, H.:

#### 1. Einleitung

Daß der fruchtbare Boden Myriaden von Lebewesen Lebensraum und Nahrung bietet, ist heute weitherum bekannt. Wer kennt nicht den Slogan, daß eine einzige Handvoll Boden mehr Lebewesen birgt, als Menschen auf der Erde wohnen. Fachbücher bringen Tabellen zu Organismenzahl und Biomasse, stellen Lebensgemeinschaften vor und diskutieren Umsetzungs- und Abbauleistungen von Organismen. Doch wie der Lebensraum der Bodenorganismen im einzelnen aussieht, wissen lediglich Spezialisten, und auch diesen fehlen oft genaue Vorstellungen von den Wechselwirkungen am Interface zwischen lebenden Zellen und abiotischem Bodenmaterial. Daß hier ein Nachholbedarf besteht, belegen die zahlreichen Monographien und Lehrbücher, welche in den letzten Jahren zu diesem Spezialgebiet der Bodenkunde erschienen sind (GISI et al. 1997; COLEMAN & CROSSLEY, 1994; KILLHAM, 1994, usw.).

Vor zwei Jahren fand in Münster unter der Schirmherrschaft der DBG ein Workshop zum Thema *Bodenökologie* statt (DBG, 1995). Ziel der Veranstaltung war es unter anderem, den Begriff «Bodenökologie» zu definieren und den Forschungsbedarf für diese junge Disziplin aufzuzeigen. Nach eingehenden Diskussionen fand die folgende Definition allgemeine Zustimmung: *“Bodenökologie ist die Wissenschaft von den Wechselwirkungen zwischen den biotischen und den abiotischen Bestandteilen des Bodens sowie den Interaktionen zwischen den Organismen. Als Wechselwirkungen zwischen organischen und anorganischen Kompartimenten werden dabei sowohl die Auswirkungen abiotischer Standortfaktoren auf die Organismen als auch die Einflüsse der Lebewesen auf ihre Umwelt verstanden”* (BROLL & KÖRSCHENS, 1995).

Die folgenden Gedanken beschränken sich bewußt auf die Wechselwirkungen zwischen den abiotischen und biotischen “Bestandteilen”, nehmen diese doch in vielen bodenökologischen Texten hinter den direkten Interaktionen zwischen den Organismen untereinander eine kümmerliche Nebenrolle ein. Die Ausführungen, die schlaglichtartig einige wichtige und interessante Aspekte aufrollen und daher in keiner Weise umfassend sein können, sollen dazu beitragen, diese Nebenrolle aufzuwerten und die Bedeutung der abiotischen Wechselwirkungen gerade auch für die Interaktionen zwischen den Organismen aufzuzeigen.

---

\*) Institut für Terrestrische Ökologie ETH, Grabenstraße 3, CH-8952 Schlieren / Schweiz

## 2. Der Boden als Lebensraum

Bei der Beschreibung des Bodens gehen wir im allgemeinen von unseren eigenen Größenvorstellungen aus. Ein Tonmineral, ein Bakterium oder eine Feinpore sind für uns unvorstellbar klein; für sich allein liegen sie unterhalb unserer optischen Wahrnehmungsmöglichkeit. Für das Bakterium ist aber das Tonplättchen von ähnlicher Größe wie es selbst, und die Feinpore bedeutet für es einen engen Durchlaß, der ihm verwehrt bleibt. Durch Diffusion sind ihm aber Ionen aus der stets wassergefüllten Feinpore, wenn auch langsam, zugänglich. Andere, etwas weitere Poren sind für die sehr feinen Hyphen von Mykorrhizen zugänglich, bleiben aber selbst den feinsten Wurzelhaaren verschlossen. Die Beispiele legen die Notwendigkeit nahe, den Boden einmal nicht aus der Sicht des Menschen, sondern aus der Perspektive der Bodenorganismen selber zu betrachten.

BEARE et al. (1995) haben den Lebensraum «Boden» in Arenen von unterschiedlicher biologischer Aktivität unterteilt, in welchen zusammen mehr als 90% aller biologischen Prozesse ablaufen. Es sind dies die *Drilosphäre* mit dem Subkompartiment *Detritusphäre* sowie die *Porosphäre* mit den Subkompartimenten *Aggregatusphäre* und *Rhizosphäre*. Jede Sphäre ist durch charakteristische Lebensgemeinschaften geprägt.

## 3. Wechselwirkungen

Als Wechselwirkungen zwischen biotischen und abiotischen Komponenten des Bodens werden hier, wie oben bereits ausgeführt wurde, sowohl die Auswirkungen der Standortsfaktoren auf die Organismen als auch die Einflüsse der Lebewesen auf ihre Umwelt verstanden. Teilaspekte dieser Wechselwirkungen wurden schon früh erkannt und führten im Laufe der Zeit zur Ausbildung selbständiger Teilgebiete der Ökologie (Geobotanik, Standortskunde, usw., vgl. BRAUN-BLANQUET, 1964; JENNY, 1941). Nach der integralen Bestandesaufnahme der vergangenen Jahrzehnte liegen heute eher molekulare Prozesse im Zentrum des Interesses. Wenn wir das Thema der heutigen Vortragsveranstaltung<sup>1</sup> ernst nehmen wollen, brauchen wir eine solide Kenntnis der verschiedenen Einzelprozesse im komplexen Geschehen des Systems «Boden» und dies in seiner ganzen Vernetzung.

Eine bestimmte Aktion eines Organismus kann sich unmittelbar auf eine Bodeneigenschaft auswirken. Wir sprechen in diesem Fall von einer *direkten Wirkung*. Die veränderte Situation kann eine ganze Kaskade von Folgereaktionen verursachen (*indirekte Wirkungen*), welche ihrerseits wieder auf den Organismus oder benachbarte Organismen zurückwirken können (*Rückkoppelungen*). Als direkte Wirkung der Atmung wird der CO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Bodenluft erhöht. In der Folge löst sich ein Teil des CO<sub>2</sub> aus der Bodenluft im Bodenwasser, der pH sinkt und die Löslichkeit von Mineralien nimmt zu; Nährstoffe werden besser verfügbar, usw. (vgl. Beispiel 1 unten).

## 4. Beispiele

Bei der Vielzahl und Komplexität der möglichen Wechselwirkungen im Boden drängt sich hier eine rigorose Beschränkung auf einige wenige charakteristische Beispiele auf. Die Auswahl ist zweifelsohne persönlich gefärbt, versucht aber den Bogen in einem weiten

---

<sup>1</sup> "Belebte Böden als Regulatoren der Umwelt"

Umfeld zu spannen. Das erste Beispiel befaßt sich mit der Wirkung der Bodenatmung (Freisetzung von  $\text{CO}_2$ ) auf die Auflösung von Kalk sowie die Zusammensetzung der Bodenlösung im Jahresverlauf. Es handelt sich dabei sozusagen um die integrale Wirkung aller Organismen (Pflanzen, Tiere, Mikroorganismen) auf den Boden, welche ihrerseits von den abiotischen Standortfaktoren beeinflusst wird. Im zweiten Beispiel wird die Wirkung von Organismen auf einen bestimmten Bodenbildungsprozeß, nämlich die Verwitterung, untersucht. Dabei wollen wir bis zu den molekularen Mechanismen vordringen. Das dritte Beispiel geht der Frage nach, wieweit die Organismen durch die anorganische Komponente zu besonderen Aktionen angeregt werden und zeigt auf, wie der Mensch in diese Prozesse eingreifen kann. Im vierten und letzten Beispiel schließlich wird der physikalischen Interaktion von Organismen und Partikeln nachgegangen.

#### 4.1 Bodenatmung

Alle Organismen scheiden als Stoffwechselprodukt  $\text{CO}_2$  aus. Die  $\text{CO}_2$ -Freisetzung pro Bodenvolumen und Zeit wird daher als Maß für die biologische Aktivität angesehen. Im natürlich gelagerten Boden im Feld schwankt die  $\text{CO}_2$ -Produktion im Verlauf des Jahres in Abhängigkeit der Temperatur und Bodenfeuchte erheblich. Labortests unter kontrollierten Bedingungen vermögen daher wohl einen Boden zu Vergleichszwecken zu charakterisieren; für die Modellierung der Folgereaktionen auf dem Feld sind jedoch Feldmessungen unerlässlich. In der Abb. 1 ist der Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in einem Weizenfeld in 20 cm Bodentiefe dargestellt (BUYANOVSKY & WAGNER, 1983).

Vom Frühling gegen den Sommer hin nimmt die  $\text{CO}_2$ -Produktion wegen der steigenden Temperatur und der damit verbundenen erhöhten Aktivität von Mikroorganismen und Pflanzenwurzeln stark zu. Die Produktion erreicht ihren Höhepunkt nach der Ernte im Juli, wenn die abgestorbenen Pflanzenwurzeln dem mikrobiellen Abbau anheim fallen. Eine Austrocknung des Bodens (vgl. Mai und August) macht sich in einer verminderten Aktivität erkennbar.

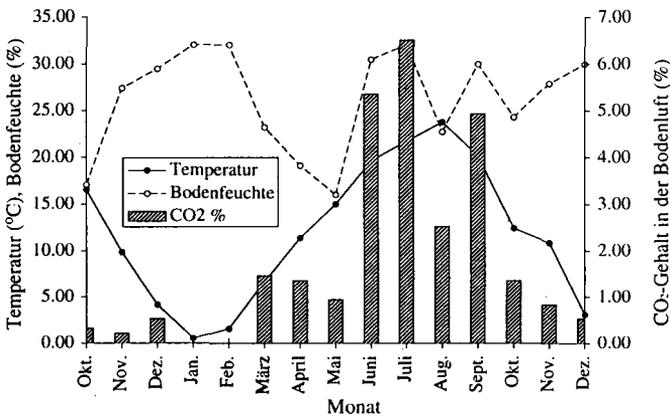


Abb. 1: Verlauf des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes in einem Weizenfeld in 20 cm Bodentiefe (Udolic Ochraqualf; Missouri, USA; nach Buyanovsky & Wagner, 1983).

Unter der Annahme, daß das  $\text{CO}_2$  der Bodenluft rasch mit dem Bodenwasser und der Bodenmatrix ins Gleichgewicht gelangt, läßt sich für einen kalkhaltigen Boden der entsprechende pH-Verlauf sowie die Kalklöslichkeit modellieren. Danach löst sich im Sommer wegen des erhöhten  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes mehr Kalk als im Winter, obwohl die Kalklöslichkeit bei gegebenem Partialdruck mit steigender Temperatur abnimmt. Der Temperatureinfluß wird somit durch die hohe  $\text{CO}_2$ -Produktion mehr als wettgemacht. Die Abb. 2 zeigt zum Vergleich die gemessene Konzentration von  $\text{Ca}^{2+}$  in der Bodenlösung einer Pararendzina in 18 cm Tiefe (FEDERER, 1993). Durch die variable Zusammensetzung der Bodenlösung ergibt sich eine jahreszeitlich stark schwankende Verteilung der gelösten Spezies (Tab. 1), was sich in der Folge in einer variablen Mobilität auswirkt.

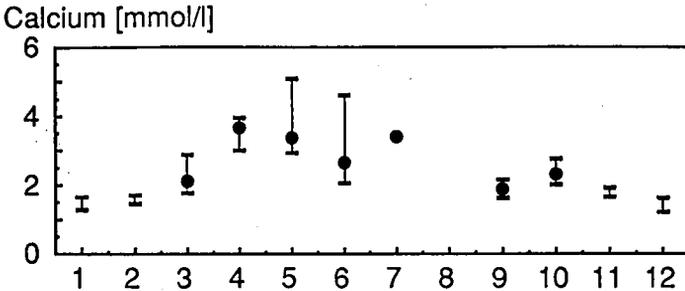


Abb. 2: Jahresverlauf von  $\text{Ca}^{2+}$  in der Bodenlösung einer Pararendzina in 18 cm Bodentiefe (aus Federer, 1993)

#### 4.2 Verwitterung

Wie im vorherigen Beispiel gezeigt wurde, wirkt die atmungsbedingte Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes in der Bodenluft beschleunigend auf die Verwitterung von Kalk und Silikaten. Im weiteren Sinne müßte deshalb ein erheblicher Teil der protolytischen Verwitterung unter dem Begriff "Biologische Verwitterung" subsumiert werden. Im engeren Sinne bleibt dieser Begriff jedoch der Verwitterung durch bioorganische Prozesse vorbehalten.

Tab. 1: Ca- und Cu-Spezierung in der Bodenlösung aus einer Pararendzina (in %) (Ah-Horizont, 18 cm Tiefe; Mintage2A, nach Federer, 1993)

|                            | Januar               | Juni                  |
|----------------------------|----------------------|-----------------------|
| Fulvat                     | 30 $\mu\text{mol/l}$ | 120 $\mu\text{mol/l}$ |
| $\text{Ca}^{2+}$           | 97                   | 86                    |
| Ca-Fulvat                  | -                    | 2                     |
| $\text{CaHCO}_3^+$         | 1                    | 2                     |
| $\text{CaSO}_4$            | 1                    | 10                    |
| $\text{Cu}^{2+}$           | 2                    | 6                     |
| Cu-Fulvat                  | 2                    | 13                    |
| $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ | 24                   | 49                    |
| $\text{Cu}(\text{OH})_2$   | 71                   | 26                    |

Ein schönes Beispiel liefern die Flechten, auf deren Bedeutung für die Gesteinszersetzung schon in den fünfziger Jahren hingewiesen wurde (SCHATZ et al., 1954, 1963) und die später von ROBERT et al. (1986, 1992) durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eindrücklich visualisiert wurde (Abb. 4). Schatz stellte fest, daß der pH beim Schütteln eines Gemisches von Gesteinsmehl und Flechtenpulver in Wasser absank. Er führte diesen Effekt auf die Komplexbildung von mehrwertigen Kationen von der Oberfläche der Mineralien durch die Flechtensäuren (Abb. 3) zurück.

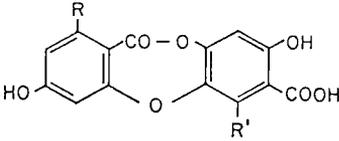
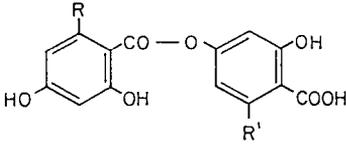


Abb. 3: Flechtensäuren.  
Oben: Depsid-Struktur.  
Unten: Depsidon-Struktur

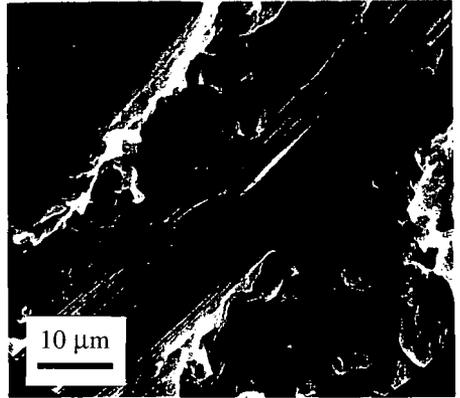


Abb. 4: Penetration von Flechtenhyphen durch Pakete von Biotitlagen (aus Robert & Berthelin, 1986)

In der Zwischenzeit wurde der Mechanismus der Gesteinsverwitterung durch niedermolekulare organische Komplexbildner, welche im Boden nachgewiesen werden können, von verschiedener Seite aufgeklärt. In der Abb. 5 ist die relative Auflösungsgeschwindigkeit von  $Al_2O_3$  durch 4 verschiedene Chelatbildner dargestellt. Die stärkste Wirkung weist Salicylat auf, welches, wie Abb. 3 zeigt, den aktiven Teil der Flechtensäuren darstellt.

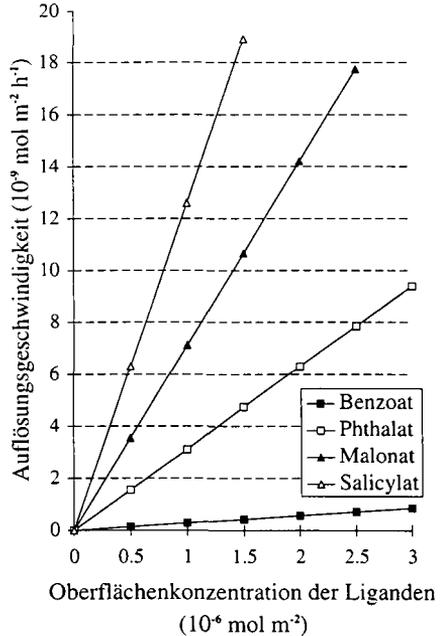


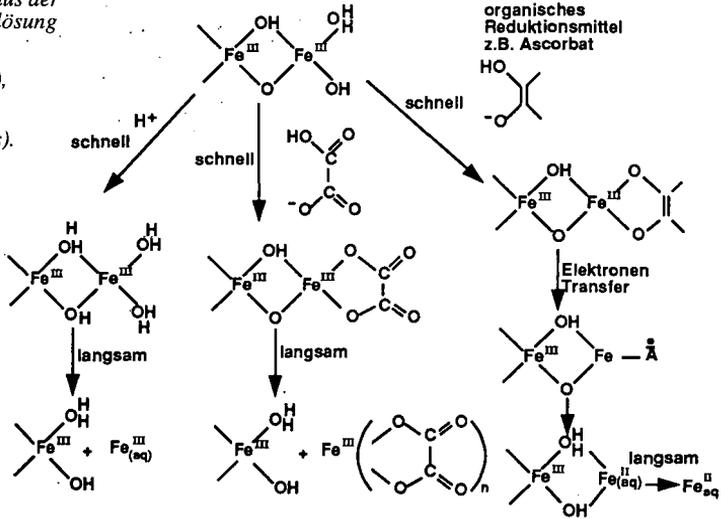
Abb. 5: Ligandinduzierte Auflösung von Aluminiumoxid als Funktion der Oberflächenkonzentration der Liganden (nach Sigg & Stumm, 1994)

Abb. 6 (aus SIGG & STUMM, 1994) zeigt vergleichend den Mechanismus der Eisen(III)-oxid-Auflösung durch Protonen, Oxalsäure und die (reduzierend wirkende) Ascorbinsäure.

In jedem Fall erfolgt zunächst in rascher Reaktion die Bildung eines Oberflächenkomplexes, wonach sich langsam ein Fe(III)aq-, bzw. ein Ligandenkomplex von der Oberfläche ablöst. Die Ablösung des Ligandenkomplexes erfolgt umso schneller, je stabiler der gebildete Komplex ist (Abb. 5). Die dargestellten Mechanismen gelten sinngemäß auch für Silikate.

Abb. 6: Mechanismus der Eisen(III)oxid-Auflösung durch

- Protonen (links),
  - Oxalat (Mitte)
  - Ascorbat (rechts).
- (Sigg & Stumm, 1994)



Eine indirekte biogene Verwitterungswirkung wurde von SPYRIDAKIS et al. (1967) aufgezeigt. In Modellversuchen mit Jungbäumen in Töpfen, welche als Substrat feinkörnigen Biotit enthielten, nahm gegenüber der Kontrolle die Korngröße rasch ab, der Biotit verwitterte zu Kaolinit und die Kationentauschkapazität nahm markant zu (Tab. 2).

Durch den hohen Kaliumbedarf der Pflanzen nimmt in der unmittelbaren Umgebung der Wurzeln der Kaliumgehalt der Bodenlösung ab. Dadurch wird die Herauslösung von Kaliumionen aus den Zwischenschichten des Biotitglimmers und in der Folge die Aufblätterung der Schichtpakete beschleunigt. Eine analoge Wirkung zeitigen die Flechten, deren Pilzpartner (Mykobionten) mit ihren Hyphen aufgeblätterte Biotitpakete zu durchdringen vermögen. (Abb. 4).

Tab. 2: Textur und Kationentauschkapazität von frischem und durch Jungbäume verwittertem Biotit (nach Spyridakis et al., 1967).

| Substrat<br>Baumart         | Korngrößenfraktionen in % |         |        |        | KAK<br>mmol kg <sup>-1</sup> |
|-----------------------------|---------------------------|---------|--------|--------|------------------------------|
|                             | 50-20 µm                  | 20-5 µm | 5-2 µm | < 2 µm |                              |
| Frischer Biotit             | 43.5                      | 39.6    | 16.3   | 0.6    | 5.9                          |
| Verwitterter Biotit         |                           |         |        |        |                              |
| • <i>Picea glauca</i>       | 38.2                      | 31.8    | 22.0   | 8.0    | 14.4                         |
| • <i>Thuja occidentalis</i> | 36.4                      | 28.5    | 22.7   | 12.4   | 12.8                         |

### 4.3 Wurzelausscheidungen

Die Flechten haben Mechanismen entwickelt, um trotz ungünstiger Umweltbedingungen zu den notwendigen Nährstoffen zu kommen. Können auch andere Organismen, z.B. höhere Pflanzen, auf ungünstige Verhältnisse reagieren? Die Pflanzenernährung kennt zahlreiche Strategien, welche sich im Laufe der Evolution entwickelt haben, um an schwer verfügbare Nährstoffe heranzukommen oder unerwünschte Schadstoffe auszuschließen. Als Beispiel seien hier lediglich die Symbiose Mykorrhiza/Wurzel sowie die vielfältige Wirksamkeit der Wurzelausscheidungen erwähnt. Untersuchungen der Gruppe Marschner in Hohenheim haben gezeigt, daß gewisse Wurzelausscheidungen gezielt ausgeschieden werden, um auf sehr niedrige oder schwer verfügbare Nährstoffangebote zu reagieren. So werden Keimlinge von Gerste, welche auf absolut eisenfreiem Substrat angezogen worden sind, zu einer verstärkten Synthese und Ausscheidung des Phytosiderophors *Mugineinsäure* (Abb. 7) angeregt, welches nach der Überführung der Keimlinge in normales Substrat eine verstärkte Eisen- und Spurenelementaufnahme induziert.

Dank ihrer extrem hohen Komplexbildungskonstante vermag die Mugineinsäure Eisen aus schwer löslichen Oxiden zu mobilisieren, wobei im Nebeneffekt auch die an der Oberfläche adsorbierten Spurenelemente mitgelöst und verfügbar gemacht werden (Tab. 3).

Tab. 3: Mobilisation von Spurenelementen (in nmol pro Gramm Wurzel und Tag) durch Wurzelexudate von Gerstenpflanzen (nach Marschner, 1995).

Fe+: Keimung in eisenhaltigem Substrat.

Fe-: Keimung in eisenfreiem Substrat

|    | Fe+ | Fe- |
|----|-----|-----|
| Fe | 25  | 125 |
| Zn | 46  | 150 |
| Mn | 150 | 256 |
| Cu | 9   | 50  |

Die Kenntnis dieser Vorgänge regt zu Überlegungen an, Wurzelausscheidungen gentechnologisch gezielt zu fördern, um nicht nur Mangelstoffe verfügbarer zu machen, sondern gleichzeitig unerwünschte Stoffe von den Wurzeln fernzuhalten. Verschiedentlich wurde gezeigt, daß ausgeschiedene Citronensäure in der Lage ist, in sauren Böden Aluminium chelativ zu binden und damit eine aluminiuminduzierte Schädigung des Wurzelwachstums zu reduzieren. Nun ist es kürzlich mexikanischen Forschern gelungen, das *Citrat-Synthase-Gen* (CS) vom Bakterium *Pseudomonas aeruginosa* in das Cytoplasma von Tabak- und Papayapflanzen zu übertragen (DE LA FUENTE et al., 1997). Dadurch wurde es möglich, Keimlinge zu erhöhter Produktion und Ausscheidung von Citronensäure anzuregen, was sich erwartungsgemäß in einer markanten Zunahme der Al-Toleranz auswirkte (Abb. 8). Die Forscher hoffen, die gleiche Technologie auch auf wichtige Nutzpflanzen wie Mais, Reis und Sorghum anwenden zu können, für welche, auf sauren Böden angepflanzt, die Al-Toxizität ein bedeutendes Problem darstellt.

### 4.4 Partikelkoagulation

Nicht nur die anorganischen Bodenbestandteile (Tonmineralien, Quarz, Silikate, Oxide) tragen eine elektrische Oberflächenladung, sondern auch die meisten Organismen. Bis zu einem gewissen Grad verhalten sich daher biotische und abiotische "Partikel" bezüglich elektrostatischer Anziehung und Abstoßung ähnlich.

Durch die Anlagerung von umgekehrt geladenen Ionen aus der Bodenlösung bildet sich an der Oberfläche der Partikel eine elektrische Doppelschicht, deren Dicke durch die Konzentration und Zusammensetzung der Lösung beeinflusst wird.

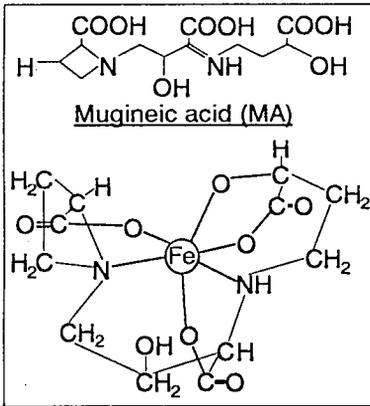


Abb. 7: Mugineinsäure und deren Fe(III)-Chelat (aus Marschner, 1995)

In einer verdünnten Lösung beträgt die Dicke der Doppelschicht um 100 nm, was etwa einem Zehntel der Größe eines mittleren Bakteriums entspricht. Mit zunehmender Konzentration der Ladungen in Lösung (zunehmende Elektrolytkonzentration und/oder Anwesenheit höher geladener Ionen) nimmt die Dicke der Doppelschicht ab und erreicht in Salzböden wenige nm. Gleichsinnig geladene Teilchen werden bei niedriger Elektrolytkonzentration (dicke Doppelschicht) voneinander abgestoßen, sie dispergieren. Bei hoher Elektrolytkonzentration werden sie voneinander angezogen, sie koagulieren, bzw. aggregieren (vgl. dazu STUMM & MORGAN, 1996, chapter 14). Im Boden sind Partikel nicht nur gelösten einfachen Ionen, sondern auch polymeren geladenen Molekülen ausgesetzt (z.B. DOC<sup>2</sup>, Huminstoffe). Diese werden von den Partikeloberflächen adsorbiert, wodurch sich die Aggregationskinetik und damit auch die Partikelmobilität verändert.

<sup>2</sup> DOC: Dissolved Organic Carbon

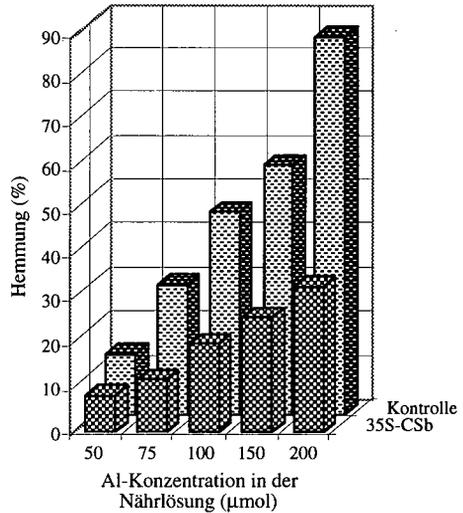


Abb. 8: Hemmung des Wurzelwachstums von Kontroll- und (35S-CSb)-Tabakkeimlingen durch unterschiedliche Al-Konzentrationen (nach de la Fuente et al. 1997)

Abb. 9 zeigt die Aggregationskinetik einer Kaolinit suspension bei variierendem TOC-Gehalt<sup>3</sup>. Während die reine Kaolinit suspension unter den gegebenen Bedingungen rasch aggregiert, was sich in einem zunehmenden hydrodynamischen Durchmesser der "Teilchen" äußert, vermögen schon kleinste Mengen Huminsäure die Aggregationsrate zu reduzieren und die Suspension zu stabilisieren. Da Huminstoffe (TOC) Folgeprodukte von biologischen Prozessen im Boden darstellen, haben wir es hier mit einer *indirekten Wirkung* der Organismen zu tun.

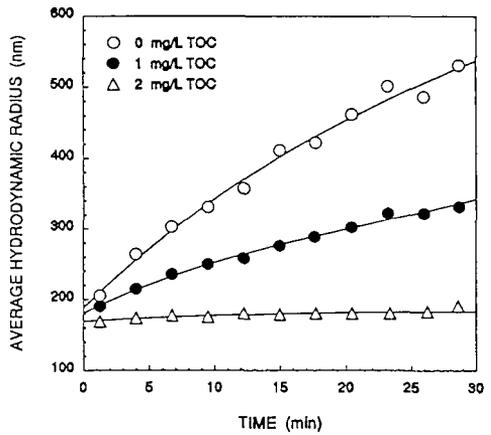


Abb. 9: Einfluß von Huminsäure auf die Aggregationskinetik von Kaolinit (25 mg L<sup>-1</sup>, pH 4, 0.01 M NaClO<sub>4</sub>; aus Kretzschmar et al. 1997)

Wie die abiotischen Kolloide des Bodens tragen auch die Mikroorganismen (MO) eine oberflächliche Ladung. Sie sind damit den selben physikalischen Gesetzen unterworfen wie z.B. Hämatit oder Kaolinit. Auch bei der Haftung der MO spielen Polymere eine wichtige Rolle und können, je nach Ladungsverhältnissen, die Attraktion verstärken oder erschweren. Nach VAN LOOSDRECHT et al. (1990) und anderen kommt zumindest in der ersten Phase der Bindung von MO an Oberflächen das Wechselspiel von *van der Waals* Kräften und *elektrostatischer Interaktion* zum Zuge. In der Folge können die MO allerdings, im Gegensatz zu abiotischen Partikeln, die Haftung durch Ausbildung von Fibrillen verstärken.

## 5. Schlußfolgerungen

Die vorgestellten Beispiele beinhalten biologische, chemische, physikalisch-chemische und mineralogische Aspekte. Für den Bodenökologen, welcher auf dieser Ebene arbeitet, erweist sich die *interdisziplinäre Arbeit* als eine zwingende Notwendigkeit. Was dies für den einzelnen bedeutet, hat der deutsche Wissenschaftstheoretiker Hans Julius Schneider in einem Aufsatz zum Wesen der interdisziplinären Arbeit kompromißlos formuliert: „*Wer interdisziplinär arbeiten will, muß aus seinen eigenen Disziplinierungen bildlich gesprochen 'rückwärts hinaus kriechen', um dann zu versuchen, einerseits seine eigene Disziplinierung kritisch zu betrachten, und andererseits die spezifischen Disziplinierungsformen der Kollegen wenigstens ansatzweise nachzuvollziehen. Interdisziplinäres Arbeiten im eigentlichen Sinne erfordert also die Fähigkeit der Distanzierung von der gewohnten Disziplinierungsweise und die Fähigkeit, sich zumindest in Ansätzen die Sicht einer anderen Disziplin zu eigen zu machen* (SCHNEIDER, 1993).“ In diesem Sinne war der Ent-

<sup>3</sup> TOC: Total Organic Carbon

scheid, die *AG BODENÖKOLOGIE* der DBG nicht einer bestimmten Kommission zuzuordnen, sondern dem Gesamtvorstand zu unterstellen, richtig und zukunftsweisend. Nachdem sich die Wissenschaft vom Boden immer stärker in Teildisziplinen aufspaltet, kommt der Bodenökologie wohl immer mehr die Rolle einer verbindenden Dachdisziplin zu, eine Rolle, die früher von der klassischen Bodenkunde wahrgenommen wurde. Es ist zu hoffen, daß möglichst viele Bodenwissenschaftler die Chance der Zusammenarbeit, wie sie oben skizziert wurde, wahrnehmen, sowohl auf der Seite der Grundlagenwissenschaften als auch auf der Seite der Ökologen.

### Verdankung:

Für wertvolle Anregungen und eine kritische Durchsicht des Manuskripts danke ich Gabriele Broll (Münster) und Ruben Kretzschmar (Zürich) herzlich. Ebenso herzlicher Dank gilt Michel Robert (Versailles) sowie Josef Zeyer (Zürich) für Bildmaterial und Literaturhinweise.

### Literatur:

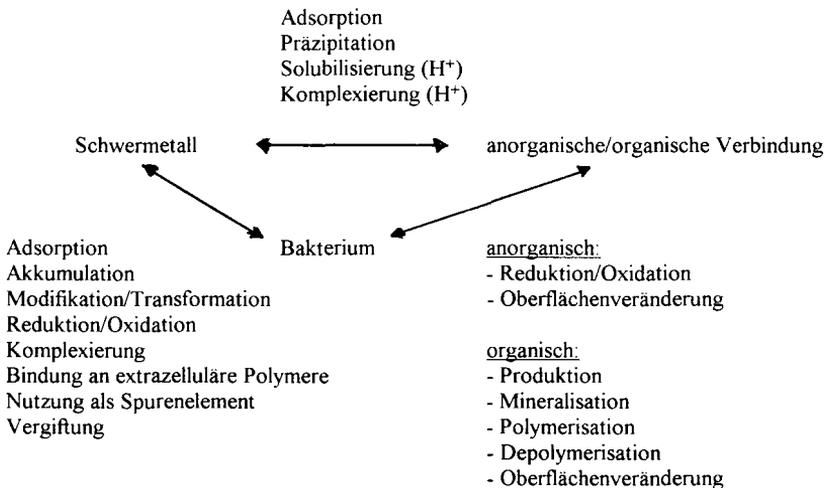
- Beare, M.H., Coleman, D.C., Crossley, D.A., Hendrix, P.F., Odum, E.P. (1995): A hierarchical approach to evaluating the significance of soil biodiversity to biogeochemical cycling. *Plant and Soil* 170, 5-22.
- Braun-Blanquet, J. (1964): Pflanzensozioökologie. Grundzüge der Vegetationskunde. 3. Aufl., Springer-Verlag, Wien.
- Broll, G., Körschens, M. (1995): Die Definition von Bodenökologie und ihre Stellung innerhalb der DBG. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 78, 127-128.
- Buyanovsky, G.A., Wagner, G.H. (1983): Annual cycles of carbon dioxide level in soil air. *Soil Sci. Soc. A. J.* 47, 1139-1145.
- Coleman, D.C., Crossley, D.A. (1996): *Fundamentals of soil ecology*. Academic Press.
- DBG, 1995: Workshop Bodenökologie. In: *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 78, 1-128.
- Federer, P. (1993): Verteilung und Mobilität der Schwermetalle Cd, Cu und Zn in anthropogen belasteten, kalkreichen Böden. Diss. ETH Zürich, Nr. 10169.
- de la Fuente, J.M., Ramirez-Rodriguez, V., Cabrera-Ponce, J., Herrera-Estrella, L. (1997): Aluminium tolerance in transgenic plants by alteration of citrate synthesis. *Science* 276, 1566 - 1568.
- Gisi, U., Schenker, R., Schulin, R., Stadelmann, F.X., Sticher, H. (1997): *Bodenökologie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart und New York, 2. Auflage, 350 Seiten.
- Jenny, H. (1941): *Factors of Soil Formation. A System of Quantitative Pedology*. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York and London.
- Killham, K. (1994): *Soil Ecology*. Cambridge University Press. Cambridge UK.
- Kretzschmar, R., Hesterberg, D., Sticher, H. (1997): Effect of adsorbed humic acid on surface charge and flocculation of kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61, 101-108.
- Kretzschmar, R., Holthoff, H., Sticher, H. (1997): Influence of pH and humic acid on coagulation kinetics of kaolinite: A dynamic light scattering study (submitted).
- van Loosdrecht, M.C.M., Norde, W., Lyklema, J., Zehnder, A.J.B. (1990): Hydrophobic and electrostatic parameters in bacterial adhesion. *Aquatic Sciences*, 52, 103-114.
- Marschner, H. (1995): *Mineral Nutrition of Higher Plants*. 2nd. ed., Academic Press. London and San Diego.
- Robert, M. (1990): Rôle du facteur biologique dans la formation des sols. *Sciences* 92, (2/3) 73-107.
- Robert, M., Berthelin, J. (1986): Role of biological and biochemical factors in soil mineral weathering. In: P.M. Huang and M. Schnitzer (eds.): *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. SSSA special publication No. 17, Madison, pp. 453-495.
- Schatz, A. (1963): Soil microorganisms and soil chelation. The pedogenic action of lichen and lichen acids. *Agric. Food Chem.* 11, 112-118.
- Schneider, H.J. (1993): Distanz zur Disziplin - Besonderheiten interdisziplinären Arbeitens. *Universitas* 48, 362-376.
- Sigg, L., Stumm, W. (1994): *Aquatische Chemie*, 3. Aufl. vdf Zürich.
- Spyridakis, D.E., Chesters, G., Wilde, S.A. (1967): Kaolinitization of biotite as a result of coniferous and deciduous seedling growth. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 31, 203-210.
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1996): *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley & Sons, Inc. New York.

## Biologische Regelmechanismen in Böden und Sedimenten

von

SCHINK, B.:

Aus der Sicht des Mikrobiologen sind Böden extrem heterogen strukturierte Lebensräume, die den besiedelnden Mikroorganismen eine enorme Vielfalt von Lebensbedingungen bieten. Auf engstem Raum, d.h. in der Größenordnung von wenigen 10 - 100 µm, sind grundverschiedene Versorgungssituationen mit Sauerstoff, Feuchtigkeit, organischen oder anorganischen Substraten, Einflüsse von möglicherweise toxischen Substanzen, Schwermetallen, polymeren organischen Verbindungen etc. gegeben, die die Lebensbedingungen von Mikrokolonie zu Mikrokolonie dramatisch beeinflussen und überdies auch ständigen zeitlichen Fluktuationen hinsichtlich Temperatur, Feuchtigkeit und allen anderen Effektoren unterworfen sind. Mikroorganismen, d.h. im Boden vor allem Bakterien und niedere Pilze, sind am Umsatz der verschiedenen organischen und anorganischen Komponenten des Bodens in vielfältiger Weise beteiligt (Abb. 1):



**Abb. 1: Wechselwirkungen von Mikroorganismen mit organischer und anorganischer Substanz und mit Schwermetallen**

Metalle und mineralische Bestandteile des Bodens können als Oberflächen für Adsorptionen dienen, sie können an ihrer Oberfläche modifiziert oder transformiert oder in verschiedene Redoxprozesse einbezogen werden. Gelöste Metallionen binden an extrazelluläre mikrobielle Polymere, können als Spurenelemente die Aktivität der Mikroorganismen fördern oder umgekehrt mikrobielle Aktivitäten durch toxische Einflüsse beeinträchtigen. Organische Verbindungen werden zum Teil von Mikroorganismen produziert, z.B. in Form extrazellulärer Polymere (Polysaccharide, Proteine, auch Nukleinsäuren). Weit wichtiger im Boden ist sicher die Aktivität der Mikroorganismen in der Mineralisation organischer Verbindungen, wobei nicht immer vollständige Oxidationen zu erwarten sind, sondern häufig nur partielle Modifikationen erfolgen, deren Produkte weiter reagieren und zur Bildung z. B. von Huminstoffen führen. Diese wiederum bilden eine wesentliche Komponente des Bodens als Ionenaustauscher, Wasserspeicher und Puffer und überdecken fast alle mineralischen Oberflächen mit einem organischen Film. Schließlich gibt es auch noch intensive Wechselwirkungen zwischen mineralischen, gelösten und gebundenen anorganischen Verbindungen und den organischen Bodenbestandteilen, die vor allem in Form von Adsorption, Präzipitation, Solubilisierung und Komplexbildung wirksam werden. Es ist offenkundig, daß Mikroorganismen durch Veränderung der verschiedenen Bodenkomponenten auch in diese rein chemischen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Bodenbestandteilen eingreifen. Die Vielfalt der mikrobiellen Aktivitäten im Boden sind in einer Übersicht in Tab. 1 zusammengefaßt.

**Tab. 1: Funktionen von Mikroorganismen im Boden**

1) Abbau organischer Reststoffe

- mit  $O_2$
- mit  $NO_3^-$  ---->  $N_2$  (Denitrifikation)  
                              ---->  $NH_4^+$  (Ammonifikation)
- mit Fe(III) ----> Fe(II)
- mit  $SO_4^{2-}$  ---->  $H_2S$ , (FeS)
- mit  $CO_2$  ---->  $CH_4$

2) Oxidation von

- $NH_4^+$  ---->  $NO_3^-$
- $H_2S$  ---->  $SO_4^{2-}$
- $CH_4$  ---->  $CO_2$

3) Fixierung von  $N_2$  ---->  $NH_4^+$ , org. N

- frei (*Azotobacter*, *Bacillus*, *Xanthobacter*, *Clostridium* etc.)
- symbiontisch (*Rhizobium*, *Frankia*)

4) Humifizierung

5) Abbau von Fremd- und Schadstoffen

6) Aufbereitung von Oberflächenwasser auf dem Weg zum Grundwasser

7) Strukturbildung (Pilze, Actinomyceten)

8) Oxidation von atmosphärischen Spurengasen

- $H_2$ , CO,  $CH_4$ , NO,  $N_2O$ , CSO,  $CS_2$ ,  $CH_3SH$ ,  $CH_3SCH_3$ ....

9) Aufrechterhaltung der tierischen Verdauung (Bodenfauna)

Ein kurzer Beitrag wie dieser kann sich nur auf wenige Einflußgrößen bei der Betrachtung mikrobieller Aktivitäten im Boden beschränken. Hier soll der Sauerstoff herausgegriffen werden, da er nicht nur die Lebensbedingungen im Boden im Allgemeinen wesentlich beeinflusst, sondern auch sehr spezifisch die Chemie des Bodensystems und der mikrobiellen Abbaureaktionen bestimmt. Naturgemäß nimmt man in gut durchlüfteten Böden eine weitgehend vollständige Versorgung mit Sauerstoff in allen Bodenkompartmenten an. Dennoch gibt es auch in trockenen und gut durchlüfteten Böden Mikrokompartimente, in denen der zudiffundierende Sauerstoff durch mikrobielle Zehrungsaktivitäten so intensiv verbraucht wird, daß absolut anoxische Mikronischen verbleiben. Erhöhte Feuchtigkeit des Bodens behindert den Sauerstoffzutritt, und staunasse Böden sind dafür bekannt, daß sie durchweg sehr schlecht mit Sauerstoff versorgt sind. Extremfälle dieser Art sind Sümpfe, Tundren und unter den landwirtschaftlich genutzten Böden die Reisfelder, die zumindest periodisch aufgrund der intensiven Bewässerung völlig anoxische Zustände annehmen und damit recht gut mit Gewässersedimenten vergleichbar werden (siehe unten). Es sei aber auch daran erinnert, daß der belebte Boden nicht nur von freien Mikroorganismen, sondern auch von zahlreichen Vertretern der Mikrofauna besiedelt ist, die die verschiedenen Bodenbestandteile durch mechanische Zerkleinerung und partielle Verdauung ständig verändern. An dieser Verdauung sind vor allem Mikroorganismen im Verdauungsapparat dieser Bodenbewohner (Springschwänze, Asseln, diverse Würmer, in tropischen Böden bodenfressende Termiten) beteiligt, die wesentliche Beiträge zum Stoffumsatz im Boden insgesamt leisten und im Inneren ihrer Wirte unter weitgehend anoxischen Verhältnissen aktiv sind. Die Bedeutung dieser intrainestinalen mikrobiellen Abbauaktivitäten im Verhältnis zu den im freien Boden stattfindenden, extraintestinalen Aktivitäten ist schwer abzuschätzen; in jedem Fall finden sie unter gänzlich anderen physikochemischen Randbedingungen statt als im meßtechnisch leichter zugänglichen freien Boden. Für den globalen Kohlenstofffluß wird angenommen, daß 30 - 50 % der Mineralisationsaktivität auf der Erde primär unter Sauerstoffausschluß verläuft und die Produkte erst sekundär dem Sauerstoff ausgesetzt werden. Eine Abschätzung der Relevanz anaerober Abbauaktivitäten im Boden ist zur Zeit noch nicht möglich. Sicherlich spielen gerade die sauerstoffbegrenzt ablaufenden, intrainestinalen mikrobiellen Aktivitäten (Breznak und Brune, 1994) eine weit größere Rolle als man bisher angenommen hat.

### **Einfluß des Sauerstoffs auf mikrobielle Abbauprozesse**

Während der Abbau von Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten in Gegenwart und Abwesenheit von Sauerstoff nach prinzipiell ähnlichen biochemischen Konzepten abläuft - von deutlich unterschiedlichen Energieausbeuten einmal abgesehen - , so sieht die Chemie des Abbaus bei anderen organischen Verbindungen in Gegenwart und Abwesenheit von Sauerstoff grundverschieden aus. In Gegenwart von Sauerstoff werden inerte Verbindungen wie aromatische

Komponenten, Etherverbindungen und Kohlenwasserstoffe durch Bakterien primär durch Oxygenasereaktionen angegriffen, die Elektronen aus dem inerten Kohlenstoff-Wasserstoff-Gefüge der jeweiligen Verbindung abziehen, die Verbindung polarer und damit einem weitergehenden mikrobiellen Abbau zugänglich machen. Derartige Oxygenasereaktionen (Mono- und Dioxygenasen) sind gut bekannt; es muß jedoch betont werden, daß diese Reaktionen ausschließlich im Zellinneren ablaufen können. Dies erfordert, daß Verbindungen, die durch bakterielle Oxygenasen angegriffen werden, membrangängig sein müssen, d. h. allenfalls Molekularmassen bis ca. 200 erreichen dürfen und dabei nach Möglichkeit weitgehend unpolar sein sollten. Höhermolekulare und vor allem polare Verbindungen können nicht durch Oxygenasereaktionen angegriffen werden, da sie die Zellmembran nicht in hinreichender Rate durchschreiten können. Für den Angriff auf solche Verbindungen, inklusive Lignin und Huminstoffe, kann nach bisheriger Kenntnis ausschließlich das ligninolytische Enzymsystem von Pilzen verantwortlich gemacht werden (Kirk et al., 1987). Da dieses System mit Peroxiden als Kofaktor arbeitet, kann es nur in Gegenwart von Sauerstoff aktiv werden. Ob es in Abwesenheit von Sauerstoff geeignete Mechanismen gibt, polymere aromatische Strukturen anzugreifen, ist noch offen (siehe unten). Monomere aromatische Verbindungen werden durchaus in Abwesenheit von Sauerstoff angegriffen, jedoch durch gänzlich andere Reaktionen als aerob. Prinzipiell wird die Stabilität des aromatischen Rings durch einen reduktiven Schritt aufgehoben, d. h. es werden Elektronen in das mesomere  $\pi$ -Elektronensystem des Rings eingespeist. Diese Reaktionen sind energetisch aufwendig und müssen durch einigen Energieaufwand seitens der Zelle ermöglicht werden.

Für den Sauerstoff-unabhängigen Abbau von Benzoat durch nitratreduzierende Bakterien ist ein gut belegter Abbauweg ausgearbeitet worden (Fuchs et al. 1994; Abb. 2); für phenolische

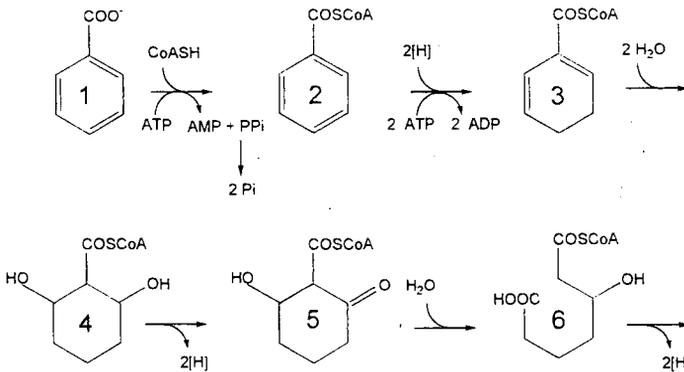


Fig. 2: Einleitende Reaktionen im anaeroben Abbau von Benzoat (nach Fuchs et al., 1994).

Verbindungen gibt es eine Reihe Alternativen, die durchweg ebenfalls mit einem Reduktionsschritt zur Aufhebung des stabilen aromatischen Zustandes beginnen (Schink et al., 1992). Neuerdings gibt es auch Belege für primär oxidative anaerobe Angriffe, so z.B. beim Nitrat-abhängigen Abbau von Resorcin und Resorcin-Derivaten (Gallus und Schink, 1997; Philipp und Schink, in Vorbereitung). Erste Hinweise existieren auch für einen Sauerstoff-unabhängigen Abbau von Naphthalin und Anthracen; über die zugrundeliegenden Abbauewege ist jedoch noch nichts bekannt. Offensichtlich kann über die reine Verfügbarkeit von molekularem Sauerstoff hinaus auch das Redoxpotential des jeweils vorherrschenden Milieus noch Einfluß auf die eingeschlagenen Abbauewege nehmen. Wieweit polymere aromatische Verbindungen und Huminstoffe unter Ausschluß von Sauerstoff mikrobiell verändert werden können, ist zur Zeit noch nicht abschließend zu bewerten.

### **Die Bildung gebundener Rückstände**

Auch einfache synthetische oder natürliche aromatische Verbindungen, für die ein mikrobieller Abbau prinzipiell problemlos erscheint, werden im Boden nicht sogleich vollständig verwertet, sondern führen zu nicht extrahierbaren Rückständen, die im weiteren Sinne den Huminstoffen zuzurechnen sind (Führ et al., 1991). Für das Herbizid Bentazon haben wir die Bildung solcher gebundener Rückstände anhand von Derivaten verfolgen können, die im Anthranilsäureanteil dieser Verbindung radioaktiv markiert war. Diese Markierung wurde zeitabhängig in immer größere Subfraktionen der Huminstoffe des Ackerbodens eingebaut (Knauber et al., 1997), wobei molekularer Sauerstoff vor allem für die initiale Aktivierung des Substrats erforderlich war. An der Einbindung der markierten Reste in die polymere Bodenmatrix waren aufgrund von Hemmstoffversuchen sowohl Pilze als auch Bakterien wesentlich beteiligt, wobei offen bleibt, welchen Anteil an diesen gebundenen Rückständen auch die gebildete Biomasse ausmacht. Die Mineralisation von Bentazon hingegen war eindeutig auf molekularen Sauerstoff angewiesen. Ein erhöhter Sauerstoffanteil führte zu vermehrter Bildung von höhermolekularen Huminsäuren und Huminen (Knauber et al., 1998).

### **Redoxprozesse in Sedimenten**

Die enorme Heterogenität des ungesättigten Bodens macht eine Analyse der Reaktionsbedingungen mikrobieller Aktivitäten außerordentlich schwierig. Gewässersedimente sind demgegenüber vergleichsweise einfach strukturierte Systeme, die dem Boden in ihrer durch mineralische Partikel dominierten Struktur ähneln, jedoch als Folge der Wassersättigung über ein weitgehend homogenes Dispersionsmedium verfügen. Die Sedimente der meisten größeren Gewässer in unseren Breiten sind über den gesamten Jahreslauf hinweg an der Oberfläche gut mit Sauerstoff versorgt. In die Tiefe hinein bildet sich als Folge der verschiedenen Prozesse des mikrobiellen Abbaus organischer Substanz eine Zonierung redoxaktiver Verbindungen aus, die

sich z.B. im profundalen Bodenseesediment wie folgt darstellt: Sauerstoff wird innerhalb der obersten 4 mm des Sediments aufgezehrt, Nitrat dringt noch bis in eine Tiefe von ca. 8 mm vor, der Übergang von oxidiertem Eisen(III)oxohydroxid zu partikulären Eisen(II)salzen (Carbonat, Hydroxide) vollzieht sich über einen Tiefenbereich von 1 - 4 cm, Sulfid wird von einer Tiefe von 2,5 cm an nachweisbar und erreicht ein Maximum in einer Tiefe von 6 - 7 cm, nimmt dann aber gegen 12 cm Tiefe völlig ab. In diesem Bereich ist dann deutlich Methan als Endprodukt des anaeroben mikrobiellen Abbaus nachweisbar. Diese Sequenz von oxidierten und reduzierten Substraten bzw. Produkten des mikrobiellen Stoffwechsels ist durch die Thermodynamik der zugrundeliegenden Redoxprozesse bestimmt und im Prinzip in dieser Weise an jedem Sauerstoff-limitierten Standort zu verfolgen; nur die Dimensionen unterscheiden sich dramatisch, wenn man etwa ein Tiefseesediment oder eine Sauerstoff-limitierte Bodenkrume ansieht. Wegen ihrer deutlich besser analysierbaren Strukturierung eignen sich Sedimente z.B. dazu, Redoxprozesse und den Einfluß der verschiedenen redoxaktiven Komponenten auf mikrobielle Abbauvorgänge zu untersuchen. Erwartungsgemäß findet an der Sedimentoberfläche, wie auch schon in der freien Wassersäule, eine Sauerstoff-abhängige Bildung von Huminstoff-ähnlichen Verbindungen statt, die man im Gewässer Gelbstoffe nennt. Diese Gelbstoffe sind sehr ähnlich strukturiert wie terrestrische Huminstoffe, wenn auch der Anteil aromatischer Komponenten im wäßrigen System häufig geringer ausfällt als im terrestrischen Bereich. Im tieferen Sediment, zu dem der Sauerstoff keinen Zutritt mehr hat, werden monomere aromatische Verbindungen, die z.B. aus dem Abbau von aromatischen Aminosäuren oder Nukleinsäuren freiwerden, nicht mehr durch Sauerstoff-abhängige Aktivierungen polymerisiert werden können. Wenn überhaupt Polymere gebildet werden, so sollte, entsprechend den oben dargelegten Vergleichen, die Chemie solcher Polymerisationen anders aussehen als im Sauerstoff-versorgten Anteil des Sediments. Ob unter anoxischen oder gar deutlich reduzierenden Verhältnissen, wie sie zumindest im sulfidischen Bereich des Sediments gegeben sind, noch ein Abbau polymerer Huminstoffe stattfindet, ist bislang offen. Profile der gelösten Huminstoffe im Porenwasser des Sedimentes zeigten ein Maximum mit ca. 3 µg Huminstoff pro ml Sediment in einer Tiefe von 2 - 3 cm. Mit fortschreitender Tiefe nimmt der Gehalt an Huminsäuren ebenso wie der der gesamten organischen Kohlenstoffverbindungen (TOC) kontinuierlich ab. Man könnte daraus schließen, daß im tieferen Sediment in Abwesenheit von Sauerstoff Huminstoffe abgebaut werden. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die tieferen Sedimentschichten historisch älter sind und aus Zeiten hervorgehen, als der See weniger produktiv war als heute und entsprechend weniger organischen Kohlenstoff in die Sedimente eingelagert hat. Huminstoffe in Sedimenten haben kürzlich neues Interesse dadurch gewonnen, daß sie offensichtlich als Elektronencarrier zwischen den verschiedenen mikrobiellen Komponenten und strukturgebundenen Elektronen-akzeptorsystemen vermitteln können (Lovley et al., 1996). Sie sind also auch im Gewässersediment nicht nur eine weitgehend inerte organische Komponente, die sich dem mikrobiellen Abbau nur zögernd zugänglich zeigt, sondern greifen möglicherweise auch aktiv in die Redoxprozesse in diesem räumlich relativ gut strukturierten Lebensraum ein. Gerade in der

Wechselwirkung mit den Reduktions- und Oxidationsvorgängen an den verschiedenen Eisenspecies sollte den Huminstoffen eine besondere Bedeutung zukommen.

### Zusammenfassung

Unter der Vielzahl verschiedener Einflußgrößen, die die mikrobielle Aktivität im Boden bestimmen, nimmt der Sauerstoff eine prominente Rolle ein, weil er nicht nur die Chemie des Milieus allgemein beeinflusst, sondern auch unmittelbar in die mikrobiellen Abbauprozesse, insbesondere in den Abbau aromatischer Verbindungen und Huminstoffe eingreift. Die Bedeutung sauerstofffreier Mikrokompartimente für die Mineralisationsvorgänge im Boden ist vor allem hinsichtlich der mikrobiellen Aktivitäten in weitgehend anoxischen Verdauungssystemen von niedrigen Evertebraten neu zu bewerten. Monomere aromatische Verbindungen können auch in Abwesenheit von Sauerstoff vollständig mineralisiert werden, wobei grundsätzlich eine andere Biochemie als in Gegenwart von Sauerstoff genutzt wird. Polymere aromatische Verbindungen, vor allem Lignin und Huminstoffe, bedürfen für einen effizienten Abbau des molekularen Sauerstoffs; ein nennenswerter Abbau ohne Beteiligung von Sauerstoff konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Aus der Analyse von Seesedimenten läßt sich schließen, daß auch dort Huminstoffe in den obersten Sedimentschichten akkumulieren und zur Tiefe hin deutlich abnehmen. Ob sich hinter dieser Abnahme ein mikrobieller Abbauprozess in Abwesenheit von Sauerstoff verbirgt, bedarf noch gründlicher Untersuchung.

### Literatur

- Breznak, J. A., A. Brune: Role of microorganisms in the digestion of lignocellulose by termites. *Annu. Rev. Entomol.* 39, 453-487 (1994)
- Fuchs G, Mohamed M, Altenschmidt U, Koch J, Lack A, Brackmann R, Lochmeyer C, Oswald B (1994) Biochemistry of anaerobic biodegradation of aromatic compounds. In: Ratledge C (ed) *Biochemistry of microbial degradation*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands, pp 513-553
- Führ, F., W. Steffens, W. Mittelstaedt, B. Brumhard: Lysimeter experiments with <sup>14</sup>C-labeled pesticides - an agroecosystem approach, pp. 37-48 in Frehse, H. (ed.): *Pesticide chemistry*, VCH-Verlag, Weinheim (1991)
- Gallus, C., B. Schink: Anaerobic degradation of  $\alpha$ -resorcylate by *Thauera aromatica* strain AR-1 proceeds via oxidation and decarboxylation to hydroxyhydroquinone. *Arch. Microbiol.* (in press)
- Knauber, W.-R., A. J. Krotzky, B. Schink: Gradient gel electrophoretic characterization of humic substances and of bound residues of the herbicide Bentazon. *Soil Biol. Biochem.* (in press)
- Knauber, W.-R., A.J. Krotzky, B. Schink: Metabolism of bentazon in soil. *Environ. Sci. Technol.* (eingereicht)
- Kirk, T. K., R. L. Farrell: "Enzymatic combustion": the microbial degradation of lignin. *Annu. Rev. Microbiol.* 41, 465-505 (1987)

Lovley, D. R., J. D. Coates, E. L. Blunt-Harris, E. J. P. Philips, J. C. Woodward: Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature* 382, 445-447 (1995)

Schink, B., A. Brune, S. Schnell: Anaerobic degradation of aromatic compounds. *In: Microbial degradation of natural products*, G. Winkelmann, ed., pp. 219-242, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1992)

**BEITRÄGE**

**KOMMISSION I**

**Band 85**

**Heft 1**

**1997**



**Eindringwiderstand von Einzelaggregaten nach Rekultivierung  
von Lehmgruben  
von  
BECHER, H.H.**

Zur Entnahme von Kies, Sand, Lehm oder Ton müssen die darüber liegenden Bodenschichten, getrennt nach Ober- und Unterboden, beseitigt werden. Nach Ausbeutung der Gruben müssen die Gruben, so weit es möglich ist, durch Rekultivierungsmaßnahmen der ursprünglichen Nutzung wieder zugeführt werden. Während beider Maßnahmen werden die Bodenmassen der Überdeckung häufig unter ungünstigen Witterungs- und Bodenverhältnissen bewegt. Durch die damit verbundene Knetarbeit und die Auflast der Maschinen werden die Böden und deren Aggregate übermäßig verdichtet. Die Wirksamkeit dieser Verdichtung wird am Beispiel von Lehmgruben zum Abbau von Ziegeleiten im nördlichen Oberbayern dargelegt.

Aus Bodenprofilen, deren Rekultivierung bis zu 12 Jahre zurücklag, und aus einer erodierten Parabraunerde wurden 1981 Bodenproben entnommen (BECHER, 1985). Die Tongehalte der Parabraunerde betragen im  $A_p$  27%, im  $B_t$  40%. Die rekultivierten Böden hatten Tongehalte zwischen 30% und 40%. Infolge Einmischens von C-Löß wiesen die rekultivierten Böden pH-Werte zwischen 7,0 und 7,5 auf, die Parabraunerde hatte Werte um 6,1. Durch die Verdichtung wurde die Lagerungsdichte der Horizonte, ermittelt an ungestörten Zylinderproben, um etwa  $0,1-0,15g/cm^3$  erhöht. Nach Lufttrocknung wurden 10-20mm große Aggregate abgesiebt. Jeweils 10 dieser Aggregate wurden auf 6 Wasserspannungen zwischen  $0hPa$  und  $600hPa$  eingestellt. Anschließend wurde der Eindringwiderstand mit einer Sonde von  $0,55mm$  Durchm. und  $10^\circ$  Spitzenwinkel bei einer Eindringgeschw. von  $3,25mm/min$  durch Einzelsondierung je Aggregat bestimmt (BECHER, 1978). Je Boden wurden insgesamt 60 Sondierungen vorgenommen.

Die Ergebnisse aller 1080 Sondierungen können selbstverständlich nicht dargestellt werden. Die Variabilität zwischen den 10 Einzelsondierungen bei einer Wasserspannung (Abb. 1a) und folglich die Standardabweichungen der Mittelwert-Kurve (Abb. 1b) sind beträchtlich. Deshalb wurden zur besseren Übersichtlichkeit die Standardabweichungen bei den Mittelwert-Kurven eines Bodens in den übrigen Abbildungen weggelassen. Im allgemeinen wies bei allen Wasserspannungen der

B<sub>1</sub>-Horizont der Parabraunerde höhere Eindringwiderstände als der A<sub>p</sub>-Horizont auf. Im Vergleich zur Parabraunerde besaßen die Aggregate aus den rekultivierten Böden jeweils höhere Eindringwi-

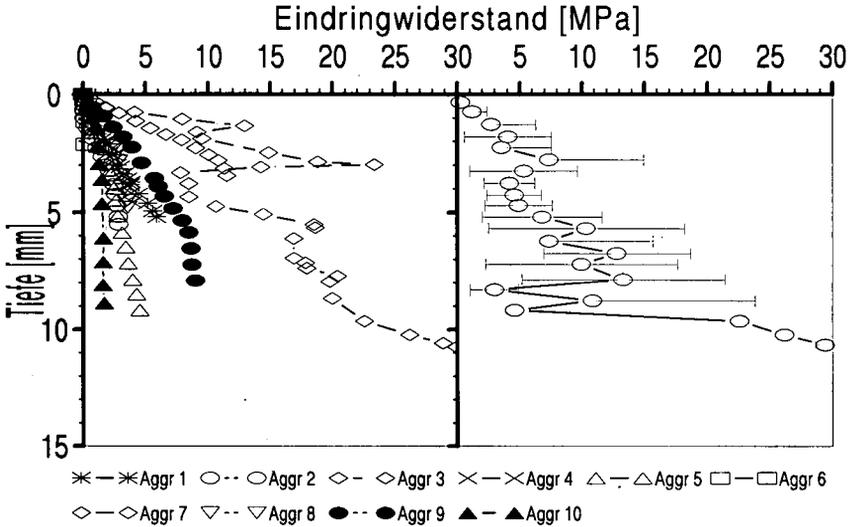


Abb. 1: Eindringwiderstand-Tiefen-Beziehungen für Aggregate aus dem R<sub>1</sub>-Horizont eines 1969 rekultivierten Bodens bei  $\psi = -300 \text{ hPa}$ : a) für 10 Einzelaggregate, b) Mittelwert-Kurve einschl. Standardabweichungen

derstände, wie die Darstellungen für den B<sub>1</sub>- und einige R<sub>1</sub>-Horizonte zeigen (Abb. 2). Auffällig ist, daß die Aggregate der älteren Rekultivierungen geringere Eindringwiderstände aufwiesen als die der jüngeren. Auch Bodenmaterial, das 1981 zur Rekultivierung verwendet werden sollte und noch aufgehäuft war, reiht sich ein (Abb. 2f).

Im Vergleich zu der erodierten Parabraunerde wiesen die R<sub>1</sub>-Horizonte der Rigosole bis  $\psi = -200 \text{ hPa}$  im Mittel um  $2 \text{ MPa}$  geringere Eindringwiderstände, dagegen bei  $\psi \leq -300 \text{ hPa}$  im Mittel um  $5-10 \text{ MPa}$  höhere Eindringwiderstände auf. In einigen Fällen wurden sogar  $30 \text{ MPa}$  bei  $-400 \text{ hPa}$  und insbesondere bei  $-600 \text{ hPa}$  überschritten, besonders in größerer Bodentiefe. Die Aggregate aus dem neuen Unterboden besaßen im allgemeinen höhere Eindringwiderstände als die neuen Krümen. Besonders markant ist die Rekultivierung von 1972, bei der bereits luftgetrocknete, aber unbrauchbare Ziegel zum Recycling in den Unterboden (R<sub>2</sub>) eingebracht wurden. Hier zeigten die Aggregate schon bei  $\psi = 0 \text{ hPa}$  EW-Werte von  $3.5 \text{ MPa}$ , die sonst erst bei  $-(200-300) \text{ hPa}$  auftraten (Abb. 3).

Die Meßergebnisse, beispielhaft dargestellt in den Abbildungen, zeigen, daß meistens der Eindringwiderstand zwischen  $-200hPa$  und  $-300hPa$  sehr deutlich zunimmt. Dies hat Konsequenzen

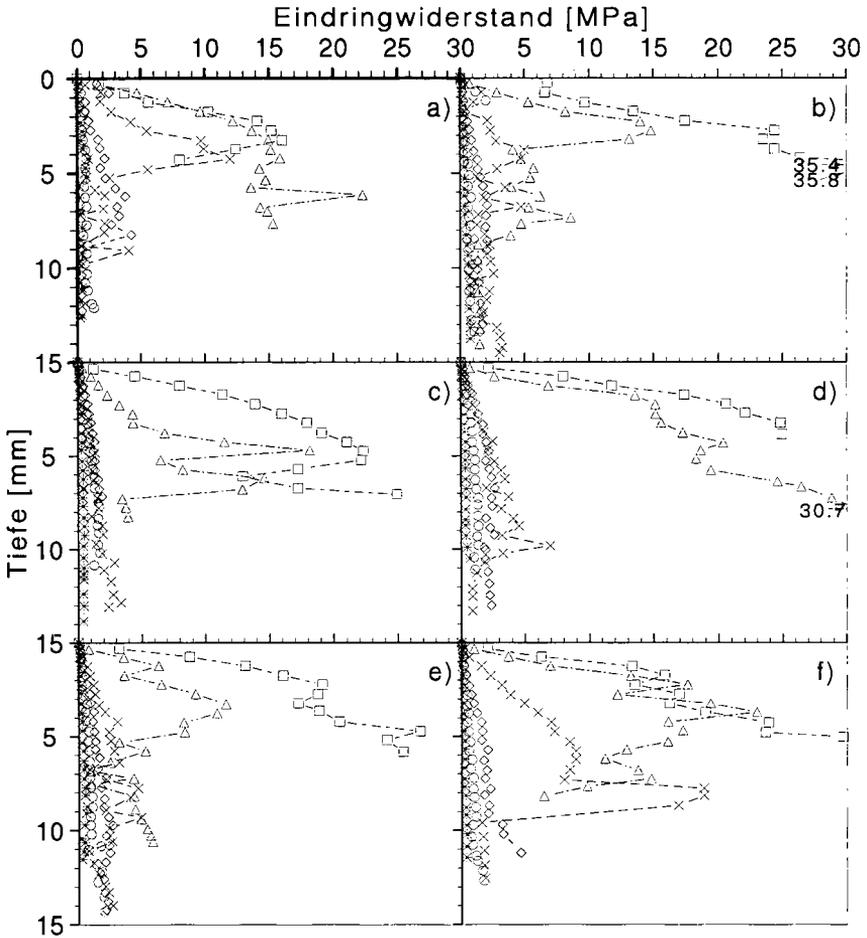


Abb. 2: Mittlere Eindringwiderstand-Tiefen-Beziehungen: a) B<sub>1</sub>, b) R<sub>1</sub> rek.1970 c) R<sub>1</sub> rek.1972, d) R<sub>1</sub> rek.1976, e) R<sub>1</sub> rek.1979, f) noch aufgehäuft (1981)

für die mögliche Wurzelentwicklung in diesen dichten Böden. Im feuchten Zustand behindert der geringe Grobporenanteil der verdichteten Horizonte über die damit verbundene schlechte Durchlüftung das Tiefenwachstum der Wurzeln. Im trockeneren Zustand, also nach Überschreiten der Feldkapazität ( $\psi < 300hPa$ ), schränkt die hohe Festigkeit des Bodens bzw. der Aggregate das Tiefenwachstum ein. Zumindest kann das Aggregatinnere kaum von den Wurzeln erschlossen werden.

Trotz der z.T. 10 Jahre zurückliegenden Rekultivierung hat die Witterung, insbesondere der

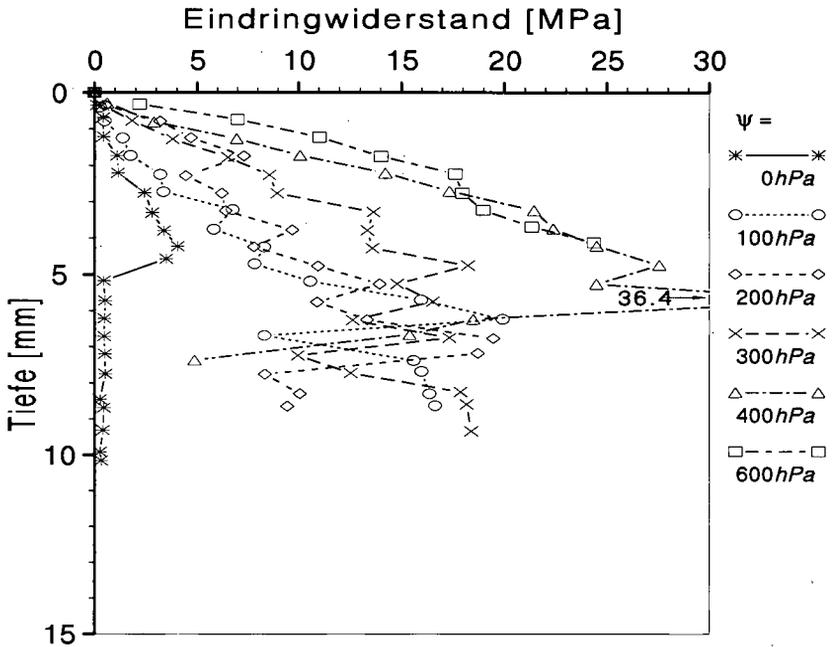


Abb. 3: Mittlere Eindringwiderstand-Tiefen-Beziehungen für den R<sub>2</sub>-Horizont eines 1972 rekultivierten Bodens

Bodenfrost, nicht vermocht, die verdichteten Aggregate aufzulockern, erst recht nicht in größerer Bodentiefe. D.h. einmal durch extreme Knetung verdichtete Aggregate werden sich höchstens über sehr lange Zeiträume auflockern und können erst dann bei Feldkapazität von Wurzeln erschlossen werden. Die für 1969/70 feststellbare geringere Festigkeit ist im wesentlichen auf weniger schweres Gerät zurückzuführen, das nur bei günstigen Bedingungen eingesetzt werden konnte.

Literatur:

Becher, H.H. (1978): Ein verbessertes Verfahren zur Messung des Eindringwiderstandes. Z.f. Kulturtech. u. Flurber. 19, 138-146.  
Becher, H.H. (1985): Compaction of arable soils due to reclamation or off-road military traffic. Reclam. Reveg. Res. 4, 155-164.

## Versicherungsverhalten von Ackerböden auf glazialen Vorschüttssanden

von

BECKER, K.W.; MEYER, B.; MUCH, W.:

### 1 Problemstellung

Die meisten hydrologischen Rechenmodelle gehen von der Vorstellung aus, daß sich Sickerwasser frontal unter stetiger Abwärtsverdrängung gleichmäßig durch den Boden hindurch zum Grundwasser bewegt („Piston Flow“, KIRKHAM und POWERS, 1972).

Dem steht die Beobachtung entgegen, daß viele Böden bevorzugte Fließbahnen aufweisen, in denen Wasser und darin gelöste Stoffe unter Umgehung des mittel- und feinporigen Matrix-Filtersystems schnell zum Grundwasser gelangen können („Preferential Flow“, FLURY et al., 1994). Es besteht zwar Einigkeit darüber, daß bevorzugte Fließbahnen für die rasche Verlagerung von Pflanzenschutz- und Düngemitteln verantwortlich sind, die quantitative Bedeutung dieses Prozesses ist aber für viele Böden noch strittig. Anhand der hier vorgestellten Feldstudie soll dargelegt werden, in welchem Ausmaß dieses Phänomen in einem Sandboden vom Typ der Bänderparabraunerde auftritt.

### 2 Lösungsweg

Auf einem unbewachsenen Sandboden wird im Februar bei Feldkapazität auf einer 10 x 10 m Fläche einmalig Kaliumchlorid ausgebracht. Nach Infiltration von 90 mm natürlichem Niederschlag wird die Verteilung des Tracers untersucht. Dazu wird das gesamte Bodenvolumen einer 2 x 2 m großen Teilfläche in 13 Schichten bis 1,45 m Tiefe im 10 x 10 cm Raster, entsprechend 5200 Einzelproben, entnommen und der Wasser- und Chloridgehalt bestimmt.

### 3 Ergebnis

Hier werden die Ergebnisse nur kurz zusammengefaßt, Einzelheiten finden sich bei MUCH, 1996. Die Wiederfindungsrate auf der Testfläche ist mit 110 % des ausgebrachten Chlorids befriedigend. Die erhöhte Menge läßt sich durch seitlichen Zufluß erklären, Hinweise darauf, daß Anteile des Tracers die Bodentiefe von 145 cm nach unten verlassen haben, finden sich nicht. Mehr als 98 % des wiedergefundenen Chlorids befinden sich in der Tiefe 12 bis 75 cm mit einem deutlichen Maximum in 23 bis 55 cm.

Die horizontale Verteilung des Chlorids auf der Meßfläche ist nicht homogen. Es gibt streifenförmige Mengendifferenzierungen (Abb. 1: im Bereich der Zeilen 7-9 und 15-17 viel, Zeilen 10-14 wenig Chlorid). Die Ursache dafür wird sichtbar, wenn man die einzelnen Tiefenabschnitte getrennt betrachtet (Abb. 2 und 3). In der Ackerkrume sind ausgeprägte, 20 bis 40 cm breite nebeneinander liegende Streifen mit hohen (Zeilen 1-3, 6-9, 12-13, 16-17) bzw. niedrigen (Zeilen 4-5, 10-11, 14-15, 18-20) Chloridmengen zu erkennen. Unterhalb der Ackerkrume kehrt sich die räumliche Anordnung der Chloridverteilung häufig um. Der deutlichen Konzentrierung des Chlorids im Streifen 6-9 der Ackerkrume z.B. steht eine geringe Chlorid-Mengen in diesem Streifen der darun-

\* Institut für Bodenwissenschaften, Von Siebold-Str. 4, 37075 Göttingen, email: kbecker@gwdg.de

ter liegenden Schichten gegenüber. Die exakte Orientierung der Streifen auf die Richtung der herbstlichen Bearbeitung hin läßt Fahrspuren vom zweimaligen Spritzen und vom dreimaligen Fräsen als Ursache vermuten. Schlepperspuren können leicht eine unterschiedliche Bodendichte und damit eine unterschiedliche hydraulische Leitfähigkeit verursacht haben.

Im Unterboden zeichnet sich in einer Ecke des Meßfeldes ein ca. 60 mal 80 cm großer trichterförmiger Bodenbereich mit stark erhöhten Chloridmengen ab. Das bis 1,45 m Tiefe unter dieser Fläche aufsummierte Chlorid liegt mit 987 mg je 100 cm<sup>2</sup> Bodenfläche um rund 50 % höher als unter der übrigen Fläche mit 661 mg Chlorid je 100 cm<sup>2</sup>. Der Trichter fiel beim Aufgraben des Meßfeldes durch eine vom übrigen Bodenbereich abweichende Korngröße auf, die einerseits mehr Grobsand und Kies, andererseits aber auch erheblich mehr Schluff enthielt. Als Ursache dafür muß die Bildung von Eiskeilen während der letzten Eiszeit gesehen werden. Diese sind das Ergebnis periglazialer Bodenentwicklung (BLUME und HOFFMANN, 1977) und können ein flächendeckendes Netz von mit Eis gefüllten Spalten bilden. Nach dem Schmelzen des Eises kann es durch oberflächige Verschwemmung zu Kieseinspülung und später zur Einwaschung von schluffreichen äolischen Decksanden kommen.

Der hier quantifizierte bevorzugte Fluß von Bodenwasser und darin gelöstem Chlorid dürfte noch nicht sein maximales Ausmaß erreicht haben. Man muß aufgrund der Tiefenverteilung des Chlorids im Randbereich vielmehr davon ausgehen, daß die schluffige Eiskeilfüllung bei fortgesetzter Versuchsdauer weiteres Wasser und damit auch Chlorid wie ein „Docht“ nach unten abgeführt hätte.

Der bevorzugten Versickerung in den Dochtzonen steht ein verringertes Eindringen von Sickerwasser in den Sandboden auf dem größten Teil der Probefläche gegenüber. Wodurch ist dies bedingt und was ermöglicht den lateralen Zustrom des versickernden Wassers zu den Dochten hin? Leitwiderstände entstehen in homogenen Sandpaketen durch von der Front des eindringenden Sickerwassers gebildete Luftkissen, auf denen sich in 5 bis 10 cm-Abständen Wasserlamellen ausbilden, die dazu neigen, Wasser eher lateral als vertikal weiterzuleiten.

Der Versuch ist, um diese Theorie zu stärken, nach sommerlicher Austrocknung durch die Pflanzen zu wiederholen, wenn die Wasserlamellen nicht vorhanden sind, sondern erst neu gebildet werden müssen.

#### 4 Schlußfolgerungen

Anhand der Tiefenverlagerung von Chlorid wird für einen Sandboden nachgewiesen, daß der vertikale Wasserfluß nach Erreichen der Feldkapazität nicht homogen unter ständiger Abwärtsverdrängung sondern in erheblichem Umfang in bevorzugten Fließbahnen erfolgt. Es werden zwei wesentliche Ursachen für bevorzugte Fließbahnen erkannt: In der Ackerkrume Fahrspuren von der herbstlichen Bearbeitung des Schlages, im Unterboden Eiskeilfüllungen aus periglazialer Bodenentwicklung.

Die Ergebnisse sind außer in bodengenetischer Hinsicht interessant für die ökologische Beurteilung

- einer Austragsgefahr gelöster und suspendierter Substanzen aus den Ackerkrumen in das Grundwasser, da die „Dochte“ unter Umgehung des mechanischen Filtersystems des Bodens Kurzschlüsse zum Grundwasser herstellen,
- der Wasser- und Nährstoffversorgung von Pflanzen aus dem Unterboden, da weite Bereiche nur unzureichend vom Sickerwasser durchströmt werden
- strukturbeeinflussender Bearbeitungsmaßnahmen wegen ihrer Auswirkungen auf die Verdrängungsgeschwindigkeit des Wassers.

Abb. 1: mg Chlorid je 100 cm<sup>2</sup> Bodenfläche in den untereinanderliegenden Rasterelementen zwischen 0 und 145 cm Bodentiefe (gemessener Mittelwert: 700 mg Cl/100 cm<sup>2</sup>)

| Nr. | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11  | 12  | 13  | 14   | 15  | 16   | 17  | 18   | 19   | 20   | ∅   |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|------|------|------|-----|
| 1   | 766  | 723  | 1035 | 784  | 503  | 758  | 605  | 629  | 772  | 562  | 739 | 680 | 665 | 539  | 488 | 856  | 828 | 920  | 978  | 818  | 732 |
| 2   | 700  | 782  | 1195 | 725  | 566  | 691  | 660  | 667  | 576  | 760  | 688 | 580 | 827 | 466  | 485 | 822  | 631 | 720  | 788  | 815  | 707 |
| 3   | 775  | 647  | 894  | 653  | 662  | 427  | 603  | 747  | 623  | 980  | 802 | 418 | 488 | 507  | 497 | 550  | 722 | 993  | 894  | 728  | 681 |
| 4   | 442  | 367  | 392  | 429  | 399  | 428  | 337  | 456  | 643  | 978  | 718 | 506 | 721 | 468  | 475 | 546  | 652 | 974  | 1054 | 503  | 574 |
| 5   | 346  | 126  | 147  | 314  | 303  | 270  | 293  | 592  | 635  | 771  | 672 | 578 | 635 | 385  | 411 | 468  | 612 | 641  | 596  | 502  | 465 |
| 6   | 379  | 493  | 476  | 323  | 396  | 491  | 374  | 473  | 637  | 681  | 458 | 580 | 601 | 571  | 646 | 835  | 609 | 949  | 1072 | 1019 | 603 |
| 7   | 980  | 1087 | 1183 | 844  | 696  | 1038 | 904  | 1080 | 1279 | 1063 | 659 | 753 | 665 | 769  | 870 | 690  | 830 | 1167 | 1152 | 1544 | 963 |
| 8   | 595  | 616  | 649  | 805  | 842  | 773  | 915  | 1041 | 1078 | 758  | 622 | 635 | 741 | 817  | 802 | 1087 | 913 | 810  | 1237 | 1145 | 844 |
| 9   | 451  | 671  | 706  | 582  | 476  | 586  | 917  | 864  | 844  | 693  | 571 | 629 | 774 | 1312 | 925 | 719  | 944 | 811  | 738  | 705  | 746 |
| 10  | 352  | 441  | 430  | 466  | 401  | 336  | 472  | 486  | 597  | 379  | 345 | 607 | 513 | 422  | 613 | 514  | 765 | 819  | 931  | 828  | 536 |
| 11  | 597  | 891  | 455  | 458  | 715  | 485  | 569  | 541  | 716  | 805  | 577 | 410 | 398 | 621  | 573 | 455  | 365 | 450  | 621  | 735  | 572 |
| 12  | 527  | 668  | 741  | 541  | 648  | 663  | 643  | 669  | 398  | 392  | 546 | 418 | 194 | 367  | 400 | 515  | 440 | 502  | 309  | 378  | 498 |
| 13  | 551  | 320  | 544  | 794  | 496  | 465  | 499  | 668  | 829  | 676  | 578 | 402 | 377 | 594  | 438 | 567  | 764 | 733  | 610  | 895  | 590 |
| 14  | 827  | 576  | 439  | 697  | 543  | 490  | 582  | 993  | 859  | 809  | 431 | 529 | 468 | 624  | 363 | 625  | 660 | 623  | 719  | 617  | 624 |
| 15  | 815  | 1058 | 1218 | 1265 | 1173 | 1031 | 736  | 821  | 1052 | 774  | 454 | 571 | 489 | 614  | 548 | 592  | 716 | 707  | 803  | 530  | 798 |
| 16  | 877  | 968  | 1068 | 950  | 1407 | 1412 | 1045 | 1170 | 862  | 862  | 992 | 939 | 778 | 679  | 738 | 897  | 763 | 907  | 1138 | 891  | 967 |
| 17  | 1040 | 948  | 1305 | 1267 | 1304 | 1305 | 1204 | 1297 | 852  | 699  | 495 | 676 | 714 | 804  | 659 | 787  | 732 | 921  | 952  | 989  | 948 |
| 18  | 1205 | 1379 | 1321 | 1090 | 1034 | 975  | 734  | 685  | 477  | 269  | 223 | 445 | 392 | 398  | 496 | 766  | 841 | 869  | 651  | 437  | 734 |
| 19  | 1112 | 1767 | 1347 | 1209 | 1582 | 1126 | 872  | 533  | 262  | 208  | 250 | 294 | 422 | 479  | 414 | 453  | 629 | 802  | 722  | 972  | 773 |
| 20  | 884  | 967  | 990  | 1491 | 1222 | 870  | 816  | 357  | 379  | 357  | 358 | 354 | 366 | 270  | 428 | 449  | 529 | 615  | 573  | 693  | 648 |
| ∅   | 711  | 775  | 827  | 784  | 768  | 731  | 689  | 738  | 719  | 674  | 559 | 550 | 561 | 585  | 564 | 660  | 697 | 797  | 827  | 787  | 700 |

Abb. 2: mg Chlorid je 100 cm<sup>2</sup> Bodenfläche in den untereinanderliegenden Rasterelementen zwischen 12 und 35 cm Bodentiefe (gemessener Mittelwert: 284 mg Cl/100 cm<sup>2</sup>)

| Nr. | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | ∅   |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 114 | 304 | 343 | 213 | 199 | 336 | 369 | 326 | 460 | 316 | 338 | 283 | 334 | 273 | 80  | 105 | 173 | 199 | 214 | 161 | 257 |
| 2   | 449 | 304 | 624 | 360 | 350 | 414 | 396 | 425 | 334 | 434 | 354 | 288 | 394 | 192 | 160 | 264 | 240 | 389 | 417 | 434 | 361 |
| 3   | 513 | 304 | 220 | 102 | 169 | 140 | 377 | 462 | 258 | 520 | 367 | 131 | 157 | 191 | 196 | 133 | 313 | 480 | 360 | 317 | 285 |
| 4   | 188 | 304 | 74  | 69  | 132 | 111 | 52  | 168 | 151 | 246 | 216 | 100 | 181 | 106 | 117 | 155 | 143 | 132 | 55  | 11  | 135 |
| 5   | 208 | 304 | 39  | 127 | 170 | 114 | 98  | 275 | 64  | 37  | 241 | 235 | 78  | 12  | 83  | 118 | 96  | 99  | 66  | 38  | 125 |
| 6   | 255 | 304 | 308 | 133 | 249 | 327 | 221 | 246 | 395 | 223 | 270 | 342 | 338 | 295 | 238 | 316 | 252 | 451 | 569 | 532 | 312 |
| 7   | 756 | 304 | 935 | 586 | 474 | 760 | 619 | 703 | 982 | 745 | 482 | 520 | 479 | 555 | 632 | 484 | 628 | 933 | 828 | 969 | 669 |
| 8   | 468 | 304 | 494 | 573 | 624 | 582 | 651 | 761 | 795 | 578 | 475 | 454 | 474 | 496 | 535 | 602 | 650 | 603 | 725 | 601 | 572 |
| 9   | 322 | 304 | 499 | 250 | 261 | 281 | 309 | 384 | 519 | 437 | 313 | 297 | 336 | 455 | 325 | 383 | 304 | 388 | 365 | 339 | 353 |
| 10  | 188 | 304 | 110 | 30  | 38  | 21  | 53  | 128 | 158 | 69  | 104 | 148 | 192 | 60  | 144 | 221 | 245 | 192 | 215 | 204 | 141 |
| 11  | 307 | 304 | 131 | 125 | 160 | 46  | 181 | 187 | 283 | 356 | 333 | 222 | 224 | 268 | 261 | 266 | 207 | 215 | 242 | 232 | 228 |
| 12  | 322 | 304 | 432 | 330 | 330 | 361 | 437 | 428 | 272 | 230 | 375 | 262 | 116 | 238 | 260 | 354 | 299 | 315 | 174 | 190 | 301 |
| 13  | 367 | 304 | 368 | 552 | 303 | 311 | 334 | 364 | 431 | 319 | 324 | 171 | 148 | 215 | 225 | 223 | 388 | 353 | 180 | 119 | 300 |
| 14  | 321 | 304 | 191 | 230 | 152 | 122 | 173 | 385 | 310 | 202 | 72  | 106 | 111 | 167 | 125 | 222 | 210 | 166 | 147 | 107 | 191 |
| 15  | 183 | 304 | 349 | 431 | 496 | 314 | 202 | 419 | 480 | 209 | 62  | 116 | 118 | 134 | 248 | 291 | 309 | 286 | 362 | 200 | 276 |
| 16  | 339 | 304 | 407 | 380 | 504 | 501 | 349 | 514 | 422 | 394 | 284 | 295 | 282 | 205 | 439 | 558 | 504 | 605 | 686 | 406 | 419 |
| 17  | 501 | 304 | 430 | 401 | 396 | 319 | 289 | 509 | 444 | 378 | 134 | 310 | 375 | 504 | 419 | 386 | 519 | 548 | 509 | 564 | 412 |
| 18  | 455 | 304 | 273 | 143 | 32  | 55  | 52  | 202 | 163 | 72  | 45  | 160 | 184 | 201 | 238 | 247 | 280 | 186 | 203 | 130 | 181 |
| 19  | 154 | 304 | 152 | 23  | -6  | -18 | -2  | 23  | 21  | 23  | 6   | 34  | 63  | 36  | 46  | 55  | 164 | 181 | 113 | 40  | 71  |
| 20  | 76  | 304 | 159 | 250 | 16  | 63  | 44  | 5   | 27  | 25  | 130 | 75  | 96  | 29  | 52  | 58  | 97  | 135 | 116 | 78  | 92  |
| ∅   | 309 | 290 | 311 | 253 | 241 | 246 | 248 | 330 | 332 | 277 | 235 | 217 | 223 | 221 | 230 | 256 | 288 | 327 | 312 | 271 | 284 |

Abb. 3: mg Chlorid je 100 cm<sup>2</sup> Bodenfläche in 36-45 cm Bodentiefe (gemessener Mittelwert: 233 mg Cl/100 cm<sup>2</sup>)

| Nr. | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | Ø   |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 369 | 239 | 466 | 413 | 182 | 227 | 99  | 179 | 158 | 125 | 291 | 283 | 202 | 163 | 340 | 498 | 498 | 537 | 585 | 473 | 316 |
| 2   | 80  | 86  | 206 | 180 | 70  | 100 | 110 | 95  | 127 | 191 | 211 | 158 | 278 | 184 | 246 | 378 | 238 | 166 | 190 | 208 | 175 |
| 3   | 89  | 198 | 444 | 412 | 324 | 175 | 96  | 124 | 278 | 274 | 292 | 172 | 246 | 221 | 204 | 332 | 257 | 305 | 298 | 255 | 250 |
| 4   | 153 | 84  | 199 | 233 | 161 | 200 | 231 | 172 | 333 | 450 | 358 | 320 | 375 | 228 | 240 | 286 | 397 | 541 | 618 | 368 | 297 |
| 5   | 51  | 43  | 65  | 107 | 43  | 71  | 106 | 154 | 406 | 462 | 311 | 233 | 487 | 321 | 257 | 264 | 404 | 437 | 451 | 410 | 254 |
| 6   | 27  | 40  | 47  | 111 | 35  | 39  | 43  | 105 | 77  | 337 | 93  | 95  | 129 | 137 | 277 | 347 | 241 | 306 | 197 | 269 | 148 |
| 7   | 30  | 57  | 47  | 96  | 72  | 76  | 107 | 149 | 42  | 74  | 46  | 47  | 35  | 49  | 56  | 82  | 43  | 40  | 132 | 353 | 82  |
| 8   | 18  | 23  | 31  | 63  | 48  | 45  | 86  | 102 | 56  | 31  | 29  | 38  | 109 | 155 | 118 | 313 | 84  | 61  | 321 | 378 | 106 |
| 9   | 31  | 43  | 65  | 230 | 115 | 154 | 404 | 338 | 150 | 96  | 81  | 217 | 285 | 548 | 366 | 174 | 436 | 217 | 165 | 231 | 217 |
| 10  | 81  | 115 | 221 | 335 | 269 | 199 | 300 | 244 | 311 | 216 | 153 | 281 | 181 | 251 | 346 | 182 | 409 | 479 | 497 | 485 | 278 |
| 11  | 191 | 304 | 243 | 206 | 327 | 280 | 243 | 200 | 192 | 251 | 113 | 91  | 79  | 236 | 178 | 92  | 96  | 157 | 300 | 376 | 208 |
| 12  | 88  | 80  | 165 | 94  | 178 | 151 | 83  | 109 | 46  | 68  | 42  | 61  | 36  | 51  | 68  | 52  | 54  | 86  | 63  | 116 | 85  |
| 13  | 68  | 45  | 38  | 69  | 73  | 55  | 57  | 158 | 178 | 157 | 100 | 156 | 174 | 298 | 147 | 264 | 263 | 274 | 356 | 620 | 177 |
| 14  | 298 | 252 | 137 | 270 | 247 | 176 | 235 | 398 | 252 | 293 | 259 | 305 | 270 | 370 | 180 | 312 | 348 | 373 | 488 | 425 | 294 |
| 15  | 453 | 448 | 574 | 433 | 266 | 433 | 296 | 164 | 287 | 311 | 281 | 360 | 259 | 378 | 196 | 185 | 280 | 289 | 302 | 246 | 322 |
| 16  | 323 | 207 | 230 | 233 | 365 | 426 | 261 | 365 | 228 | 290 | 428 | 488 | 323 | 337 | 125 | 169 | 95  | 117 | 239 | 341 | 279 |
| 17  | 251 | 254 | 351 | 387 | 417 | 499 | 595 | 552 | 244 | 180 | 245 | 212 | 188 | 141 | 103 | 251 | 61  | 195 | 273 | 242 | 282 |
| 18  | 197 | 277 | 364 | 364 | 349 | 427 | 369 | 215 | 122 | 77  | 133 | 206 | 136 | 117 | 151 | 362 | 451 | 595 | 338 | 189 | 272 |
| 19  | 487 | 684 | 638 | 371 | 315 | 201 | 179 | 230 | 156 | 132 | 170 | 219 | 279 | 286 | 204 | 323 | 358 | 524 | 443 | 358 | 328 |
| 20  | 391 | 481 | 364 | 325 | 319 | 193 | 272 | 189 | 244 | 162 | 165 | 203 | 197 | 183 | 297 | 285 | 355 | 365 | 323 | 283 | 280 |
| Ø   | 184 | 198 | 245 | 247 | 209 | 207 | 209 | 213 | 195 | 209 | 191 | 208 | 214 | 233 | 206 | 258 | 269 | 304 | 330 | 332 | 233 |

Literatur

Blume, H.-P. & R. Hoffmann, 1977: Entstehung und pedologische Wirkung glazierter Frostspalten einer norddeutschen Moränenlandschaft. Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde **140**, 719-732

Flury, M., H. Flüher, W. A. Jury & J. Leuenberger, 1994: Susceptibility of soils to preferential flow of water: A field study. Water Resources Res. **30**, 1945-1954

Kirkham, W. D. & W. L. POWERS, 1972: Advanced soil physics. John Wiley and Sons Inc., New York, London, Sydney, Toronto

Much, W., 1996: Wasserversickerung in Ackerböden aus Sand: Chlorid-Träçerversuche auf drenthezeitlichen Vorschüttandsen. Diplomarbeit Inst. F. Bodenwiss. Univ. Göttingen

## Quantifizierung kleinräumiger Materialumlagerung beim Verschlammungsprozeß mittels Röntgen-Computertomographie

von

BERKENHAGEN, J.; HECKER, J.M.; DIESTEL, H.

### Einleitung und Problemstellung

Für die Modellierung des Infiltrationsvorganges durch verschlammende Bodenoberflächen werden bodenphysikalische Größen als Eingabeparameter benötigt (MUALEM ET AL. 1990), die morphologische Eigenschaften der Verschlammungsschicht quantitativ beschreiben und die bislang nicht ausreichend genau gemessen werden konnten. Mit Hilfe der Röntgen-Computertomographie (CT) gelingt es, das Gefüge der Bodenoberfläche als Tiefenfunktion der Lagerungsdichte zu quantifizieren und deren Änderung durch den Vergleich von Aufnahmen vor und nach Beregnung an derselben Probe kleinräumig zu messen.

### Material und Methoden

Bodenmaterial aus einem verschlammungsanfälligen Ap-Horizont (IU) wurde in Acrylglasbehälter (17\*17\*32 cm<sup>3</sup>) gefüllt, im Tomographen gescannt (Dicke eines Horizontalschnittes: 1 mm), im Regensimulator (s. ROTH & HELMING 1992) beregnet (5% Gefälle) und nochmals gescannt. Auf diese Weise wurden fünf Proben mit steigenden Niederschlagsmengen (15 - 75 mm) behandelt und vollständig in CT-Scanner vermessen. Die Raumkoordinaten der korrespondierenden Stellen in den Aufnahmeserien vor und nach Beregnung wurden ermittelt. Durch den Vergleich der Meßwerte an den einzelnen Meßpunkten läßt sich sehr genau beschreiben, ob dort durch die Beregnung ein Materialgewinn oder -verlust stattgefunden hat. Die Erosion oberhalb und die Akkumulation unterhalb der Probenoberfläche nach Beregnung läßt sich mit den Meßdaten sehr detailliert quantifizieren. Das Verfahren wurde bereits für die Analyse anderer Prozesse angewendet, z.B. die Wasser- oder Gasbewegung (STEUDE ET AL. 1994, MATTHIES 1996).

Abb. 1 - Abb. 3 illustrieren die Verfahrensweise. Im Differenzbild (Abb. 3) sind die Grauwerte so skaliert, daß das mittlere Grau keine Veränderung, ein dunklerer Wert einen Materialverlust und ein hellerer Wert einen Materialgewinn kennzeichnet.

Aus den Aufnahmen im verschlammten Zustand lassen sich Tiefenprofile der Lagerungsdichte innerhalb und unterhalb der Verschlammungsschicht ableiten (HECKER 1995, HECKER ET AL. 1996).

Einzelheiten der Vorgehensweise bei der Analyse der Differenzbilder werden bei BERKENHAGEN (1997) beschrieben.

Anhand der Tiefenprofile der Lagerungsdichte und der Dichteänderung lassen sich Größen bestimmen, von denen im Folgenden die maximale Dichte der Verschlammungsschicht, die Dicke der Verschlammungsschicht und die Massenbilanz für eine Probe dargestellt sind.

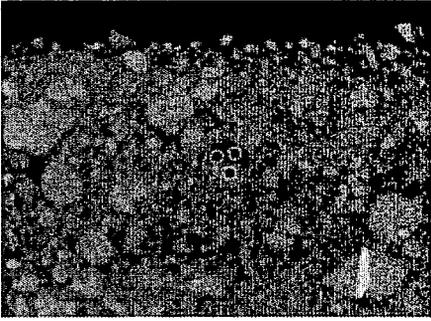


Abb. 1: Vertikalschnitt vor der Beregnung

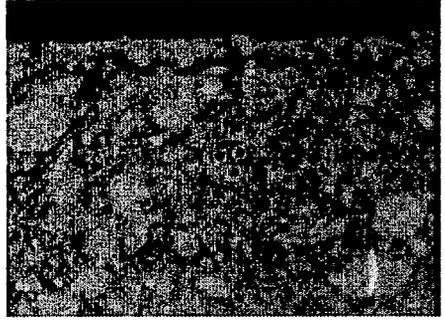


Abb. 2: Vertikalschnitt nach der Beregnung

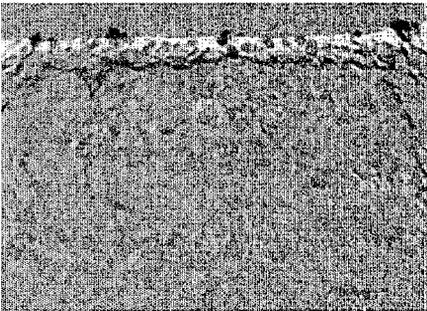


Abb. 3: Differenzbild (Abb. 2 minus Abb. 1). Das mittlere Grau kennzeichnet Bereiche ohne Veränderung (z.B. die Luft oberhalb der Probe). Dunkle Bereiche markieren Materialverlust, helle Bereiche Materialgewinn.

Die Breite der Originale beträgt jeweils 17 cm.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Dicke der Verschlammungsschicht

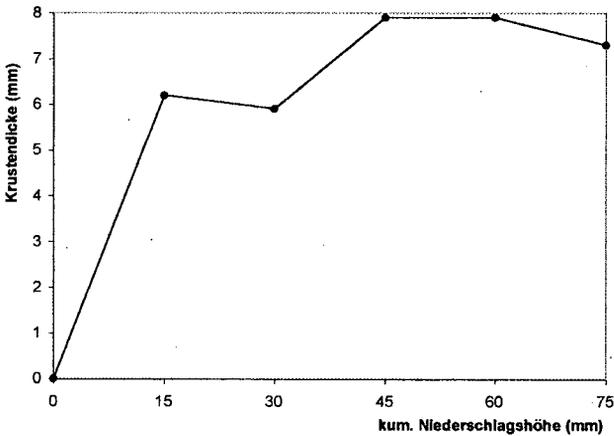


Abb. 4: Krustendicke in Abhängigkeit von der Beregnungsmenge

Abb. 4 zeigt die Dicke der Verschlammungsschicht in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge. Es ist zu erkennen, daß die Dicke nach 15 mm Niederschlag bereits ca. 6 mm beträgt. Bis 45 mm steigt dieser Wert auf etwa 8 mm an und nimmt bei weiterer Beregnung nicht mehr zu.

## 2. Maximale Dichte der Verschlammungsschicht

In Abb. 5 ist die maximale Lagerungsdichte einer Tiefenschicht innerhalb der Kruste in Abhängigkeit von der Beregnungsmenge dargestellt. Die Lagerungsdichte betrug im unberegneten Zustand etwa  $1,40 \text{ g/cm}^3$  in den betreffenden Tiefenschichten. Nach 15 mm Beregnung ist die maximale Lagerungsdichte auf  $1,58 \text{ g/cm}^3$  angestiegen, nach 45 mm Beregnung ist mit  $1,65 \text{ g/cm}^3$  praktisch der Endwert erreicht.

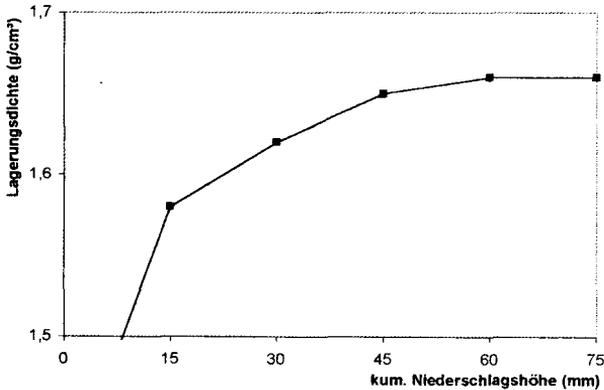


Abb. 5: Maximale Lagerungsdichte einer Tiefenschicht in Abhängigkeit von der Beregnungsmenge

## 3. Massenbilanz

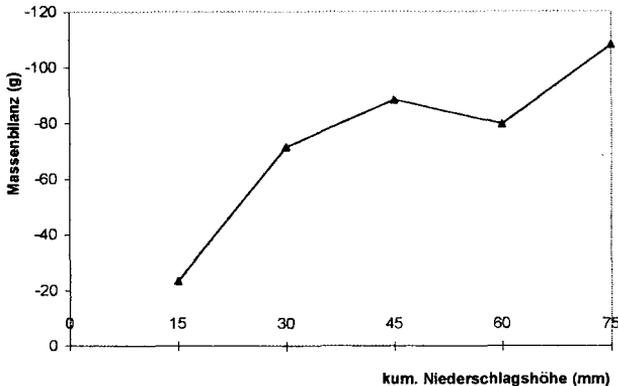


Abb. 6: Massenbilanz für das beregnete Gefäß in Abhängigkeit von der Beregnungsmenge

Abb. 6 zeigt die Massenbilanz eines Gefäßes in Abhängigkeit von der Beregnungsmenge. Es ist zu erkennen, daß der Masseverlust mit zunehmender Beregnungsmenge ansteigt. Der vom Trend abweichende Wert für 60 mm Beregnung ist darauf zurückzuführen, daß die Zwischenräume der Aggregate an der Bodenoberfläche im Kontrast zu den anderen Proben weniger mit Feinmaterial ver-

füllt waren. Diese Besonderheit konnte mit Hilfe der Röntgenaufnahmen festgestellt werden. Die Massenverluste beschreiben das Material, das aus dem Röntgenaufnahme-fenster durch Abspülung oder Spritzversatz entfernt wurde.

Die Ergebnisse zeigen, daß es grundsätzlich möglich ist, mit Hilfe der CT die Verschlammungsschicht morphometrisch zu charakterisieren. Es bieten sich weitere Auswertungen der Aufnahme-serien an für die Quantifizierung der Umlagerung des Materials hangabwärts, von kleinräumigen Kuppen in kleinräumige Senken und durch Spritzversatz. Die dargestellten Ergebnisse gelten nur für die gegebenen Rahmenbedingungen (Niederschlagsmerkmale, Bodenart, Ausgangsfeuchte, Mikrorelief).

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell gefördert.

### **Literatur**

**BERKENHAGEN, J.H.** (1997): Die Morphologie von Oberflächenverschlammungen bei variierten Entstehungsbedingungen und ihre Bestimmung mit Hilfe der Röntgen-Computertomographie. Diss. TU Berlin. Bodenökologie und Bodengene-se. In Vorbereitung.

**HECKER, J.-M.** (1995): Bestimmung der Dichteverteilung in Verschlammungen an der Bodenoberfläche mit Hilfe der Computertomographie und der Bildverarbeitung. Diplomarbeit Inst. f. Landschaftsentwicklung, TU Berlin. 91 S.

**HECKER, J.-M.; J.H. BERKENHAGEN; H. DIESTEL** (1996): Bestimmung der Dichteverteilung in verschlammten Bodenoberflächen mittels computertomographischer Bilddatensätze und Methoden der Bilddatenverarbeitung. Mitt. Dt. Bodenk. Ges. 79. S. S. 383 - 386.

**MATTHIES, D.** (1996): Neuartige Verfahren zur Bestimmung der Gasleitfähigkeit von porösen Materialien, insbesondere von Böden. Forstl. Forschungsber. München 157. 231 S.

**MUALEM, Y.; S. ASSOULINE; H. ROHDENBURG** (1990): Rainfall induced soil seal. (A) A critical review of observations and models. Catena 17. S. 185-203.

**ROTH, C.H.; K. HELMING** (1992a): Dynamics of surface sealing, runoff formation and interrill soil loss as related to rainfall intensity, microrelief and slope. Z.Pflanzenern. Bodenk. 155. S. 209-216.

**STEUDE, J.S., F. HOPKINS; J.E. ANDERS** (1994): Industrial X-ray computed tomography applied to soil research. In: S.H. ANDERSON; J.W. HOPMANS: Tomography of soil-water-root-processes. Soil Sci. Soc. Am. special publ. No. 36, ASA and SSSA, Madison. S. 29-41.

## Modellierung von Wasserbewegung und Stofftransport in heterogenen Braunkohletagebau-Abraumkippen

von

BUCZKO,U.; GERKE,H.H.; HÜTTL,R.F.

Der Abbau von Braunkohle im Tagebau hat in der Lausitz ausgedehnte Flächen hinterlassen, die aus umgelagertem und verkipptem Abraummaterial bestehen. Die bis zu 100 m mächtigen und anfangs wasser-ungesättigten Kippen sind in ihrer physikalischen und chemischen Beschaffenheit abhängig vom Ausgangssubstrat, von der Abraum- und Verkipfungstechnik und von Setzungs Vorgängen. Die im Lausitzer Revier angewandte Abraumförderbrücken-Technik erzeugt eine sich periodisch im Raum wiederholende Kippenstruktur mit einer vertikalen Mächtigkeit einzelner Kipprippen von bis zu 30 m, in denen geologisches Material von der Abbauseite von bis zu 60 m Mächtigkeit vermischt vorliegt. Aufgrund der oxidativen Verwitterung von sulfidischen Mineralen, wie Pyrit und Markasit, die im tertiären Kippensubstrat vorliegen, kommt es zu einer starken Versauerung im Kippenmaterial und zur langfristigen Bildung saurer Sickerwässer, die durch extrem hohe Konzentrationen an Sulfat, Eisen und Schwermetallen gekennzeichnet sind. Für die Rekultivierung der Flächen und die Bewirtschaftung der Grundwasservorkommen ist es notwendig, die langfristige Entwicklung der Grundwasserneubildung, Bodenversauerung und Stoffbefrachtung des Sickerwassers sowie des Eintrags in das Grundwasser vorherzusagen. Die Verwendung numerischer Simulationsmodelle zur Beschreibung der Transportprozesse in Kippenmassiven wird - neben anderen Problemen - erschwert durch die weitgehend unbekannt räumliche Struktur des Porenraums von Kippenmassiven und die bislang nicht bekannten Auswirkungen der Variabilität chemischer und hydraulischer Eigenschaften und von Parametern des Stofftransports des Kippensubstrats auf die räumliche Verteilung der Sickerwasserströmung und deren chemische Beschaffenheit.

In dieser Arbeit werden Ansätze vorgestellt, mit denen die räumliche Verteilung von hydraulischen Parametern von Kippenmassiven aus wenigen quantitativen und qualitativen Informationen abgeschätzt werden können. Die Auswirkungen derartiger Schätzungen auf die Verlagerung gelöster Stoffe sollen für ausgewählte Szenarien durch Langfristsimulationen analysiert werden.

Wir betrachten zunächst einen relativ kleinen (20 x 22 m) zweidimensional-vertikalen Ausschnitt aus dem wasser-ungesättigten Bereich einer Abraumkippe. Die Verteilung hydraulischer Parameter wird generiert

a) aus der geologischen Zusammensetzung des Substrats der Abbauseite mit Hilfe von Pedotransferfunktionen in Verbindung mit Vorstellungen und Kenntnissen über die physikalischen Vorgänge während des Verkipfungsvorgangs und deren Auswirkungen auf die Lagerungsverhältnisse, sowie einer stochastischen Komponente, und

---

\* Innovationskolleg Bergbaufolgelandschaften, Lehrstuhl Bodenschutz und Rekultivierung, BTU Cottbus, PF 10 13 44, 03013 Cottbus

\*\* Zentrum für Agrarlandschafts- und Landnutzungsforschung e.V., Institut für Bodenlandschaftsforschung, Eberswalder Str. 84, 15374 Müncheberg

b) durch direkte geostatistische Simulation der hydraulischen Leitfähigkeit auf der Basis gemessener hydraulischer Leitfähigkeiten und angenommener Kippenstruktur-Muster.

Beim Verfahren a) wurde die Lagerungsdichte im Aufschlagbereich als Funktion der Fallhöhe (ca. 10-30 m) geschätzt (nach Matschak 1969) und angenommen, daß das Substrat in einem Winkel von 45° seitlich abrollt und sich dabei entmischt (Kaubisch 1986). Im Abrollbereich wurden geringere Lagerungsdichten angenommen (Matschak 1969). Für die unterlagernde Vorkippe ergeben sich aufgrund einer anderen Verkippungstechnik mit geringen Fallhöhen relativ geringe Lagerungsdichten (Matschak 1969). Die Verteilungen der Gehalte an Sand, Ton und organischer Substanz wurden unabhängig voneinander generiert, wobei Meßwerte aus Tiefbohrungen zugrunde lagen.

Unter Verwendung der Regressionsgleichung von Vereecken et al. (1990) wurden für alle Punkte im Kippenquerschnitt einzeln die hydraulischen Leitfähigkeiten aus den Parametern Lagerungsdichte, Sandgehalt, Tongehalt und Gehalt an organischer Substanz berechnet (Abbildung 1).

Beim Verfahren b) wurden auf der Grundlage von gemessenen Werten der hydraulischen Leitfähigkeit an Material aus Tiefbohrungen die geostatistischen Parameter abgeschätzt. Kippenstrukturen, wie z.B. Kipprippen, wurden durch Annahme einer geometrischen Anisotropie berücksichtigt (Abbildung 2).

Zur geostatistischen Simulation der verschiedenen Parameterfelder wurde ein sequentieller Gauss'scher Algorithmus (SGSIM) des Programmpakets GSLIB (Deutsch & Journel 1992) verwendet.

Die Berechnung von Langfrist-Szenarien der Stoffverlagerung erfolgte mit Hilfe des numerischen Finite Elemente Simulationsprogramms SWMS\_2D (Simunek et al. 1994). Die Ergebnisse der Simulationen zeigten, daß bei der Parameterverteilung nach Methode a) die Verdichtung im Abkippbereich die Stoffverlagerung verzögert (Abbildung 3). Die Stoffverlagerung im übrigen Teil des Kippenmassivs ließ unter den angenommenen Bedingungen kaum Unterschiede im Vergleich zu den mit Verfahren b) erzeugten Parameterfeldern erkennen.

Die ersten Ergebnisse der hier vorgestellten Ansätze weisen einen Weg, wie die Kenntnisse der Kippentechnologie sich mit bodenphysikalischen Methoden kombinieren lassen, um - zunächst räumliche - hydraulisch relevante Kippenstrukturen zu rekonstruieren. Weitere Arbeiten sind erforderlich, um z.B. auch zeitliche Veränderungen des Porenraums aufgrund des Setzungsverhaltens zu berücksichtigen.

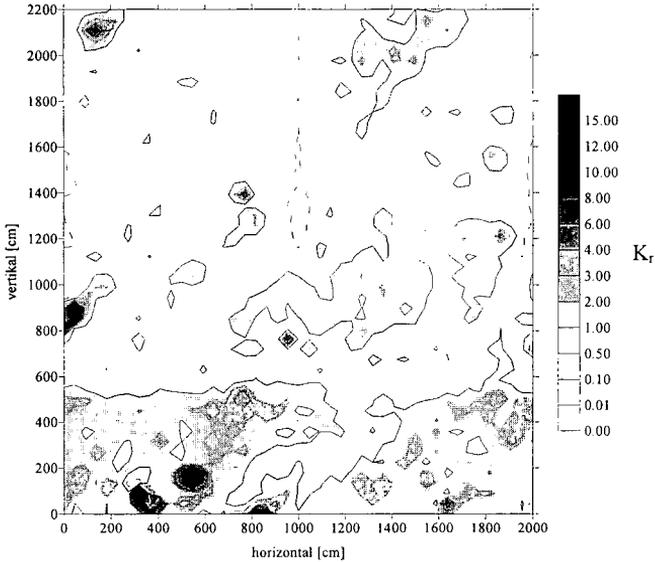


Abb. 1: Nach Verfahren a) geschätzte Verteilung der relativen hydraulischen Leitfähigkeit in einem repräsentativen Kippenquerschnitt. Annahmen: Abraumförderbrücke F34 mit Eimerkettenbaggern; Rückweite 10 m; Fallhöhe in Hauptkippe 5 bis 15 m; Vorkippe mit Schurrenaustrag.

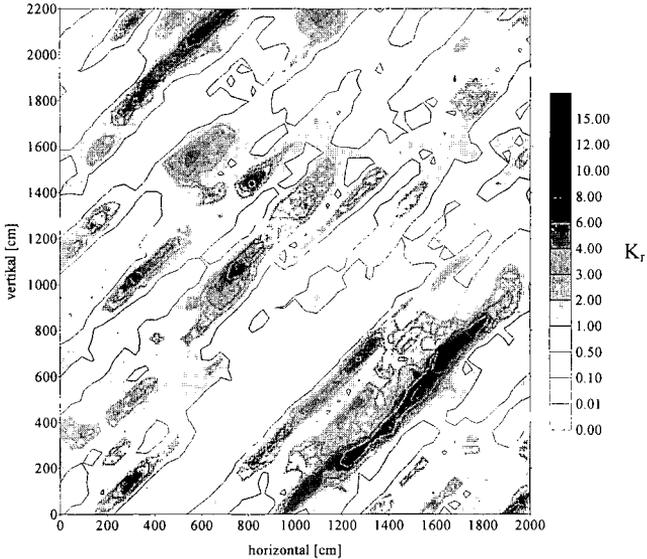


Abb. 2: Nach Verfahren b) geschätzte Verteilung der relativen hydraulischen Leitfähigkeit in einem repräsentativen Kippenquerschnitt. Annahmen: sphärisches Variogramm-Modell; Varianz: 0,8; Korrelationslänge 10 m längs der Böschung und 1 m quer dazu.

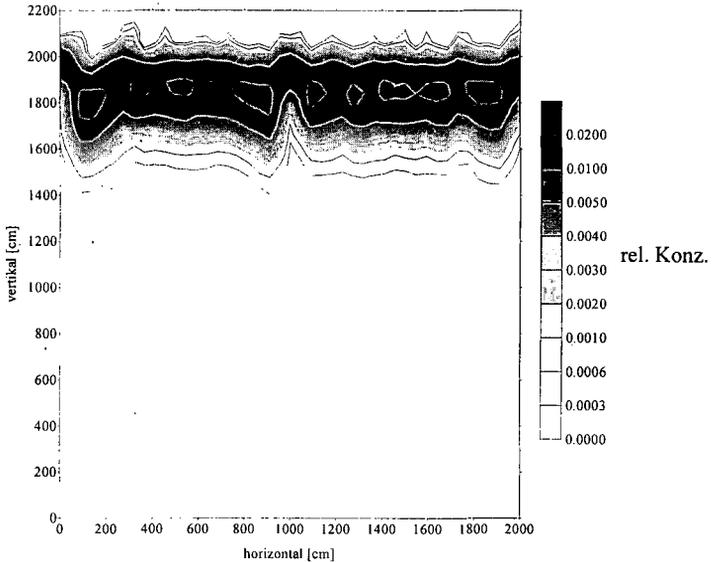


Abb. 3: Relative Konzentration eines konservativen Tracers bei Verteilung der hydraulischen Parameter, die mit Verfahren a) (Abb. 1) geschätzt wurden. Annahmen: gesättigte hydraul. Leitfähigkeit 350 cm/Tag (=Mittelwert); Porosität 0,41; Retentionsparameter  $n$ : 2,28  $\alpha$ : 0,124  $\theta_r$ : 0,057; hydraulisches Potential zu Beginn: -200 cm WS; Infiltration 0,1 cm/Tag; dabei Konzentrationspuls eines konservativen Tracers mit einer rel. Konz. von 1 und 20 Tage Dauer; danach Infiltration reinen Wassers; unterer Rand: vertikaler hydraulischer Einheitsgradient ("free drainage"); Zustand nach 4 Jahren Simulationszeit.

## Literatur

- Deutsch, C.V. & Journel, A.G.. 1992. GSLIB. Geostatistical software library and user's guide. Oxford University Press, New York.
- Kaubisch, M.. 1986. Zur direkten Ermittlung hydrogeologischer Kennwerte von Kippenkomplexen dargestellt am Beispiel des Braunkohlebergbaus. Bergakademie Freiberg, Dissertation.
- Matschak, H.. 1969. Beiträge zur Strukturforschung an Tagebaukippen, Teil 1. Rohdichteverteilung in Abhängigkeit von der Fallhöhe und anderen Faktoren. Bergbautechnik, 19: 287-293.
- Simunek, J., Vogel, T. & van Genuchten, M.T.. 1994. The SWMS\_2D code for simulating water flow and solute transport in two-dimensional variably saturated media. Version 1.21. Research Report No. 132, U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA.
- Vereecken, H., Maes, J. & Feyen, J.. 1990. Estimating unsaturated hydraulic conductivity from easily measured soil properties. Soil Science, 149: 1-12.

## Die Struktur der räumlichen Variabilität der Wassercharakteristik als transportrelevanter Eigenschaft

von

DEURER, M.; DUIJNISVELD, W.H.M.; BÖTTCHER, J.; EVERMANN, H.

### 1 Einleitung und Zielsetzung

Zur Prognose der Grundwasserversauerung von Lockergesteinsaquiferen im norddeutschen Flachland sollen Modelle zur Simulation der räumlichen und zeitlichen Dynamik von Stoffflüssen bei sauren Sandböden unter Nadelwald eingesetzt werden.

Für die Modellierung heterogener Wasser- und Stoffflüsse sind detaillierte Kenntnisse über die räumliche Variabilitätsstruktur bodenphysikalischer Materialfunktionen notwendig.

In diesem Beitrag wird die Heterogenität der Wassercharakteristiken eines Standortes mit Hilfe einer Kombination aus Skalierung und geostatistischen Methoden analysiert.

### 2 Standort und Probenahme

Das Untersuchungsgebiet liegt im Fuhrberger Feld, 30 km nördlich von Hannover in einer Talsandfläche des Aller Urstromtales. Der Bodentyp ist ein Gley-Podsol aus vorwiegend Mittelsand mit geringen Körnungsunterschieden. Am Standort schwankt der Grundwasserspiegel zwischen 0,8 m und 2 m unter Flur. Die Vegetation besteht aus einem 70 jährigen Kiefernbestand mit dichter Kraut- und Moosschicht. Es wurden drei 2 m breite und 1,2 m tiefe Einzelprofilwände in einem regelmäßigen Raster von 0,15 m mit 100 cm<sup>3</sup> Stechzylindern beprobt. Die einzelnen Profile sind je 2 m voneinander entfernt und bilden zusammen ein Transekt mit einer Gesamtlänge von 10 m.

Bei allen 350 Stechzylindern wurde nach einer Standardlabormethode die Desorptionskurve ermittelt.

### 3 Skalierung der Wassercharakteristiken

Die Skalierung dient als Verfahren, die Heterogenität von Materialfunktionen auf einen diskreten Wert pro Probe, den Skalierungsfaktor, zu reduzieren. Bezugskurve ist dabei eine Referenzfunktion. Sie repräsentiert das Mittel der Wassercharakteristiken aller Proben einer Ähnlichkeitsklasse. Die Skalierungsfaktoren werden in Anlehnung an Warrick *et al.* (1977) berechnet:

1. Die Wassergehalte der einzelnen Druckstufen  $\theta(h)$  werden nach der Definition von van Genuchten (1980) in Sättigungsgrade  $\Theta(h)$  umgerechnet:  $\Theta = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}$ . Der Wassergehalt bei 15000 hPa entspricht  $\theta_r$ ,  $\theta_s$  ist die Porosität.
2. Die Horizonte Ah, Ae, Bsh und Go dienen als Ähnlichkeitsklassen. Für jede dieser Klassen werden die Referenzfunktionen  $h^*$  geschätzt. Funktionale Form ist die Parameterisierung nach van Genuchten (1980):

$$h^*(\Theta) = \alpha_{vG}^{-1} [\Theta^{-n/(n-1)} - 1]^{1/n} \quad (1)$$

\* Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Stilleweg 2, 30655 Hannover; email: Markus.Deurer@bgr.de

\*\* Institut für Bodenkunde der Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, 30419 Hannover.

\*\*\* Niedersächsisches Landesamt für Bodenkunde, Stilleweg 2, 30655 Hannover

3. Der beste Satz Skalierungsfaktoren  $\alpha_r$  und die entsprechenden Referenzfunktionen werden iterativ für jeden Horizont getrennt optimiert. Folgende normierte Quadratsumme wird dabei minimiert:

$$SS^* = \sum_{r,i} \{ [h_{r,i}^* - \alpha_r h_{r,i}]^2 / [h_{r,i}^* h_{r,i}] \} \quad (2)$$

mit:

$r = 1 \dots R$  Einzelne Proben

$i = 1 \dots I$  Unterschiedliche Druckstufen

Die Normierung verhindert eine Überbewertung der Abweichungen der skalierten Matrixpotentiale von der Referenz bei hohen Potentialen. Die Abbildungen 1 bis 4 zeigen die Ergebnisse stellvertretend für zwei Horizonte. Während die Skalierung für den Ah Horizont eine Reduzierung des  $SS^*$  von 84 % aufweist (s. Abb. 1 und 2), verhindert die hohe Variabilität der Sättigungsgrade bei kleinen Matrixpotentialen im Go (Abb. 3) eine bessere Anpassung der Referenzfunktion (Abb. 4).

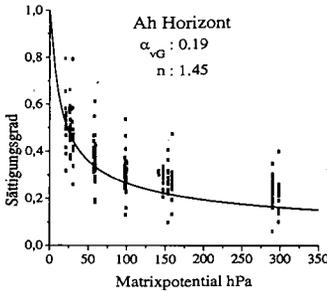


Abb. 1:  $\Theta(h)$  im Ah Horizont vor der Skalierung. Die durchgezogenen Linien stellen die Referenzfunktionen dar.

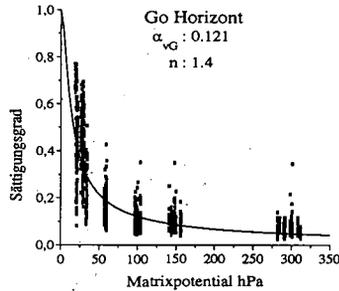


Abb. 3:  $\Theta(h)$  im Go Horizont vor der Skalierung.

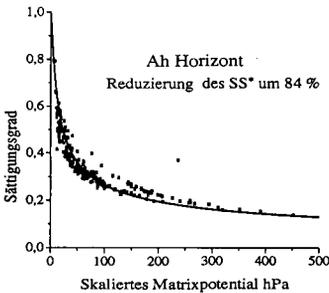


Abb. 2:  $\Theta(h)$  im Ah Horizont nach der Skalierung.

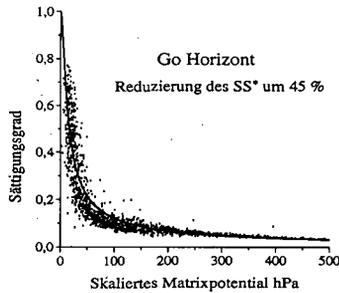


Abb. 4:  $\Theta(h)$  im Go Horizont nach der Skalierung.

## 4 Räumliche Variabilitätsstruktur der Skalierungsfaktoren

An den Skalierungsfaktoren kann die kleinräumige Variabilitätsstruktur der Wassercharakteristiken mit Hilfe geostatistischer Verfahren identifiziert werden.

Sei  $P(x)$  das wahre Zufallsfeld heterogener Wassercharakteristiken, dann symbolisiert  $p(x)$  die untersuchte Realisierung und für jeden Stechzylinder gilt:

$$p(x) = m(x)10^{-u(x)} \quad (3)$$

Dabei sind:

- die Referenzfunktionen der einzelnen Horizonte der Trend  $m(x)$  und
- die logarithmierten Skalierungsfaktoren die normalverteilte stochastische Komponente  $u(x)$  mit  $u(x) := \log_{10}(\alpha_r)$ .

Für  $u(x)$  werden horizontale und vertikale Semivariogramme berechnet. Vorausgesetzt wird, daß  $u(x)$  Ergebnis eines räumlich intrinsischen Zufallsprozesses ist, mit stationären Inkrementen, Erwartungswert 0 und einer Varianz, die unabhängig von der Position  $x$  ist.

### 4.1 Berechnung des experimentellen Semivariogramms

Die Semivarianzen werden mit dem robusten Schätzer von *Cressie & Hawkins* (1980) berechnet (Abb. 5):

$$\gamma^*(h) = \frac{0.5 \left\{ \frac{1}{N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} |u(x) - u(x+h)|^{0.5} \right\}^4}{\left\{ 0.457 + \frac{0.494}{N(h)} \right\}} \quad (4)$$

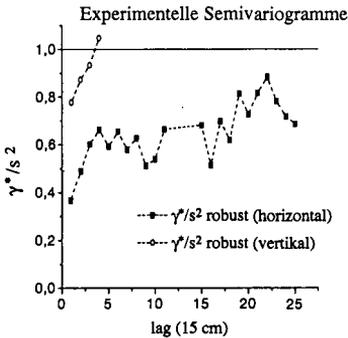


Abb. 5: Nach Gleichung (4) berechnete Semivarianzen. Die Normierung erfolgt mit  $s^2$  von  $u(x)$ .

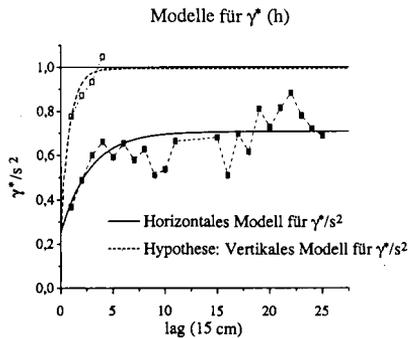


Abb. 6: An die Semivarianzen angepaßte exponentielle Modelle mit nugget effect.

## 4.2 Anpassung eines geeigneten Modells

Bei der Anpassung der Modelle an die experimentellen Semivarianzen (Abb. 6) wird die Existenz eines nugget effect vorausgesetzt. Getestet werden sphärische, exponentielle und lineare Modelle. Als Qualitätskriterien dienen die weighted least squares (WLS) von Cressie (1985) und Akaike's information (AIC) criterion (z. B. Webster & McBratney, 1989). Die WLS gewichten bei der Anpassung an die Semivarianzen einzelner lags proportional zur Anzahl der Punktepaare  $N(h)$ , die dort vorhanden sind. Mit Hilfe des AIC kann zwischen Modellen mit unterschiedlichen Anzahlen frei wählbarer Parameter diskriminiert werden.

Sowohl in horizontaler wie auch in vertikaler Richtung eignen sich exponentielle Modelle mit nugget effect am Besten. In der Vertikalen können die Semivarianzen wegen der geringen Profiltiefe nur bis lag 4 ermittelt werden und das entsprechende Modell kann daher nur als Hypothese verstanden werden. Sollen die Ergebnisse zur Generierung zweidimensionaler Zufallsfelder heterogener Wassercharakteristiken verwendet werden, ist die Alternative, in der Vertikalen einen reinen nugget effect anzunehmen. Dies erscheint bei der ausgeprägten räumlichen Abhängigkeit bis lag 4 unangebracht.

Die Anisotropie setzt sich aus geometrischen und zonalen Komponenten zusammen. Mit ranges von 124 cm in horizontaler und 38 cm in vertikaler Richtung lautet das zweidimensionale Modell:

$$\gamma^*(h)/s^2 = 0.2513 + 0.4558 \exp(h_1) + 0.2929 \exp(h_2) \quad (5)$$

mit:

$$h_1 = \sqrt{\left(\frac{h_{hor}}{\beta_{hor}}\right)^2 + \left(\frac{h_{vert}}{\beta_{vert}}\right)^2}$$

$$h_2 = \frac{h_{vert}}{\beta_{vert}}$$

$h_{hor}$ : Horizontale lags (jedes lag entspricht einer Distanz von 0.15 m)

$h_{vert}$ : Vertikale lags

$\beta_{hor} = 2.75$  Entspricht 1/3 des horizontalen range

$\beta_{vert} = 0.84$  Entspricht 1/3 des vertikalen range

## 5 Zusammenfassung

Mit Hilfe einer Kombination aus Skalierung und geostatistischen Methoden kann auf der Ebene eines 10 m langen Transektivs die Heterogenität der Wassercharakteristik analysiert werden:

Für jeden Horizont existieren mittlere Wassercharakteristiken. Horizontübergreifend kann die räumliche Abhängigkeit mit je einem exponentiellen Modell mit nugget effect für die Horizontale und Vertikale beschrieben werden. Die zweidimensionale Anisotropie mit einer Korrelationslänge von 124 cm für die Horizontale und von 38 cm für die Vertikale setzt sich aus geometrischen und zonalen Komponenten zusammen. 25 % der Variabilität (nugget effect) können mit einem Beprobungsabstand von 15 cm nicht erfaßt werden.

Für die Modellierung von Wasser- und Stoffflüssen am Standort kann damit ein zweidimensionales Zufallsfeld räumlich korrelierter heterogener Wassercharakteristiken generiert werden.\*

## Literatur

- [1] Cressie, N., and Hawkins, D. M., 1980: Robust estimation of the variogram, I, *Journal of the International Association for Mathematical Geology*, 12, 115-125.
- [2] Cressie, N., 1985: Fitting variogram models by weighted least squares, *Journal of the International Association for Mathematical Geology*, 17, 563-586.
- [4] van Genuchten, M. T., 1980: A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Science Society of America Journal*, 44, 892-898.
- [5] Warrick, A. W., Mullen, G. J., and Nielsen, D. R., 1977: Scaling field-measured soil hydraulic properties using a similar media concept, *Water Resources Research*, 13, 355-362.
- [6] Webster, R., and McBratney, A. B., 1989: On the Akaike Information Criterion for choosing models for variograms of soil properties, *Journal of Soil Science*, 40, 493-496.

\*Die Arbeiten wurden von der DFG im Rahmen des SPP 546 "Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser" gefördert (Publikation Nr.: 14).

## Abschätzung der raum-zeitlichen Variabilität der Bodenfeuchte mit Hilfe

### DGPS-gestützter EM38-Messungen

von

DURLESSER, H.

Mit Hilfe des elektromagnetischen Meßgerätes EM38 läßt sich die mittlere elektrische Leitfähigkeit des Bodens  $EC_a$  integriert über etwa 1.4 m Tiefe bestimmen. Diese hängt im Boden vor allem von dessen Ton- und Wassergehalt und der elektrischen Leitfähigkeit der Bodenlösung ab (Durlleser et al., 1995). Sind Tongehalt, elektrische Leitfähigkeit der Bodenlösung und der Wassergehalt an Stützstellen bekannt, so kann durch eine flächenhafte Messung der  $EC_a$  zu verschiedenen Zeitpunkten im Jahr die räumliche Variation der Bodenfeuchte und des Tongehaltes mit einer Auflösung von 5m x 5m über Pedotransfer-Funktionen abgeschätzt werden.

Um dies zu prüfen wurde im April und Juli 1995 auf der Versuchsstation Kloostergut Scheyern auf 2 Schlägen unterschiedlicher Frucht - Winterweizen & Mais (Mulchsaat)- von zusammen 10 ha Größe eine DGPS-gestützte (Differential Global Positioning System) EM38-Messungen durchgeführt.

Ein Vergleich der Korrelation von  $EC_a$  mit den an einem 50 m x 50 m-Raster erhobenen Tongehalten (gemittelt über 1 m Tiefe) zu beiden Meßterminen zeigt, daß für gesättigte Bedingungen (April)  $EC_a$  deutlich höher mit dem Tongehalt korreliert ist ( $r^2 = 0.66$ ) als für trockene ( $r^2 = 0.38$ ). Um einen Einfluß der unterschiedlichen Bewirtschaftung der Felder auf  $EC_a$  auszuschließen, wurde für jedes Feld eine eigene PTF aufgestellt und aus der im April gemessenen  $EC_a$  der mittlere Tongehalt für jede Fläche abgeschätzt. Die Größenordnung und die flächenhafte Verteilung der Tongehalte stimmt mit den von Sinowski (1995) durch Geostatistik interpolierten Tongehalten überein, die räumliche Auflösung der Strukturen ist jedoch deutlich höher.

Mit Hilfe des von Günzel (1994) für ungesättigte Bedingungen angepaßten Modells wurde aus den hochaufgelösten mittleren Tongehalten und der Messung von  $EC_a$  im Juli der Wassergehalt für Juli auf beiden Felder berechnet (Abb. 1).

Wegen der unterschiedlichen Frucht (Winterweizen auf linkem Feld; Mais auf rechtem Feld) und der unterschiedlichen Bewirtschaftungsform (Mulchsaat auf rechtem Feld) ist der mittlere

\* Lehrstuhl für Bodenkunde, TU München Weihenstephan 85350 Freising

Wassergehalt auf dem rechten Feld höher als auf dem linken. Dies wird bestätigt durch Tensiometermessungen an den Feldrändern.

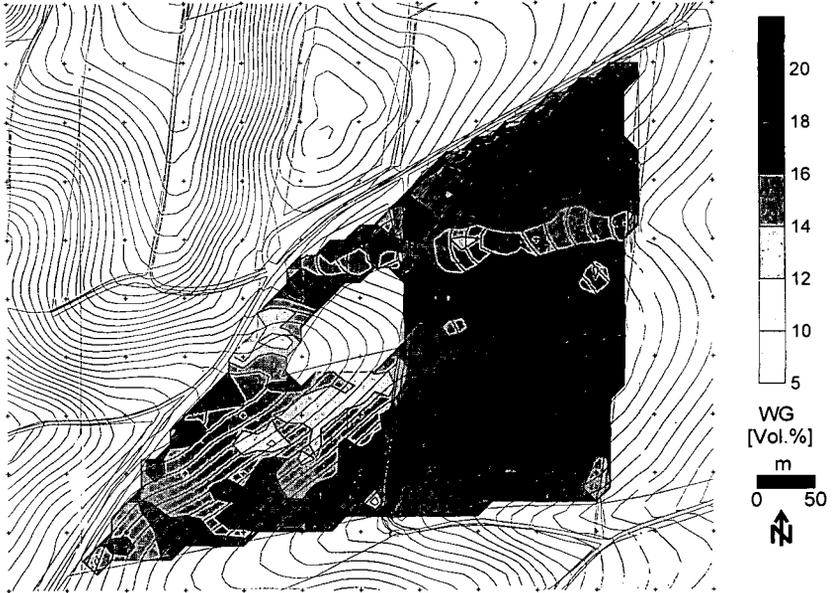


Abb. 1: Flächenhafte Variation des Bodenwasserhaltes abgeschätzt aus der el. Leitfähigkeit des Bodens

Um die oben abgeschätzte Variation der Bodenfeuchte zu bestätigen ist eine Überprüfung mit einem anderen Verfahren z.B. Georadar nötig.

#### Literatur:

- DURLESSER, H., HARTWIG, A. E., THIERER, U. (1995): Flächenhafte Abschätzung der Variabilität des Ton- und Wassergehaltes von Böden mit dem elektromagnetischen Meßverfahren EM38. Mitt. Dt. Bodenkdl. Ges 76: 1261-1262.
- GÜNZEL, F. (1994): Geoelektrische Untersuchungen von Grundwasserkontamination unter Berücksichtigung des Einflusses von Ton- und Wassergehalt auf die elektrische Leitfähigkeit des Untergrundes. Dissertation am Inst. für Allg. und Angew. Geophysik der LMU München, 142 S.
- SCHEINOST, A. (1995): Pedotransfer-Funktionen zum Wasser- und Stoffhaushalt einer Bodenlandschaft. Dissertation am Lehrstuhl für Bodenkunde der TU München Weihenstephan, 176 S.
- SINOWSKI, W. (1995): Die dreidimensionale Variabilität von Bodeneigenschaften Ausmaß, Ursachen und Interpolation. Dissertation am Lehrstuhl für Bodenkunde der TU München Weihenstephan, 156 S.

## Simulation des Wasserhaushaltes im Feldmaßstab:

### Ergebnisse einer Rasterprobenahme

von

ECKELT, T.; RICHTER, J.

#### Einleitung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Beschreibung des Wasserhaushaltes im Feldmaßstab. Es soll geprüft werden, inwieweit eine Simulation mit einem eindimensionalen, deterministischen Transportmodell erfolgreich sein kann. Dazu wurden die hydraulischen Funktionen an Stechzylinderproben eines Rasters im Labor bestimmt und parametrisiert. Hier soll die Sensitivität der einzelnen Modellparameter genauer betrachtet werden.

#### Material und Methoden

Auf einem Schlag mit lehmigem Sand von 120 m x 45 m Größe wurden auf einem regelmäßigen Raster an 48 Punkten Stechzylinderproben (340 cm<sup>3</sup>) und Stechringe (ca. 5 cm<sup>3</sup>) entnommen. Die Beprobung erfolgte in 4 Tiefen bei 10, 20, 40 und 60 cm. Weiterhin ist 24 Stunden nach einem Niederschlagsereignis eine Wassergehaltsprobenahme an weiteren 9 x 9 Profilen ausgeführt worden.

Die Retentionskurven der Bodenproben wurden mit einer Unterdruckapparatur mit keramischen Platten und einer Druckmembranapparatur, die ungesättigte hydraulische Leitfähigkeit mittels einer Evaporationsmethode gemessen. Aus den Meßkurven wurden dann Parameter nach dem Mualem - van Genuchten Modell (1980) bestimmt.

An einem Tiefenprofil mit vier Schichten von 0 - 70 cm bei einer Diskretisierung mit 1 cm - Kompartimenten wurde ein starkes Niederschlagsereignis simuliert. Für die Anfangswerte der Wassergehalte wurde ein stationäres Gravitationsprofil genommen. Die untere Randbedingung wurde aufgrund von Matrixpotentialmessungen im Feld fest auf -100 cmWS gesetzt. Am oberen Profilrand wurde ein Niederschlag vom 50 mm innerhalb von einer Stunde vorgegeben und die Evaporation auf Null gesetzt, so daß der Wasserfluß im Profil allein von den gewählten hydraulischen Eigenschaften abhängt. Die Simulationen sind mit dem Programm SIMULAT gerechnet worden, das auf der numerischen Lösung der Richardsgleichung basiert.

---

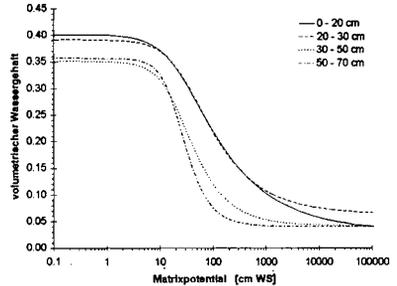
\* Inst. f. Geographie und Geoökologie der TU, Langer Kamp 19c, D-38106 Braunschweig

**Auswertung**

Die van Genuchten - Parameter wurden gemittelt (s. Tabelle), um für die einzelnen Schichten des Bodenprofils eine repräsentative Retentionskurve für die anschließende Modellierung zu erhalten (s. Abb. 1). In der Tabelle sind die mittleren Parameter zu den Tiefen der Kompartimente zugeordnet. Die Variationsbreite der Retentionsfunktion wird in Abb. 3 anhand der Kurve für 0 - 20 cm Tiefe gezeigt, indem die einzelnen Parameter im Rahmen der Standardabweichung um den Mittelwert herum variiert werden. Bei der Simulation des Wassertransportes wird das Wassergehaltsprofil und der Wasserfluß ebenfalls mit diesen mittleren Parametern berechnet.  $K_s$  wurde an die Meßkurven der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit mit dem Mualem-Modell gefittet. Dieser Parameter liegt im Bereich zwischen ca. 10 und 500 cm/d. Da die Bestimmung relativ unsicher ist und  $K_s$  im Feld infolge der Bearbeitung auch zeitlich stark variieren kann, wurde hier  $K_s = 200$  cm/d angenommen.

**Tabelle:** Parameter für die mittlere Retentionskurve in den Kompartimenten.

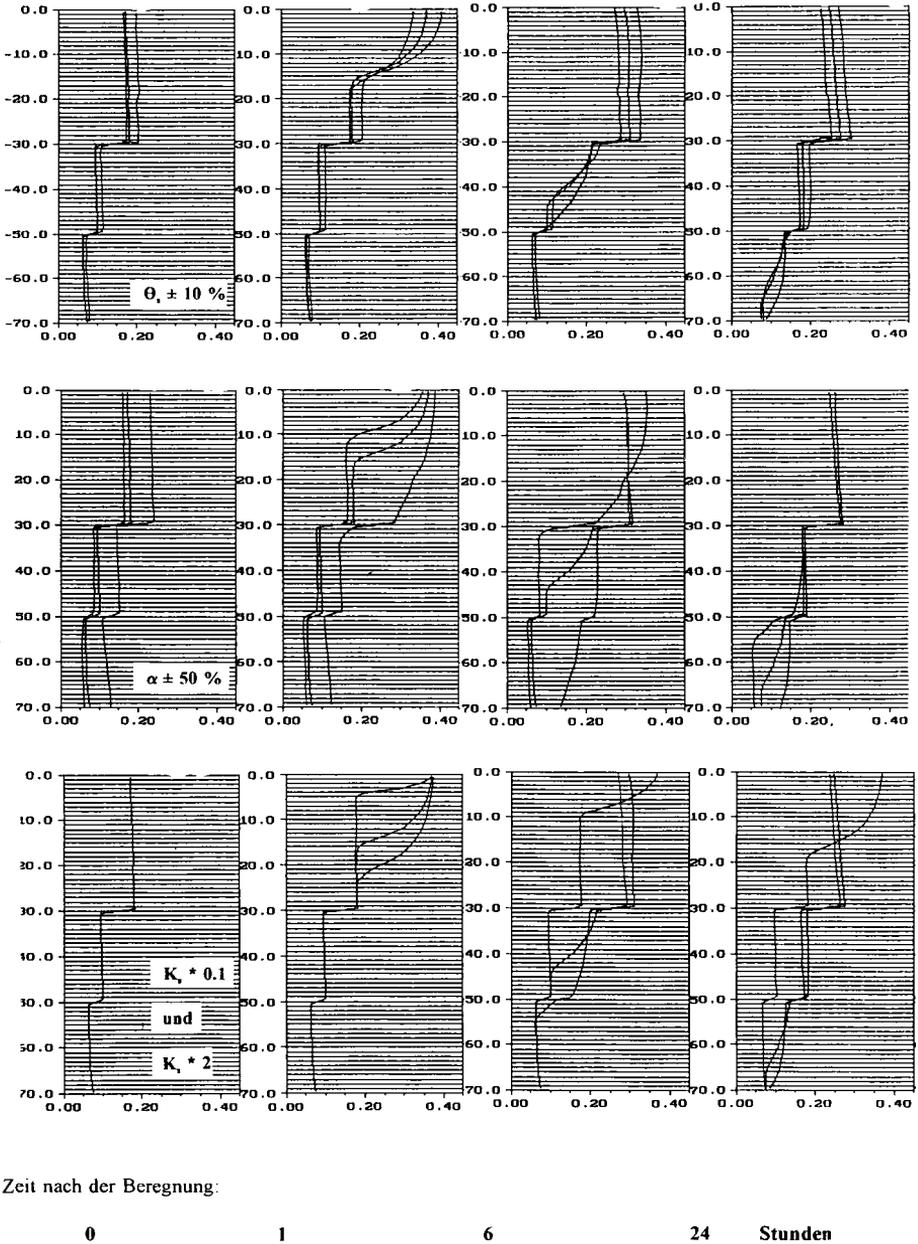
| Tiefe [cm]: | $\theta_s$ | $\theta_r$ | $\alpha$ | n      |
|-------------|------------|------------|----------|--------|
| 0 - 20      | 0.4012     | 0.0297     | 0.0452   | 1.4267 |
| 20 - 30     | 0.3912     | 0.0626     | 0.0355   | 1.5588 |
| 30 - 50     | 0.3501     | 0.0409     | 0.0507   | 1.8273 |
| 50 - 70     | 0.3558     | 0.0399     | 0.049    | 2.3647 |



**Abb. 1** Mittlere Parameterkurven für die pF - Kurven in 10, 20, 40 und 60cm Tiefe.

**Ergebnisse**

In Abb. 2 erkennt man deutliche Änderungen der Retentionsverläufe in Abhängigkeit von  $\theta_s$  und  $\alpha$ . Der Parameter n wird im Fit der Meßwerte offenbar kaum "angeregt". Die Modellierung (Abb. 6 und 7) ergibt eine jeweils charakteristische Abhängigkeit von den Parametern  $\theta_s$ ,  $\alpha$  und  $K_s$ . Die Wassergehaltsänderungen betragen dabei bis 10 vol%. Der Transportvorgang ist (bis auf die Berechnung mit  $K_s = 10$  cm/d) sehr schnell: Innerhalb von wenigen Stunden hat sich der "Wasserimpuls" im Oberboden und teilweise auch in der Schicht zwischen 30 und 50 cm verteilt. Ein Variation in  $\alpha$  und  $K_s$  zeigt dabei die größten Differenzen in Wassergehalten und Flüssen.



**Abb. 2** Simulation der Wassergehaltsprofile in der zeitlichen Abfolge von links nach rechts. Gerechnet wurde die Variation der Parameter  $\theta_s$ ,  $\alpha$  und  $K_s$ .

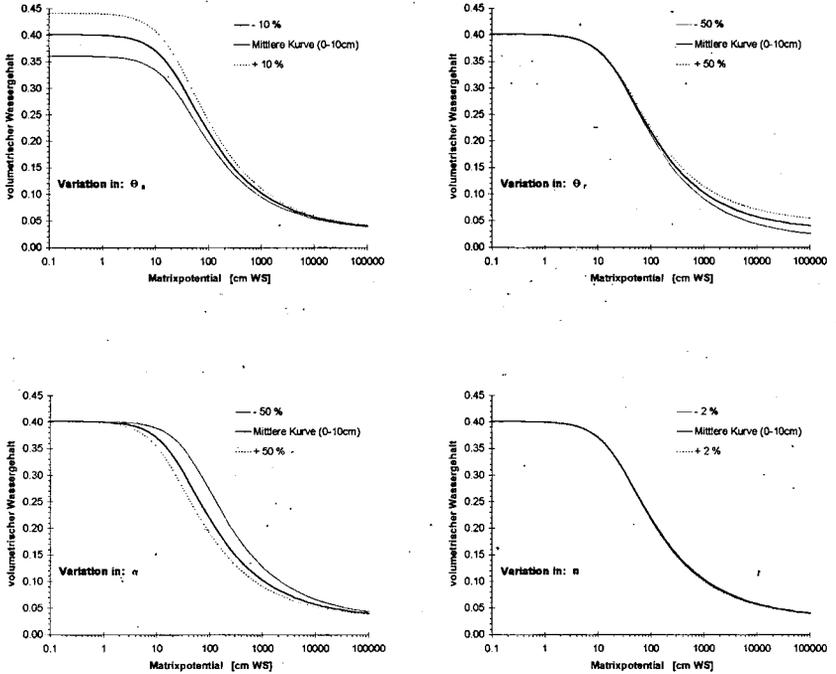


Abb. 3 Retentionskurve für die Schicht 0 - 20 cm mit der Variationsbreite der van Genuchten - Parameter. (Mittelwert +/- Standardabweichung) .

### Schlußfolgerungen

Die räumliche Variabilität der Parameter kann zu meßbaren Unterschieden in den Wassergehaltsprofilen führen

Bei dem simulierten Starkregeneignis ist die Bedeutung der Parameter  $\alpha$  und  $K_s$  für die Wasserbilanz in den Schichten am größten.  $\theta_s$  hat geringeren Einfluß,  $\theta_r$  und  $n$  sind unbedeutend. Die Verifikation von Labordaten der hydraulische Funktionen kann daher prinzipiell mit einem Feldexperiment durch Bestimmung von Zeitreihen von Wassergehaltsprofilen erfolgen. Die zeitliche Auflösung muß allerdings gerade im Anfangsstadium unmittelbar nach dem Niederschlagsereignis hoch sein.

### Literatur

Diekkrüger, B. (1992) Standort- und Gebietsmodelle zur Simulation der Wasserbewegung in Agrar-ökosystemen. In: Landschaftsökologie und Umweltforschung, 19

van Genuchten, M. Th. (1980): A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils, Soil Sci. Soc. Am. J, 44, 892 - 898

## Charakterisierung des präferentiellen Fließens mit Hilfe der Impulsdissipation

von

GERMANN, P.F.

### Einleitung

Die Wasserflüsse im Boden werden hauptsächlich angetrieben durch die Schwerkraft und den Gradienten der Kapillarität. Während dem Fließen wird die dem Wasser zugeführte Energie mehrheitlich aufgebraucht durch die *reversible* Diffusion des Kapillarpotentials sowie die *irreversible* Dissipation des Impulses durch die Viskosität.

Die *Diffusion des Kapillarpotentials* wird mit der Gleichung von RICHARDS (1931) beschrieben. Die dazugehörige bodenhydraulische Methodik wird als bekannt erachtet.

Die *Dissipation des Impulses durch die Viskosität* wird mit der Theorie des laminaren Grenzschichtflusses angegangen, die auf der Newton'schen Definition der Viskosität beruht.

Die ungesättigte hydraulische Leitfähigkeit,  $K_u$ , von Richards als „matching function“ bezeichnet, beschreibt summarisch die Impulsdissipation im Skalenbereich der Diffusion des Kapillarpotentials. Für eine eingehende Behandlung der Dissipation reicht die Funktion allerdings nicht aus, da die Zeit- und Längenskalen der Diffusion nicht *a priori* identisch sind mit denen der Dissipation.

### Impulsdissipation durch die Viskosität

Die Newton'sche Definition der Viskosität lautet

$$\tau(x) = \mu \frac{dv}{dz} = f \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad (1)$$

Dabei ist  $\tau(x)$  kg/(ms<sup>2</sup>) die Scherspannung in der dem Fluss entgegengesetzten Richtung,  $\mu$  kg/(ms) ist die dynamische Viskosität des Wassers,  $dv/dz$  ist der Gradient der Geschwindigkeit senkrecht zur Fließrichtung  $x$ ,  $f$  m ist die Distanz zur festen Oberfläche und  $\Delta p / \Delta x$  ist der Druckgradient, welcher den Wasserfluss verursacht. Der Gradient  $dv/dz$  ist der Grund für die Dissipation des Impulses gegen die feste Oberfläche hin.

---

\*)Bodenkunde, GIUB, Hallerstrasse 12, CH-3012 Bern (Schweiz)

e-mail: PGERMANN@giub.unibe.ch

GERMANN (1990) hat aus Gl.(1) folgendem Ausdruck hergeleitet:

$$q = bw^a \quad (2)$$

Dabei ist  $q$  m/s die Volumenflussdichte des dissipativen Flusses,  $w$  m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> ist der am Fließvorgang beteiligte mobile Wassergehalt,  $a$  ist ein dimensionsloser Exponent und  $b$  m/s ist die Konduktanz. GERMANN & DI PIETRO(1996) fanden für das Fließen in einem zylindrischen Rohr  $a=2$ , für die Sickerung entlang einer Ebene  $a=3$ , die Sickerung gemäss der Richards-Gleichung ist charakterisiert durch  $a \geq 8$  und  $3 \leq a \leq 8$  erfasst den Übergangsbereich.

Ein Rechteckpuls von Wasser mit der Volumenflussdichte  $q_s$  m/s und der Dauer  $t_s$  s werde auf einen Boden aufgebracht. Die Rand- und Anfangsbedingungen lauten:

$$t \leq 0 \text{ und } t \geq t_s: \quad q(0,t) = w(0,t) = 0 \quad (3a)$$

$$0 \leq t \leq t_s: \quad q(0,t) = q_s; \quad w(0,t) = w_s = \left( \frac{q_s}{b} \right)^{1/a} \quad (3b)$$

$$0 \leq z \leq \infty: \quad q(z,0) = w(z,0) = 0. \quad (3c)$$

Der Wassergehalt in der Tiefe  $Z \leq z_f = t_s \frac{abw^{a-1}}{(a-1)}$  folgt den Ausdrücken

$$0 \leq t \leq t_w: \quad w(Z,t) = 0 \quad (4a)$$

$$t_w(Z) \leq t \leq t_D(Z): \quad w(Z,t) = w_s \quad (4b)$$

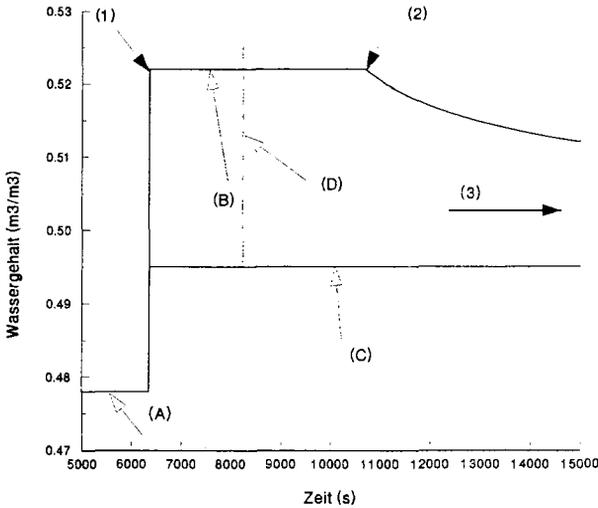
$$t \geq t_D(Z): \quad w(Z,t) = w_{s,z} \left( \frac{t_D(Z) - t_s}{t - t_s} \right)^{1/(a-1)} \quad (4c)$$

$$t_w(Z) = bw_{s,z}^{(a-1)} \quad (4d)$$

$$t_D(Z) = t_s + abw_{s,z}^{(a-1)} \quad (4e)$$

Wobei  $t_w(Z)$  und  $t_D(Z)$  die Ankunftszeiten der Feuchte- und der Drainagefront in der Tiefe  $Z$  darstellen. In der Tiefe  $z_f$  holt die Drainagefront die langsamere Feuchtefront ein. Von da an weisen die Funktionen  $q(Z \geq z_f, t)$  und  $w(Z \geq z_f, t)$  kein Plateau mehr auf sondern nur noch eine Spitze. Die Gleichungen (4a) bis (4e) beschreiben eine kinematische Welle, die in der Tiefe  $Z$  m durchbricht. Die Grösse  $w_{s,z}$  stellt den maximalen stationären Wassergehalt dar, welcher sich während  $t_w(Z) \leq t \leq t_D(Z)$  einstellt. Die Gl. (4d) und (4e) stellen je einen Punkt auf der Charakteristik der Feuchte- und der Drainagefront dar. Für Einzelheiten wird auf SMITH (1983), GERMANN (1985) und GERMANN & DI PIETRO (1996) verwiesen. Die **Abbildung 1** zeigt eine kinematische Welle und die Definition der Modellparameter.

Für die Zeit  $t \geq t_D(Z)$  kann mit Hilfe der Gl. (4c) der Exponent  $a$  aus Wassergehaltsveränderungen geschätzt werden, wie sie zum Beispiel mit der TDR-Sonde erhoben werden können. Um eine kinematische Welle erfassen zu können, sollten die Messintervalle  $\Delta t \leq 300$  s gewählt werden.



**Abbildung 1: Modellierte kinematische Welle**

(A) Bodenfeuchte vor dem Durchgang der Welle; (B) maximaler Wassergehalt während des Durchgangs; (C) verbleibender Wassergehalt nach dem Durchgang; (D)  $w_{s,z}$ ;

(1) Ankniff der Feuchtfreund,  $t_H(Z)$ ; (2) Ankniff der Drainagefreund,  $t_D(Z)$ ;

(3) zum Ende der kinematischen Welle,  $t_E(Z)$ .

Mit Hilfe der Ausdrücke (4d) oder (4e) kann die Konduktanz ermittelt werden. Die Volumenflussdichte folgt aus der Anwendung von Gl. (2), die entsprechend auch für die Zeit  $t \geq t_D(Z)$  gilt. Beispiele findet man bei GERMANN & BURGI (1996) und bei MDAGHRI-ALAOUI *et al.* (1998).

Die Impulsdichte  $i$  kg/(m s) eines Flusses ist definiert als

$$i = \bar{v}m = \frac{q}{w}w\rho\Delta H = q\rho\Delta H = bw^a\rho\Delta H, \tag{5}$$

wobei  $\bar{v}$  m/s die gemittelte Porengeschwindigkeit der Wassermasse  $m$  kg/m<sup>2</sup> darstellt,  $\rho$  kg/m<sup>3</sup> ist die Dichte des Wassers und  $\Delta H$  ist eine Einheit der Tiefe, die zum Beispiel dem vertikalen Messbereich einer horizontal eingebauten TDR-Sonde von etwas 0.1 m entspricht. Für Einzelheiten wird auf GERMANN *et al.* (1998) verwiesen.

GERMANN & MDAGHRI-ALAOUI (1998) fanden für die mittlere Impulsdichte einer kinematischen Welle

$$\langle i(Z) \rangle = \rho\Delta Hbw_{s,z}^a \frac{t_s}{(t_E - t_H(Z))} \tag{6}$$

wobei  $t_E$  s dem Zeitpunkt des Abklingens der Welle entspricht. Aufgrund ähnlicher Überlegungen kann die Impulsdichte  $\langle i_s \rangle$  kg/(ms), die dem infiltrierenden Rechteckpuls innewohnt, angegeben werden durch

$$\langle i_s \rangle = \rho q_s^2 t_s. \quad (7)$$

Einerseits erhöht die Schwerkraft die Impulsdichte der kinematischen Welle laufend, andererseits dissipiert sie wegen der Viskosität. Das Ausmass der Dissipation hängt von der Geometrie der Fliesswege ab und wird für jeden Boden, jede Infiltrationsrate sowie jede Ausgangsfeuchte unterschiedliche Werte annehmen. Der relative Verlust der Impulsdichte  $L$ , welcher die Erhöhung durch die Schwerkraft übersteigt, folgt aus

$$L(Z) = 1 - \frac{\Delta H b w_{s,z}^a}{q_s^2 (t_E - t_W(Z))}. \quad (8)$$

Je näher  $L(Z)$  bei 1 liegt desto kürzer wird die zusätzliche Tiefe ausfallen, zu der die kinematische Welle noch vordringen kann, wenn angenommen wird, dass die Geometrie der Fliesswege dieselbe bleibe. GERMANN *et al.* (1997) und GERMANN & MDAGHRI-ALAOUI (1998) haben Beispiele aus Wassergehaltsmessungen *in situ* zusammengestellt. Aus denen geht beispielsweise hervor, dass in der Tiefe 0.3 m 70 bis 99% der Impulsdichte der Infiltration durch die Viskosität aufgebraucht wurden.

### Ausblick

Die von der Impulsdissipation verursachte kinematische Welle kann während einer Infiltration nur dann entstehen, wenn die bevorzugten Fliessbahnen (d.h. Makroporen) über einen längeren Tiefenabschnitt im Profil zusammenhängen. Durch die hier angedeutete Analyse der zeitlichen Wassergehaltsveränderungen kann beurteilt werden, ob ausgeprägte Impulsdissipation bis zur Messtiefe vorliegt. Daraus kann mit einem Infiltrationsversuch auf die Tiefenverteilung und die Wirkung von Makroporen geschlossen werden. Insbesondere kann  $w_{s,z}$  mit dem minimalen Volumenanteil der Makroporen gleichgesetzt werden.

Zur Zeit werden die TDR-Sonden horizontal von einer Profilgrube aus in den Boden eingebaut. Künftig soll eine multiple TDR-Sonde (HOOK *et al.*, 1992) mit Hilfe eines Bohrgerätes schräg von oben in den Boden eingebaut werden, wodurch das Graben entfiele.

### Literatur

- GERMANN, P.F. (1985) Kinematic wave approach to infiltration and drainage into and from soil macropores. *Trans. Am. Soc. Agr. Eng.*, **28**, 745-749.
- GERMANN, P.F. (1990) Preferential flow and the generation of runoff. 1. Boundary-layer flow theory. *Water Resour. Res.* **26**, 3055-3063.
- GERMANN, P.F., UND TH. BÜRGI (1996) Kinematischer Ansatz zur in-situ-Erfassung des Makroporenflusses in Böden während Infiltrationen. *Z. f. Kulturtechnik und Landentwicklung* **37**, 221-226.
- GERMANN, P.F., AND L. DI PIETRO (1996) When is porous media flow preferential? A hydromechanical perspective. *Geoderma* **74**, 1-21.
- GERMANN, P.F., AND A. MDAGHRI-ALAOUI (1998) The concept of momentum dissipation during flow in soils. *Proceedings of the Internat. Assoc. Hydrol. Sci.* (submitted).
- GERMANN, P.F., L. DI PIETRO, AND V.P. SINGH (1998) Momentum of flow in soils assessed with TDR-moisture readings. *Geoderma* (in press)
- HOOK, W.R., N.V. LIVINGSTON, Z.J. SUN, AND P.B. HOOK (1992) Remote diode shorting improves measurement of soil water by Time Domain Reflectometry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **56**(5):1384-1391
- MDAGHRI-ALAOUI, A., P. F. GERMANN, L. LICHNER, AND V. NOVAK (1998) Preferential transport of water and <sup>131</sup>Iodide in a clay loam assessed with TDR- techniques and boundary-layer flow theory. *Hydrology and Earth System Sciences* (in press).
- RICHARDS, L.A. (1931) Capillary conduction of liquids in porous mediums. *Physics*, **1**, 318-33.
- SMITH, R. E. (1983) Approximate soil water movement by kinematic characteristics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **47**, 3-8.

**Einfluß von Porendiskontinuitäten unter einer künstlichen Kruste  
auf Infiltration und Stoffverlagerung**

von

**GNEIST,M.; SCHEFFLER,Y.; MARSCHER,B.; ROTH,C.**

**1. Einleitung und Zielstellungen**

Bekannte Auswirkungen der Bildung von Verschlämmungsschichten sind die Erhöhung der Lagerungsdichte, die Bildung von Oberflächenabfluß und das Auftreten von Rillen- und Flächenerosion. Bisher noch nicht untersucht wurden die Verringerung der Stoffverlagerung aufgrund der Herabsetzung der Infiltrabilität und die Entstehung von Porendiskontinuitäten zwischen Verschlämmungsschicht und dem darunter befindlichen Boden. Daraus wurden die folgenden Zielstellungen abgeleitet:

- Bestimmung der Bedeutung der Porendiskontinuitäten für den Wasser- und Stofftransport anhand eines Modellversuchs im Labor
- Ermittlung von Auswirkungen der Bodenstruktur auf den Wasser- und Stofftransport.

**2. Material und Methodik**

Für die Beregnungsversuche im Labor wurden in die 80 x 90 cm großen und 40 cm tiefen Beregnungskästen (vgl. ROTH 1992) über einer 35 cm mächtigen Grundfüllung aus Mittelsand die verschiedenen Testsubstrate in einer 5 cm mächtigen Schicht ausgebracht. Bei den in Tab. 1 aufgeführten Substraten handelt es sich um verschiedenen Aggregatgrößenklassen einer Rendzina mit einem Tongehalt von 38,5% (Rgrob: 2-4,5 mm, Rfein: 0-1 mm) und um Sand der gleichen Größenklasse wie die feine Aggregatvariante (Sfein). Unterschiede zwischen den Rendzinavarianten bestehen vor allem im Bereich der Poren >300 µm. Bei geringerem Gesamtporenvolumen zeichnet sich der Sand auch durch einen höheren Anteil an Poren im Bereich 10-300 µm aus (Tab. 1).

**Tab. 1:** Charakterisierung der Testsubstrate

| Variante          | Gesamtporenvolumen (%) | Poren >300 µm (%) | Poren <10 µm (%) | gesättigte Wasserleitfähigkeit (m/s) |
|-------------------|------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------------|
| <b>Rgrob</b>      | 73,0                   | 30,2              | 33,8             | $1,4 \cdot 10^{-4}$                  |
| <b>Rfein</b>      | 77,1                   | 18,1              | 33,3             | $1,5 \cdot 10^{-4}$                  |
| <b>Sfein</b>      | 38,1                   | 8,7               | 2,2              | $0,9 \cdot 10^{-6}$                  |
| <b>Gipskruste</b> | 82,2                   | 4,6               | 66,5             | $2,8 \cdot 10^{-6}$                  |

Über die feldfrischen Testsubstrate (pF 1,5-1,8) wurde LiBr (5g/m<sup>2</sup>) als Tracer in fester Form gebracht und anschließend mit einer künstlichen Kruste bedeckt. Diese bestand aus einem Gips/Kokosfasern/Wassergemisch (1:5:9,6), das innerhalb von 30 min aushärtete und die in Tab. 1 aufgeführten Eigenschaften besaß. Gegenüber den Testsubstraten war die Wasserleitfähigkeit deutlich verringert, im Vergleich zu den von BOSCH & ONSTAD (1988) gemessenen Leitfähigkeiten von Verschlammungsschichten lag sie jedoch höher. Die Beregnungskästen waren mit TDR-Sonden (12,5 u. 25 cm Tiefe) und Tensiometern (3,5; 12,5 u. 25 cm Tiefe) ausgestattet. Zusätzlich befanden sich in 3,5 und 7 cm Tiefe 10 bzw. 5 Mini-Saugkerzen (80 x 6 mm) zur Gewinnung von Bodenlösung. Der Abfluß wurde in 2-Minuten-Intervallen erfaßt. Die Beregnung erfolgte mit einer Intensität von 30 mm/h über einen Zeitraum von 60 Minuten mit dem von ROTH (1992) entwickelten Kapillarregner. Nach Beregnungsende kam es an drei Stellen des Beregnungskastens zur Entnahme von Stechzylindern, woraus Tiefenprofile der Bromidkonzentration für die obersten 10 cm erstellt wurden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 ist der mittlere, zeitliche Verlauf der Infiltration der drei Varianten dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied im Infiltrationsverhalten zwischen den feinen Varianten (Rfein, Sfein) und der groben Rendzinvariante (Rgrob). In der groben Variante fällt die Infiltrationsrate steil ab und erreicht nach ca. 10 Minuten eine Rate von etwa 7 mm/h. In beiden feinen Varianten fällt die Infiltrationsrate weniger steil ab, im weiteren Verlauf beträgt sie hier ungefähr 17 mm/h. Bei der Betrachtung der Gesamtinfiltration zeigt sich diese Differenz ebenfalls: Rgrob weist nach 60 min eine Gesamtinfiltration von 4,2 mm auf, in Rfein beträgt diese 17,8 mm, in Sfein 18,9 mm.

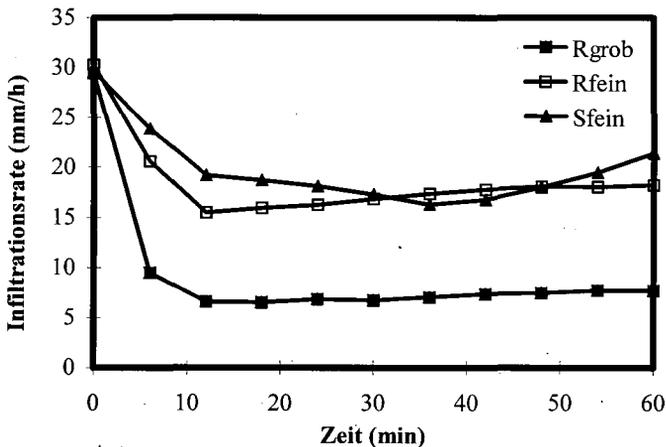


Abb. 1: Gemittelte Infiltrationskurven der durchgeführten Beregnungsvarianten [aus: SCHEFFLER 1997]

Der mittlere Wasserspannungsverlauf der Varianten in 3,5 cm Tiefe unterhalb der Gipskruste zeigt nach dem Abfall der Wasserspannung bei 10 Minuten wiederum eine Differenz zwischen Rgrob und den beiden feinen Varianten. Rgrob weist eine Wasserspannung von etwa 4 hPa auf, dagegen beträgt diese in Rfein und Sfein ca. 11 hPa. Erstaunlicherweise liegt die mittlere Standardabweichung

Standardabweichung in Rgrob nur bei 1,5 hPa, wohingegen die feinen Varianten eine deutliche höhere Variabilität (Standardabweichung bei ~4 hPa) aufweisen.

Diese Unterschiede zeigen sich auch in den Bromid-Konzentrationsverläufen der Bodenlösungen in 3,5 cm Tiefe unterhalb der Gipskruste (Abb. 2). Während in Rgrob die Bromidkonzentration erst im Zeitintervall 30-60 Minuten ansteigt, vollzieht sich der Anstieg in den beiden feinen Varianten schon zwischen Beregnungsbeginn und 30 Minuten. Zum Beregnungsende fallen die Bromid-Konzentrationen in den feinen Varianten ab, wobei der Abfall in der Sandvariante steiler verläuft. In der zweiten Tiefe tritt nur in den feinen Varianten zum Beregnungsende Bromid auf, wobei die Konzentration in Sfein 317 mg/l, in Rfein 65 mg/l beträgt.

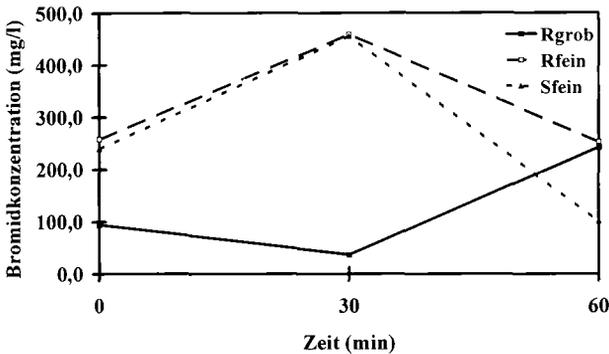


Abb. 2: Mittelwerte der Bromid-Konzentrationsverläufe in den Bodenlösungen (3,5 cm Tiefe)

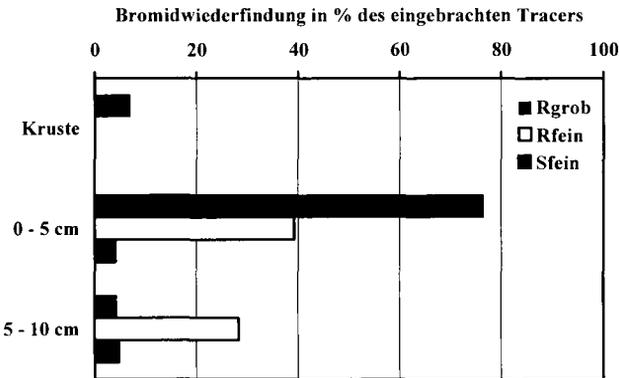


Abb. 3: Bromid-Tiefenverteilungen bei Versuchsende (Mittelwerte und Standardabweichungen aus jeweils 3 Profilen) [aus: GNEIST 1997]

Die zweite Methode zur Erfassung der Tracerverlagerung ist die Bromidwiederfindung in den Tiefenprofilen in Prozent des eingebrachten Tracers (Abb. 3). In Rgrob werden insgesamt über 90% wiedergefunden, der Hauptanteil liegt in der Tiefenstufe 0-5 cm. Auch in den Extrakten der Kruste befand sich Bromid. Dagegen liegt die Wiederfindungsrate in Rfein bei etwa 65%. In 0-5 cm Tiefe wird ein deutlich geringerer, in 5-10 cm ein wesentlich höherer Anteil Bromid wiedergefunden als in Rgrob. In Sfein konnte lediglich noch 9% des eingebrachten Tracers in den obersten 10 cm wiedergefunden werden. Hier wurde der Großteil tiefer verlagert und damit nicht erfaßt.

#### **4. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen**

Wir interpretieren die Ergebnisse dahingehend, daß in den Varianten unterschiedlicher Wasser- und Stofftransport stattgefunden hat, der auf den Porendiskontinuitäten zwischen Kruste und Probenmaterial beruht. Bei Rgrob bestehen an der Grenzfläche Aggregate/Gipskruste wenig Kontaktstellen, an denen sich im Beregnungsverlauf Wassermenisken ausbilden. Von einigen Wassermenisken ausgehend bildet sich ein Wasserfluß entlang der Aggregatoberflächen aus, der zu einem deutlichen Abfall der Wasserspannung führt. Der geringe Fließquerschnitt an der Grenzfläche führt zu einem Rückstau an dieser, der durch die Infiltrationsdaten belegt wird. Die Tracerverlagerungen stützen diese Interpretation. In Rfein ist die Anzahl der Kontaktstellen pro Bezugsfläche größer als in Rgrob; auch hier bilden sich Menisken aus, die jedoch ineinander verlaufen. Der Fließquerschnitt an der Grenzfläche ist größer als in Rgrob. Die Aggregate nehmen Wasser auf, es bildet sich Matrixfluß aus. In Sfein ist der Fließquerschnitt zwar vergleichbar mit Rfein, wegen des hier fehlenden Porenraumes im Aggregatinneren kann die Wasser- und Tracerverlagerung aber weiter fortschreiten als in Rfein.

Aus unseren Untersuchungen ziehen wir folgende Schlußfolgerungen:

- Verschiedene Porendiskontinuitäten zwischen der künstlichen Kruste und dem Testsubstrat haben aufgrund der unterschiedlichen Fließquerschnitte Auswirkungen auf Infiltration und Stoffverlagerung. Dabei führen große Porendiskontinuitäten zur verringerter Wasser- und Stoffverlagerung, die wir in unseren Versuchen auf Rückstaueffekte zurückführen.
- Bei den feinen Varianten führt der Matrixfluß in den Aggregaten der Rendzina zu einem verzögerten Wasser- und Stofftransport gegenüber der Sandvariante.

Die Quantifizierung der Auswirkungen von Porendiskontinuitäten bei Oberflächenverschlämmungen steht bisher noch aus. Wünschenswert wäre weiterhin eine Abschätzung der Bedeutung solcher Effekte für natürliche Verschlammungsschichten.

#### **5. Literatur**

- BOSCH, D.D. & C.A. ONSTAD (1988): Surface seal hydraulic conductivity as affected by rainfall. Trans.ASAE 31: 1120-1127.
- GNEIST, M. (1997): Stofftransport unter verschlammten Bodenoberflächen an regionalen Beispielen. Diplomarbeit, FU Berlin, FB Geowissenschaften.
- ROTH, C.H. (1992): Die Bedeutung der Oberflächenverschlammung für die Auslösung von Abfluß und Abtrag. Bodenökologie und Bodenogenese 6. TU Berlin.
- SCHEFFLER, Y. (1997): Wasserbewegung in Böden unter Oberflächenverschlämmungen an regionalen Beispielen. Diplomarbeit, FU Berlin, FB Geowissenschaften.

## Meßwertkorrektur und Kalibrierung von TDR-Sonden in Abhängigkeit von der Bodenart und der Lagerungsdichte

von

HALM,D.; GAISER,Th.; STAHR,K.

### 1. Einleitung

TDR-Messungen erweisen sich oft als rasche Methode, den volumetrischen Bodenwassergehalt über die Ausbreitungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Wellen in Abhängigkeit unterschiedlicher Dielektrizitätsverhältnisse im Boden zu erfassen. Beim Vergleich mit gravimetrisch bestimmten Bodenwassergehalten zeigen sich jedoch häufig starke Abweichungen, die auf Randeffekten oder ungenügender Anpassungsmöglichkeit der im Meßgerät vorgegebenen Eichung an die jeweiligen Bodenverhältnisse beruhen können.

In der vorliegenden Arbeit wurden während einer Regenzeit (Nov. 1995-Mai 1996) im semiariden Nordosten Brasiliens auf drei Standorten Bodenwassergehalte sowohl mit TDR-Sonden als auch gravimetrisch bestimmt, um eine Kalibrierung der TDR-Wassergehalte ( $\theta_{vi}$ ) über gravimetrisch bestimmte Wassergehalte ( $\theta_{vg}$ ) durchführen zu können.

### 2. Zielsetzung

Nach ersten Messungen mit dem TDR-Gerät wurde schnell deutlich, daß viele Meßwerte unplausibel waren. Daher wurde versucht, die beeinflussenden Faktoren zu erfassen und zu quantifizieren.

Mit Hilfe der Kalibrierungen aus gemessenen TDR- versus gravimetrisch bestimmten Wassergehalten in Vol.% sollte nicht nur eine Messwertkorrektur durchgeführt werden, sondern es sollte versucht werden, für die untersuchten Böden generalisierte Beziehungen zwischen dem Verlauf der Eichkurven und der Bodenart (Tongehalt in Gew.%) abzuleiten. Außerdem sollte die Abweichung der TDR-Bodenwassergehalte durch den Einfluß der Lagerungsdichte ermittelt werden.

### 3. Methodik

Die verwendeten TDR-Sondenstäbe sind 1,20 m lang und in 5 Tiefensegmente geteilt (Tab. 1). Bei der Messung werden die einzelnen Segmente nacheinander über Dioden kurzgeschlossen und der volumetrische Wassergehalt integriert über die Segmenttiefe gemessen. Die Bodenproben für die gravimetrisch zu bestimmenden Wassergehalte wurden mit einem Edelmannbohrer schichtweise aus den gleichen Tiefenstufen wie die Sondensegmente entnommen. Dies geschah zu 6 verschiedenen Zeitpunkten zeitgleich mit den TDR-Messungen. Hierbei wurde darauf geachtet, unterschiedliche Feuchtegrade im Boden zu erfassen, um die Eichungen über weite Feuchtebereiche hin abzusichern. Die TDR-Wassergehalte wurden gegen die gravimetrisch bestimmten Wassergehalte aufgetragen und die Eichkurven über lineare Regressionen berechnet.

Um den Einfluß der Lagerungsdichte auf die TDR-Messungen zu minimieren, wurden in einem ersten Schritt die TDR-Werte der einzelnen Segmente über die lineare Gleichung

$$\Delta\theta_{vLD} = 12,12 * LD - 17,05$$

<sup>1</sup> Institut für Bodenkunde und Standortlehre (310), Universität Hohenheim, 70593 Stuttgart

nach Stacheder (1996) korrigiert. Nach dieser Beziehung wird der Korrekturfaktor  $\Delta\theta_{\text{MLD}}$  bei einer Lagerungsdichte  $>1,4 \text{ g/cm}^3$  positiv,  $<1,4 \text{ g/cm}^3$  negativ (Tab.1).

Um zu prüfen, ob ein systematischer Zusammenhang zwischen den Eichungen und der Bodenart (Tongehalt) innerhalb jedes der drei untersuchten Böden besteht, wurden die Steigungen der Eichgeraden gegen den Tongehalt aus allen 5 Tiefensegmenten pro Boden aufgetragen.

#### 4. Auswahl von Kalibrierstandorten

**Standort 1** ist ein **Ferralsic Arenosol (ARo)** aus jungen, mächtigen Decksanden über einer ebenen Kreidesandsteinhochfläche. Die Bodenarten variieren wenig. Sie sind I'S (8 Gew.% Ton) in 0-15 cm Tiefe und t'S- I'S (10-12 Gew.% Ton) in 90-120 cm Tiefe.

**Standort 2** ist ein **Haplic Acrisol (ACh)** auf einer kleinen Sandstein-Zwischenverebnungsfläche, die von einer 30 cm mächtigen Lockersandauflage bedeckt ist. Im Oberboden (0-30 cm Tiefe) sind die Bodenarten daher S-t'S (4-8 Gew.% Ton), im Unterboden durch Tonverlagerung t'S (15-20 Gew.% Ton).

**Standort 3** ist ein **Lixi-Ferric Alisol (Alfli)** mit abrupt wechselnder Textur an einem Flachhang (5% NE). Der Oberboden (0-50 cm) ist ebenfalls eine Lockersandlage (I'S bzw. 9 Gew.% Ton) und geht mit scharfer Grenze in den tonig bis lehmigen Uüterboden (60-120 cm) über (IT-stL bzw. 28-47 Gew.% Ton).

**Tabelle 1: Lagerungsdichte (LD in  $\text{g/cm}^3$ ) und LD-Korrekturfaktoren ( $\Delta\theta_{\text{MLD}}$ ) in Vol.% für gemessene TDR-Werte in den Segmenten der untersuchten Böden nach Stacheder (1996).**

| Segment/Tiefe        | Standort1 (ARo) |                             | Standort2 (ACh) |                             | Standort3 (Alfli) |                             |
|----------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|
|                      | LD              | $\Delta\theta_{\text{MLD}}$ | LD              | $\Delta\theta_{\text{MLD}}$ | LD                | $\Delta\theta_{\text{MLD}}$ |
| <b>1 (0-15 cm)</b>   | 1,42            | 0,16                        | 1,53            | 1,49                        | 1,44              | 0,40                        |
| <b>2 (15-30 cm)</b>  | 1,40            | -0,1                        | 1,53            | 1,49                        | 1,46              | 0,65                        |
| <b>3 (30-60 cm)</b>  | 1,42            | 0,16                        | 1,53            | 1,49                        | 1,37              | -0,45                       |
| <b>4 (60-90 cm)</b>  | 1,47            | 0,77                        | 1,54            | 1,61                        | 1,22              | -2,26                       |
| <b>5 (90-120 cm)</b> | 1,50            | 1,13                        | 1,61            | 2,46                        | 1,29              | -1,42                       |

#### 5. Ergebnisse

Die Abweichungen der TDR-Wassergehalte nach der Lagerungsdichte-Korrektur liegen zwischen minimal -2,26 Vol.% und maximal 2,46 Vol.% gegenüber den nichtkorrigierten TDR-Werten (Tab.1).

Die Bestimmtheitsmaße der Kalibrationsgleichungen liegen mit Werten zwischen  $r^2=0,65$  und  $r^2=0,95$  hoch (Tab.2).

Die mittleren Abweichungen der kalibrierten gegenüber den nicht kalibrierten TDR-Wassergehalten liegen zwischen -6,6 und 3,4 Vol.%. Abweichungen  $>3$  Vol.% kommen nicht nur im tonigen Unterboden von Standort 3 vor, sondern auch in den sandigen Ober- bzw. Unterböden der Standorte 1 und 2 (Tab.2). Die von Herstellerseite angegebene Genauigkeit von  $\pm 1,5$  Vol.% konnte nur in 8 von 14 gemessenen Segmenten bestätigt werden. Zu den Abweichungen der TDR-Wassergehalte nach der Eichung müssen die berechneten Abweichungen durch die Lagerungsdichte aus Tab. 1 noch hinzuaddiert werden, so daß die maximalen Gesamtabweichungen  $\Delta\theta_{\text{MLD}} + \Delta\theta_{\text{vt}} = -8,9$  bzw. 4,9 Vol. betragen.

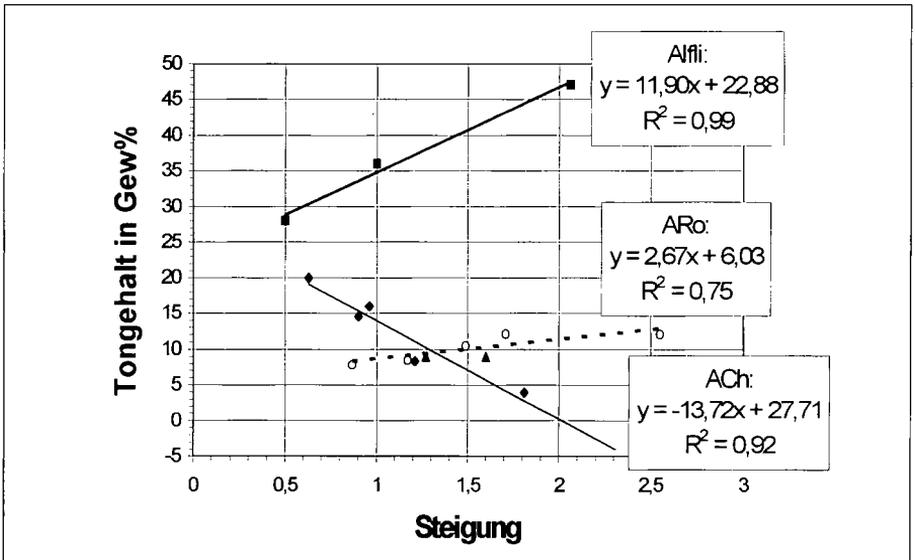
Standort 3 zeigt in Segment 5 die Steigung 1, da sich TDR- und gravimetrisch bestimmte Wassergehalte entsprechen. Deshalb ist für dieses Segment mit 36% Tongehalt (t'L) keine Kalibrierung erforderlich (Tab.2). Dies bedeutet, daß die im Gerät befindliche Eichung für t'L fehlerfrei mißt. Da nach Young (1996) beim verwendeten TDR-Gerät das Verhältnis der

Ausbreitungsgeschwindigkeit von ofentrockenem Boden zu Luft ( $T/T_{air}$ ) standardmäßig mit 1,55 für die Sondenkalibrierung vorgegeben ist, müssen für unterschiedliche Bodenarten Meßfehler erwartet werden.

Die Steigungen der Kalibriergleichungen zeigen in Standort 1 eine Zunahme mit steigendem Tongehalt während in Standort 2 der Tongehalt mit zunehmender Steigung abnimmt (Tab. 2, Abb. 1). In Standort 3 nimmt der Tongehalt nur im tonigen Unterboden mit zunehmender Steigung zu. Über den sandigen Oberboden läßt sich keine Aussage ableiten, da der Tongehalt mit 9 Gew.% gleichbleibt. In Abb. 1 ist eine deutliche Trennung des tonigen Unterbodens (Abb. 1, fette Regressionsgerade) gegenüber dem sandigen Oberboden (Dreiecke) zu erkennen.

**Tabelle 2: Eichgleichungen und deren Bestimmtheitsmaße sowie Tongehalt (in Gew.%) und mittlere Abweichung zwischen kalibrierten und nicht kalibrierten TDR-Wassergehalten ( $\Delta\theta_v$  in Vol.%) aller Tiefensegmente der untersuchten Böden.**

| Segment/<br>Tiefe (cm) | Standort1 (ARo)               |           |                  | Standort2 (ACh)              |           |                  | Standort3 (Alfi)               |           |                  |
|------------------------|-------------------------------|-----------|------------------|------------------------------|-----------|------------------|--------------------------------|-----------|------------------|
|                        | Eichgleichung<br>und $r^2$    | Tongehalt | $\Delta\theta_v$ | Eichgleichung<br>und $r^2$   | Tongehalt | $\Delta\theta_v$ | Eichgleichung<br>und $r^2$     | Tongehalt | $\Delta\theta_v$ |
| 1 (0-15)               | $y=0,87x+0,63$<br>$r^2=0,76$  | 7,8       | -0,9             | $y=1,81x-4,25$<br>$r^2=0,94$ | 4,0       | 3,4              | $y=1,60x-3,15$<br>$r^2=0,95$   | 9,0       | 3,0              |
| 2 (15-30)              | $y=1,17x-2,97$<br>$r^2=0,76$  | 8,5       | -0,9             | $y=1,21x-2,97$<br>$r^2=0,87$ | 8,4       | -0,4             | $y=1,27x-1,29$<br>$r^2=0,89$   | 9,0       | 1,5              |
| 3 (30-60)              | $y=1,49x-1,78$<br>$r^2=0,91$  | 10,5      | 3,2              | $y=0,90x+1,20$<br>$r^2=0,75$ | 14,6      | -0,1             | $y=0,50x+4,95$<br>$r^2=0,78$   | 28,0      | -0,1             |
| 4 (60-90)              | $y=2,55x-15,42$<br>$r^2=0,80$ | 12,0      | 2,4              | $y=0,63x+6,43$<br>$r^2=0,79$ | 20,0      | 2,0              | $y=2,05x-26,44$<br>$r^2=0,65$  | 47,0      | -6,6             |
| 5 (90-120)             | $y=1,71x-9,01$<br>$r^2=0,87$  | 12,1      | 0,6              | $y=1,49x-1,78$<br>$r^2=0,91$ | 16,0      | 0,6              | $y=1x$ (keine<br>Kalibrierung) | 36,0      | -                |



**Abb. 1: Beziehung zwischen der Steigung der Eichgleichungen und den Tongehalten in den 3 untersuchten Böden**

Die Bestimmtheitsmaße der Steigungs-/Tongehalts-Beziehungen sind mit  $r^2=0,75$  bis  $0,99$  für die einzeln betrachteten Böden sehr hoch (Abb.1). Dies zeigt gleichzeitig die Funktion von Steigung und Tongehalt über die Profiltiefe. Mit zunehmender Tiefe nehmen in Standort 1 und 3 die Steigung und der Tongehalt zu, in Standort 2 nimmt der Tongehalt zu während die Steigung abnimmt (vgl. Tab.2). Es wurde erwartet, daß generelle Steigungs-/Tongehalts-Beziehungen aus allen Segmenten der drei Böden abgeleitet werden könnten und die Steigungen zumindest der beiden sandigen Böden ARO und ACh in Abb. 1 ähnlich verlaufen würden, da sie von der Bodenart (Tongehalt) her ähnlich sind. Jedoch weisen beide Böden Steigungen mit unterschiedlichem Vorzeichen auf.

Aus allen drei Böden zusammen betrachtet, lassen sich keine generellen Beziehungen zwischen dem Tongehalt und den Steigungen der Eichgeraden ableiten. Es bleibt zu prüfen, welche differenzierenden Bodeneigenschaften zu den unterschiedlichen Steigungs-/Tongehaltsbeziehungen führen.

## 6. Schlussfolgerungen

Es besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Steigung der Kalibriergeraden und dem Tongehalt in den untersuchten Böden.

Der Verlauf (Steigung) der linearen Regressionsgeraden im Steigung/Tongehalt-Diagramm (Abb. 1) ist unterschiedlich, so daß sich keine allgemein gültigen Beziehungen zwischen der Steigung und der Bodenart aus den Daten der drei bisher untersuchten Böden ableiten lassen. Hierzu sind weitere Böden zu untersuchen.

Der abrupte textuelle Wechsel zwischen Ober- und Unterboden (Standort 3) wird durch die segmentierten TDR-Sonden erfäßbar.

Je nach Höhe der Lagerungsdichte erhöht oder erniedrigt sich der TDR-Wassergehalt um bis zu  $-2,3$  Vol.% bzw  $2,5$  Vol.%.

Die mittleren Abweichungen  $\Delta\theta_v$  der kalibrierten TDR-Wassergehalte von  $-6,6$  Vol.% bis  $3,4$  Vol.% gegenüber den nicht kalibrierten TDR-Wassergehalten zeigen, daß eine Kalibrierung dringend erforderlich ist.

Die von Herstellerseite durchgeführte Eichung im Gerät ist nur für das Tiefensegment mit der Bodenart t°L gültig.

## 7. Literatur

Stacheder, M. (1996): Die Time Domain Reflectometry in der Geotechnik, Schriftenreihe „Angewandte Geologie Karlsruhe (AGK)“, 40, Karlsruhe

Young, G.D. (1996): Calibration of profiling probes, MP-917 Technical Brief 17, 11 p., Gabel Corporation, Victoria, Canada

## Unabhängige Simulation des Stofftransports in einem natürlichen Boden und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

von

HAMMEL, K.; GROSS, J.; WESSOLEK, G.; ROTH, K.

Unabhängige, 2-dimensionale Simulationen von Wasserfluß und Stofftransport werden mit den Ergebnissen eines Feldversuchs verglichen. Die Simulationen betrachten explizit die räumliche Variabilität und Verteilung der hydraulischen Bodeneigenschaften. Diese werden konzeptionell auf zwei Skalen angesiedelt: Eine größere Skala, repräsentiert durch die Bodenhorizonte, und eine lokale Skala innerhalb der Horizonte. Die räumliche Variabilität wird durch Skalierungsfaktoren parameterisiert, die aus hydraulischen Messungen und der Horizontgeometrie am Versuchsstandort abgeleitet werden.

Die gemessene Konzentrationsverteilung ist durch starke horizontale Umverteilung und sporadisch auftretende schnelle Stoffdurchbrüche gekennzeichnet. Dies tritt sowohl dort auf, wo sich bestimmte Horizonte mit hoher hydraulischer Leitfähigkeit befinden als auch an anderen Stellen, wo es aufgrund der Horizontierung nicht zu erwarten ist. Diese Phänomene werden von der Simulation reproduziert. Insbesondere wird gezeigt, wie sowohl das Horizontmuster als auch die lokale Variabilität innerhalb der Horizonte dazu beitragen. In den Simulationen lassen die Wechselwirkungen zwischen diesen strukturellen Einheiten kontinuierliche Fließkanäle entstehen, die als bevorzugte Transportwege dienen. Die Simulationen lassen vermuten, daß ein Großteil der experimentell nicht wiedergefundenen Masse in wenigen Fließkanälen unter das Beprobungsraster verlagert wurde. Dies würde zu sehr viel größerer Dispersion führen als experimentell gefunden wurde.

### Einleitung

Der Transport konservativer Stoffe in natürlichen Böden wird von der räumlichen Variabilität hydraulischer Eigenschaften dominiert [Schulin *et al.*, 1987; van Wesenbeeck and Kachanoski, 1991]. Diese Variabilität äußert sich in Strukturen, die typisch und spezifisch für einen bestimmten Boden sind. Sie ist deshalb stark standortsabhängig. Einfache effektive Transportmodelle wie die Konvektion-Dispersion oder die stochastische Konvektion gehen von einfachen, generalisierten Annahmen über die räumliche Struktur der Porenwassergeschwindigkeit aus. Wie eine Reihe von Feldexperimenten zeigen, werden diese Annahmen häufig gravierend verletzt [Flury *et al.*, 1994]. Zudem sind effektive Transportparameter wie die Dispersivität kaum unabhängig messbar.

In dieser Arbeit wird der Transportprozess explizit mit der räumlichen Verteilung hydraulischer Eigenschaften verknüpft. Diese wird für einen natürlichen Böden aus lokalen hydraulischen Messungen und der Horizontgeometrie rekonstruiert und für die 2-d Simulation von Wasserfluß und Stofftransport verwendet. Die Simulationsergebnisse werden mit gemessenen Konzentration aus einem Feldexperiment auf demselben Standort verglichen.

### TRANSPORTEXPERIMENT UND MESSUNGEN

In Blumberg, nordöstlich von Berlin, wurde die Verlagerung von Bromid entlang eines 30 m langen Transektes untersucht [Gross, 1997]. Der Boden wird als albic Luvisol mit vorherrschender Bodenart sandiger Lehm angesprochen und zeigt eine ausgeprägte räumliche Gliederung. Der Unterboden aus

<sup>1</sup>Universität Hohenheim (310), Fachgebiet Bodenphysik, 70593 Stuttgart

<sup>2</sup>Technische Universität Berlin (14), Regionale Bodenkunde, Salzuffer 11-12, 10587 Berlin

Geschiebemergel (B) weist höhere Tongehalte als der Oberboden (A) aus Decksand auf. Als Besonderheit treten an der Grenze zwischen Ober- und Unterboden sandgefüllte Frostkeile, im folgenden als Sandkeile (S) bezeichnet, auf (Abb. 1).

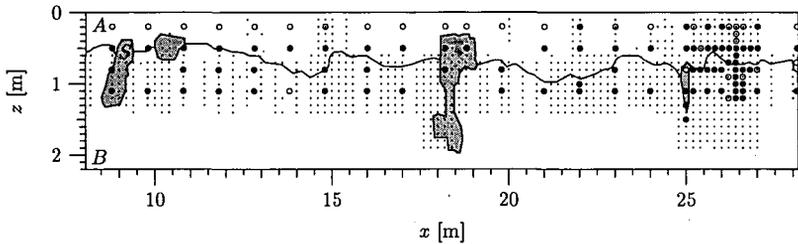


Fig. 1. Geometrie und Horizontierung (Großbuchstaben) des 2-dimensionalen Simulationsgebiets. Die Kreise bezeichnen Orte, an denen Stechzylinder zur Messung der Wassercharakteristik (alle Kreise) und der gesättigten hydraulischen Leitfähigkeit entnommen wurden (ausgefüllte Kreise). Für die mit Punkten gekennzeichneten Orte wurde die Bromidkonzentration bestimmt.

Das Bromid wurde im Herbst auf den ebenen und unbewachsenen Boden ausgebracht und 165 Tage der Verlagerung unter natürlichen Klimabedingungen ausgesetzt. Die Nettoinfiltration während dieser Zeit betrug 199 mm. Am Ende des Tracereexperimentes wurde die Horizontgeometrie aufgenommen und das Transekt beprobt, um hydraulische Eigenschaften und die Bromidkonzentration ( $n = 869$ ) zu bestimmen (Abb. 1). Die Wassercharakteristik ( $n = 110$ ) und die gesättigte hydraulische Leitfähigkeit ( $n = 80$ ) wurden an Stechzylindern ( $100 \text{ cm}^3$ ) mit Standardmethoden gemessen. An größeren Zylindern ( $250 \text{ cm}^3$ ) wurde die ungesättigte hydraulische Leitfähigkeit ( $n = 17$ ) ermittelt.

### SIMULATIONEN

#### Zentrale Annahmen

Die räumliche Gliederung von Böden auf der Feldskala ( $\approx 10^0 - 10^2 \text{ m}$ ) wird durch die Bodenhorizonte, deren Geometrie und deren mittlere Eigenschaften definiert. Dabei sind einzelne Horizonte auf lokaler Skala heterogen. Diese Skala entspricht der typischen Länge einer Bodenprobe ( $\approx 10^{-1} \text{ m}$ ), die für hydraulische Messungen verwendet wird. Die lokale Dynamik des Wasserflusses wird durch die Richards-Gleichung beschrieben, wobei die Hysterese der hydraulischen Funktionen vernachlässigt wird. Der Stofftransport folgt auf lokaler Skala der Konvektions-Dispersions-Gleichung. Die hydraulischen Funktionen, die Wassercharakteristik  $\theta(\psi_m; \mathbf{x})$  und die hydraulische Leitfähigkeit  $K(\psi_m; \mathbf{x})$ , folgen dem Modell von Mualem und van Genuchten.

#### Räumliche Variabilität der hydraulischen Funktionen

Durch 4 Skalierungsfaktoren  $f_i(\mathbf{x})$  werden die lokalen hydraulischen Funktionen  $\{\theta(\psi_m; \mathbf{x}), K(\psi_m; \mathbf{x})\}$  zu einem Referenzzustand  $\{\psi_m^*(\theta), K^*(\theta)\}$  in Beziehung gesetzt. Als Referenzzustand wurden die mittleren Kurven eines Horizonts verwendet. Die Skalierungsfaktoren wurden aus den gemessenen hydraulischen Daten berechnet und anschließend statistisch analysiert (Verteilung, Mittelwert, Varianz und Kovarianz). Autokovarianzfunktion und Korrelationslängen ließen sich aus den gemessenen Daten nur relativ unsicher bestimmen. Als Näherung wurde von einer exponentiellen Autokovarianz ausgegangen mit vertikaler und horizontaler Korrelationslänge  $\lambda_z = 0.1 \text{ m}$  bzw.  $\lambda_x = 0.2 \text{ m}$ . Die Kreuzkovarianzfunktionen wurden vernachlässigt, da die empirischen Korrelationen zwischen den Skalierungsfaktoren gering waren. Die räumliche Verteilung der Skalierungsfaktoren für einen Horizont ergab sich aus einer unabhängigen Realisierung mit der vorgegebenen Statistik, die anschließend mit den gemessenen Daten konditioniert wurde. Die Horizontgeometrie wurde direkt aus der Messung übernommen (Abb. 1). Im Mittel ist die hydraulische Leitfähigkeit im Oberboden (A) größer als im

Unterboden (*B*). Die Sandkeile *S* besitzen eine sehr hohe Leitfähigkeit im feuchten Bereich, die im trockenen Bereich sehr schnell abfällt. Die Variabilität innerhalb der Horizonte, vor allem in *B*, ist relativ groß. Sie kann durch die Skalierungsfaktoren gut abgebildet werden. Die ursprünglich 6 freien *Mualem* und *van Genuchten* Parameter werden so auf 4 Skalierungsfaktoren reduziert.

Um die Wirkung kleinskaliger (innerhalb der Horizonte) von derjenigen größerskaliger Variabilität (gekennzeichnet durch die Horizontogeometrie) trennen zu können, wurden Simulationen mit homogenen und mit heterogenen Horizonten durchgeführt.

ERGEBNISSE

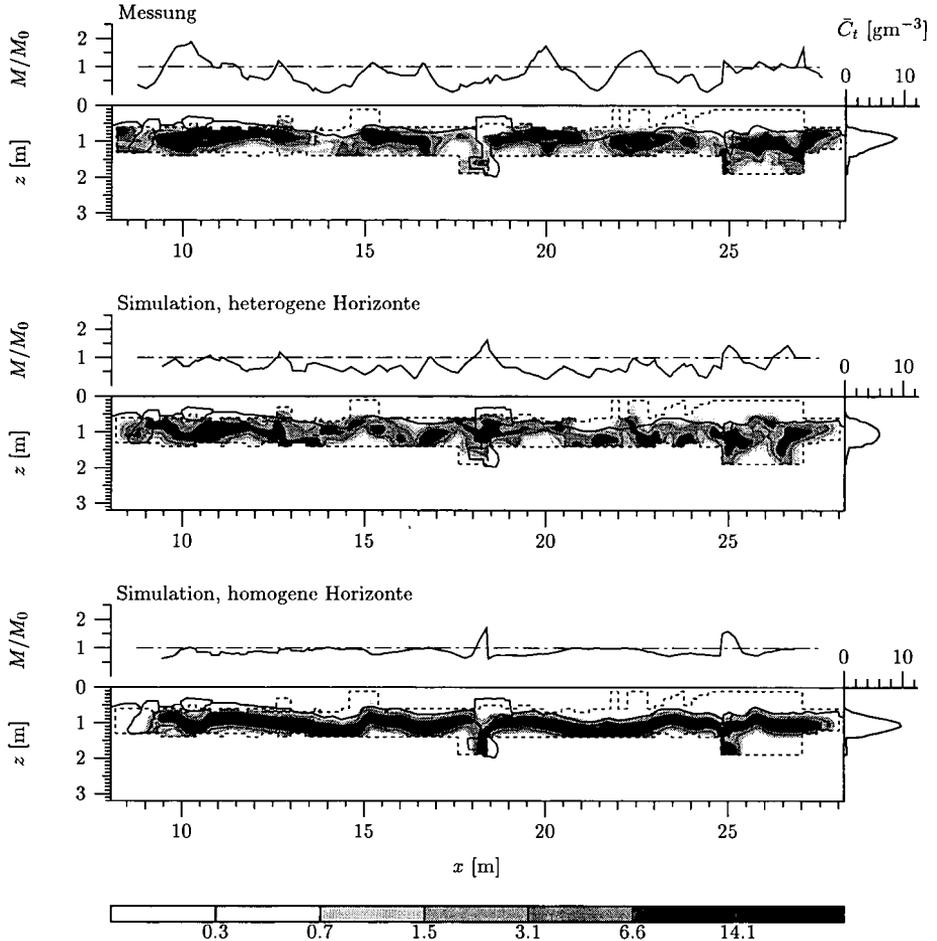


Fig. 2. Gemessene und simulierte Konzentrationsverteilung  $C^t$  [g m<sup>-3</sup>] (Graustufen). Für den Vergleich wurden die simulierten Konzentrationen für diejenigen Orte verwendet, an denen auch gemessen wurde. Die gestrichelte Linie umgrenzt den Bereich, der im Feld beprobt wurde. Über den Konzentrationsverteilungen ist die horizontale Massenverteilung  $M/M_0$  und rechts davon ist das mittlere Tiefenprofil der Konzentration dargestellt.

Die gemessene Konzentrationsverteilung (Abb. 2, oben) zeigt intensive horizontale Umverteilung von Bromid und sporadisch schnelle Stoffdurchbrüche im Bereich der Sandkeile ( $x = 25$  m) aber auch an anderen Stellen ( $x = 26.5$  m). Die Massenwiederfindung beträgt etwa 80% und es ist zu vermuten, daß der Bromidpuls den unteren Rand des Beprobungsrasters erreicht hat und ein Großteil der fehlenden 20% bereits tiefer verlagert wurden. In wie weit ähnliche Phänomene an Stellen auftreten, an denen nicht so tief beprobt wurde, ist deshalb nicht unmittelbar klar.

Um die Simulation und Messung vergleichen zu können, wurden die simulierten Verteilungen genauso "beprobte" wie im Feldexperiment. Für homogene Horizonte (Abb. 2, unten) folgt die simulierte Konzentrationsverteilung eng dem Horizontmuster. Infolge höherer hydraulischer Leitfähigkeit sind die Wasserflüsse in und zu den Sandkeilen höher. Dies führt dort zu schnellerer Verlagerung und höherer Massendichte. Prinzipiell das gleiche, wenn auch schwächer ausgeprägt, tritt an Depressionen der Horizontgrenze A - B auf. Die horizontale Umverteilung ist gering und steht damit in deutlichem Widerspruch zum gemessenen Konzentrationsmuster.

Für heterogene Horizonte (Abb. 2, Mitte) wird der Einfluß der Horizontgeometrie durch lokale Variabilität verwischt. Es entsteht eine Reihe von Fließkanälen, die ähnliche Wirkung wie die Sandkeile besitzen und zu einer sehr viel irreguläreren Konzentrationsverteilung mit höherer Dispersion führen. Durch diese Simulation wird die gemessene Konzentrationsverteilung wesentlich besser reproduziert. Allerdings wird die horizontale Ausdehnung von Gebieten mit hoher Konzentration generell unterschätzt.

Die Transportparameter, Massenwiederfindung, mittlere Transportdistanz und Varianz der Tiefenverteilung, werden durch die Simulationen auf etwa +/- 15% genau reproduziert. Homogene und heterogene Horizonte führen hier zu betragsmäßig ähnlichen Abweichungen.

Abweichungen zwischen Messung und Simulation werden auf die unzureichende Erfassung relevanter räumlicher Strukturen und auf die 2-dimensionale Betrachtung in der Simulation gegenüber dem 3-dimensionalen Transport in der Realität zurückgeführt.

#### ANMERKUNG

Eine Computeranimation der vorgestellten Simulationsergebnisse finden Sie auf dem World Wide Web unter <http://www.uni-hohenheim.de/~klaus/simulation.html>. Zur Lösung des Flußproblems wurde SWMS\_2D [Simunek et al., 1994] und zur Lösung des Transportproblems ein Particle Tracking Algorithmus [Roth and Hammel, 1996] verwendet.

#### LITERATUR

- Flury, M., H. Flüher, W. A. Jury and J. Leuenberger, 1994: Susceptibility of soils to preferential flow of water: A field study, *Water Resour. Res.*, **30**, 1945-1954.
- Gross, J., 1997: *Einfluss der Bodenvariabilität auf Wasserhaushalt und Bromidverlagerung*, Dissertation, Institut für Ökologie, Technische Universität Berlin.
- Roth, K. and K. Hammel, 1996: Transport of conservative chemical through an unsaturated two-dimensional Miller-similar medium with steady state flow, *Water Resour. Res.*, **32**, 1653-1663.
- Schulin, R., M. T. van Genuchten, H. Flüher and P. Ferlin, 1987: An experimental study of solute transport in a stony field soil, *Water Resour. Res.*, **23**, 1785-1794.
- Simunek, J., T. Vogel and M. T. van Genuchten, 1994: The SWMS\_2D code for simulating water flow and solute transport in two-dimensional variably saturated media, Research Report 132, U.S. Salinity Laboratory, Riverside, Calif.
- van Wesenbeeck, I. J. and R. G. Kachanoski, 1991: Spatial scale dependence of in situ solute transport, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**, 3-7.

## Einfluß der Bodenlösung auf die Dynamik von N<sub>2</sub>O-Emissionen

von

HEINCKE, M.; KAUPENJOHANN, M.

Die bestehenden Modelle zur Bilanzierung der weltweiten N<sub>2</sub>O-Quellen und N<sub>2</sub>O-Senken weisen immer noch nicht identifizierte Lücken aus. Aufgrund der relativ hohen Wasserlöslichkeit von N<sub>2</sub>O gewinnt derzeit die Stellung der Gewässer in der globalen N<sub>2</sub>O-Dynamik zunehmend Beachtung. Ziel dieses Beitrags ist es, das derzeitige Wissen über den Einfluß der Bodenlösung auf die Dynamik der N<sub>2</sub>O-Emissionen in einer klaren Modellvorstellung zusammenzufassen.

Die Menge an gelöstem N<sub>2</sub>O in der Bodenlösung ist das Ergebnis des Zusammenwirkens von N<sub>2</sub>O-Produktion, N<sub>2</sub>O-Reduktion und N<sub>2</sub>O-Transport. In Böden mit hohen Wassergehalten, welche gleichzeitig die Denitrifikation fördern und die Gasdiffusion stark herabsetzen, können N<sub>2</sub>O-Übersättigungen von mehreren Größenordnungen gegenüber dem Gleichgewicht mit der atmosphärischen Luft auftreten. Wegen dieser Ungleichgewichte kann die im gesamten Bodenwasser gelöste N<sub>2</sub>O-Menge nicht direkt unter Verwendung der Henry-Konstante aus der Bodenluftkonzentration berechnet werden. Deshalb müssen die Konzentrationen in beiden Phasen gemessen werden, wenn die Gesamtgehalte des Bodens erfaßt werden sollen. Im folgenden soll die Funktion der Bodenlösung als Diffusionsbarriere, Speicher und Transportmedium für N<sub>2</sub>O dargestellt werden.

Der N<sub>2</sub>O-Transport in der Gasphase basiert sowohl auf konvektiven wie auf diffusivem Fluß. Die extremen Unterschiede der Diffusionsgeschwindigkeiten von N<sub>2</sub>O in Luft ( $1,60 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) und Wasser ( $1,92 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , jeweils bei 25°C) sind die Ursache für den Barriereeffekt der Bodenlösung sowohl auf Aggregatebene wie auch innerhalb des Gesamtprofils. Als Folge dieser Barrierenfunktion der Bodenlösung kommt es je nach Entstehungstiefe des N<sub>2</sub>O zu einer zeitlichen und räumlichen Entkopplung zwischen N<sub>2</sub>O-Produktion und N<sub>2</sub>O-Emission an der Bodenoberfläche. Ein besonders effektiver Barriereeffekt tritt auf, wenn Eisbildung den Gasaustausch mit der Atmosphäre vollständig unterbindet.

Die Menge des im Bodenwasser gespeicherten Lachgases hängt neben den N<sub>2</sub>O-Flüssen von dessen Löslichkeit ab. Die in der Literatur für Bodenlösungen angegebene Spanne reicht von  $0,2 \mu\text{g N}_2\text{O-N} \cdot \text{L}^{-1}$  (Gleichgewicht mit der Atmosphäre) bis  $9984 \mu\text{g N}_2\text{O-N} \cdot \text{L}^{-1}$  (Dowdell *et al.* 1979). Die Gaslöslichkeit wird v.a. durch die Temperatur und die Salzkonzentration der Bodenlösung bestimmt. Bei einem Temperaturanstieg von 0°C auf 20°C tritt etwa eine Halbierung der Gaslöslichkeit auf. Zusätzlich beeinflusst unter trockenen Bedingungen die Bodenwasserspannung die N<sub>2</sub>O-Löslichkeit. Über den Einfluß bodenlösungsspezifischer chemischer Parameter, wie DOC-Gehalt auf die N<sub>2</sub>O-Löslichkeit gibt es keine Kenntnisse.

Mit dem versickernden Bodenwasser wird das gelöste  $N_2O$  in Drainagesysteme oder in das Grundwasser transportiert. Durch diesen Prozess können  $N_2O$ -Exporte bis zu  $4,35 \text{ kg } N_2O-N \cdot ha^{-1}$  innerhalb von drei Monaten auftreten (Harris *et al.* 1984). Daraus folgt, daß die Registrierung gasförmiger Emissionen an der Bodenoberfläche unzureichend ist, wenn die gesamten  $N_2O$ -Emissionen erfaßt werden sollen.

**Literatur:**

- Dowdell R.J., J.R. Burford, R. Crees (1979): Losses of nitrous oxide dissolved in drainage water from agricultural land. *Nature* Vol. **278**, 342-343
- Harris G.L., M.J. Goss, R.J. Dowdell, K.R. Howse, P. Morgan (1984): A study of mole drainage with simplified cultivation for autumn-sown crops on a clay soil. *J. Agr. Sci. Camb.* **10**, 561-581

## Bewertung von Pedotransferfunktionen zur Schätzung der ungesättigten

### Wasserleitfähigkeitsfunktion

von

HENNINGS, V.; MÜLLER, U.

## 1. Zielsetzung

Der Einsatz von Simulationsmodellen des Bodenwasserhaushalts erfordert neben der Kenntnis der Wasserspannungskurve Informationen über die Funktion der ungesättigten Wasserleitfähigkeit. Eine Alternative zur zeit- und kostenaufwendigen Messung im Gelände oder Labor bietet die Anwendung von Pedotransferfunktionen, mit deren Hilfe die benötigten bodenhydrologischen Parameter aus vergleichsweise leicht erhebbaren Daten wie Bodenart, Trockenrohdichte und Humusgehalt über empirische Beziehungen geschätzt werden können. Für den Betreiber eines bodenkundlichen Fachinformationssystems stellt sich die Aufgabe, die Vielzahl publizierter Pedotransferfunktionen anhand einer lokalen Stichprobe von Meßdaten zu bewerten und nach der Rangfolge der Schätzgüden für Routineanwendungen bestgeeigneten Ansatz auszuwählen.

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Datengrundlage

Die Profil- und Labordatenbank des Niedersächsischen Bodeninformationssystems NIBIS beinhaltet gemessene  $k_u$ -Funktionen für 36 Horizonte. Die Bestimmung der ungesättigten Wasserleitfähigkeit erfolgte an horizontal entnommenen Stechzylinderproben eines Volumens von 250 cm<sup>3</sup> mit Hilfe der Evaporationsmethode (BECHER 1971, KRAHMER 1987). Für die nachfolgenden Auswertungen wird jeder Datensatz durch den geometrischen Mittelwert aus 3 bis 5 Parallelen beschrieben. Die Datengrundlage umfaßt vorrangig sandige und schluffige Substrate mit bis zu 48 % Tongehalt.

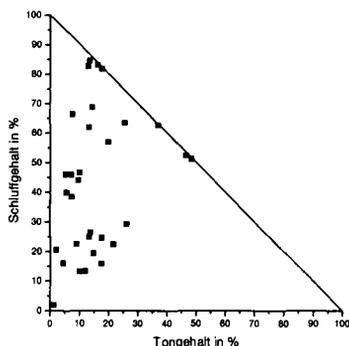


Abb. 1: Verteilung der Datengrundlage im Korngößendreieck (n = 33)

\*) Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Stilleweg 2, 30655 Hannover  
 \*\*) Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Stilleweg 2, 30655 Hannover

## 2.2 Eigenschaften der ausgewählten Pedotransferfunktionen

In der Literatur existieren zur Schätzung der ungesättigten Wasserleitfähigkeitsfunktion verschiedene empirische Verfahren, die sich im Eingangsdatenbedarf und dem Modell für eine stetige Funktion der  $k(h)$ -Beziehung unterscheiden:

- (1) Der Ansatz von BLOEMEN (1980) basiert auf einer vereinfachten Form der Gleichung von BROOKS & COREY (1964) mit den 3 unabhängigen Variablen  $k_{sat}$ ,  $n$  und  $\psi_a$ . Aus dem Zusammenhang zwischen Korngrößen- und Porengrößenverteilung leitet BLOEMEN Regressionsgleichungen ab, die die Berechnung der 3 Unbekannten aus Informationen über die Korngrößenverteilung und den Humusgehalt erlauben.
- (2) Theoretische Grundlage für die Pedotransferfunktion von VEREecken et al. (1990) ist das Modell von GARDNER (1958). Die beiden darin enthaltenen Unbekannten, die Koeffizienten  $b$  und  $n$ , können über Regressionsgleichungen aus Sand-/Schluff-/Ton Gehalt, Humusgehalt und Trockenrohichte berechnet werden. Zusätzlich wird ein Meßwert für die gesättigte Leitfähigkeit  $k_{sat}$  verlangt, die alternativ aus den gleichen Eingangsdaten mit einem eigenen Algorithmus der Autoren geschätzt werden kann.
- (3) Einen dritten Lösungsansatz liefern WÖSTEN & VAN GENUCHTEN (1988). Eine Kombination der Modelle von MUALEM (1976) und VAN GENUCHTEN (1980) verlangt eine empirische Schätzung der Parameter  $k_{sat}$ ,  $\theta_s$ ,  $\theta_r$ ,  $l$ ,  $n$  und  $\alpha$ . Die Eingangsdaten sind mit denen der Pedotransferfunktion von VEREecken et al. identisch, wobei eine Fallunterscheidung in 2 Bodenartengruppen vorgenommen wird. Für die gesättigte Leitfähigkeit wird ebenfalls ein separater Schätzalgorithmus angeboten.

## 2.3 Fehlermaß zur Bewertung der Pedotransferfunktionen

Die Güte des Schätzergebnisses der ausgewählten Pedotransferfunktionen wird im folgenden für den Bereich von 30 bis 1000 cm Wassersäule ( $pF$  1,5 - 3) bewertet. Dazu wird als Fehlermaß die Wurzel aus der mittleren quadrierten Differenz (WMQD) zwischen gemessener und geschätzter  $k_u$ -Funktion verwendet.

$$WMQD = \left( \frac{1}{b-a} \int_a^b (\log k_p - \log k_m)^2 d \log |\psi| \right)^{1/2}$$

|        |   |  |
|--------|---|--|
| $\psi$ | = | Matrixpotential (in hPa)                       |
| $k_p$  | = | geschätzte Wasserleitfähigkeit (in cm/d)       |
| $k_m$  | = | gemessene Wasserleitfähigkeit (in cm/d)        |
| WMQD   | = | Wurzel aus der mittleren quadrierten Differenz |

## 3. Ergebnisse

Die Abbildung 2 zeigt exemplarisch an einem „typischen“ Sandboden die unterschiedlichen Verläufe der geschätzten  $k_u$ -Kurven neben einem durch 20 Meßwerte repräsentierten Datensatz aus der NIBIS-Labordatenbank. Nach dem Ansatz von BLOEMEN wird die Wasserleitfähigkeit im Falle fast aller untersuchten Proben überschätzt, während zur Beurteilung der Pedotransferfunktion von VEREecken et al. eine Fallunterscheidung nach Bodenarten vorzunehmen ist: in der Mehrzahl der Fälle tritt eine Unterschätzung der Leitfähigkeit auf, nur für Tonböden liegen die Schätzwerte über den Meßwerten. Die mit der Pedotransferfunktion von WÖSTEN & VAN GENUCHTEN geschätzten Wasserleitfähigkeiten zeigen im Mittel die beste Annäherung an die Meßwerte. Dieser Sachverhalt wird durch die Mittelwerte des Fehlermaßes für die gesamte Stichprobe belegt.

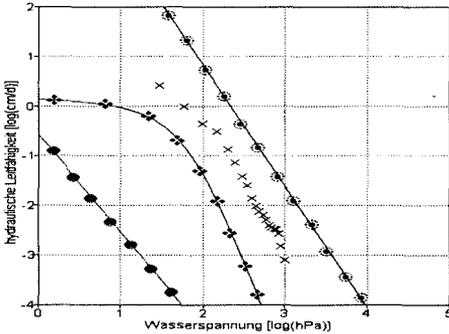


Abb. 2: Vergleich der 3 ausgewählten Pedotransferfunktionen anhand eines Meßdatensatzes der Bodenart „schluffiger Sand“ (Su3)

- Pedotransferfunktion von BLOEMEN (1980)
- Pedotransferfunktion von VEREECKEN et al. (1990)
- ◆—◆— Pedotransferfunktion von WÖSTEN & VAN GENUCHTEN (1988)
- x Meßwert

Tab. 1: Mittelwerte des Fehlermaßes WMQD für die ausgewählten 3 Pedotransferfunktionen (n=33)

| Autoren                           | WMQD |
|-----------------------------------|------|
| (1) BLOEMEN (1980)                | 1.94 |
| (2) VEREECKEN et al. (1990)       | 3.84 |
| (3) WÖSTEN & VAN GENUCHTEN (1988) | 1.13 |

Alle 3 Pedotransferfunktionen liefern die relativ besten Schätzergebnisse für die Bodenarten der tonigen Schluffe und schluffigen Tone. Abb. 3 setzt diesen Sachverhalt für die Pedotransferfunktion von WÖSTEN & VAN GENUCHTEN zu einer Darstellung im Korngrößendreieck um, die sich auf die im Rahmen dieser Untersuchung betrachteten Bodenarten beschränkt. Danach gilt für alle 3 Pedotransferfunktionen, daß die Qualität der  $k_u$ -Schätzung für Böden mit > 85 % Sandanteil am geringsten ausfällt.

#### 4. Fazit und Ausblick

- ◆ Die in der Literatur angebotenen Pedotransferfunktionen zur Schätzung der ungesättigten Wasserleitfähigkeitsfunktion zeigen hinsichtlich der Güte ihres Vorhersageergebnisses beträchtliche Unterschiede. Ein Test an einer Stichprobe gemessener  $k_u$ -Funktionen niedersächsischer Böden weist den Ansatz von WÖSTEN & VAN GENUCHTEN (1988) als die Pedotransferfunktion relativ geringster Abweichungen zwischen Schätz- und Meßwerten aus. Für die Methodenbank eines bodenkundlichen Fachinformationssystems ist daher unter den drei betrachteten Verfahren diese Pedotransferfunktion als die bestgeeignete anzusehen.

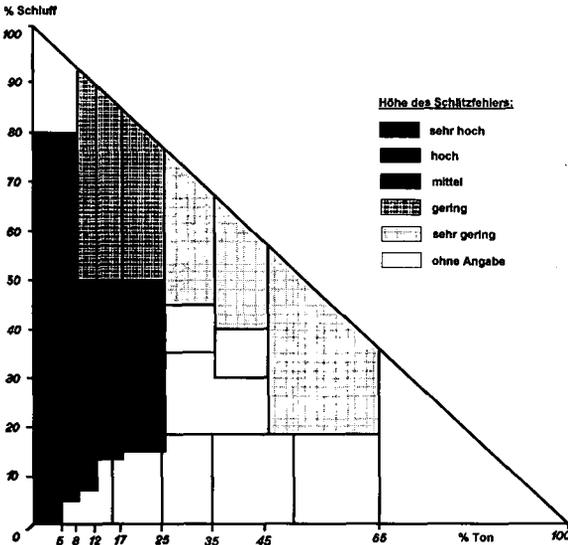


Abb.3: Relative Qualität der ku-Schätzung mittels der Pedotransferfunktion von WÖSTEN & VAN GENUCHTEN (1988)

- ◆ Auch für die relativ „beste“ Pedotransferfunktion verbleibt im Mittel über alle Bodenarten über das betrachtete pF-Intervall eine durchschnittliche Abweichung um den Faktor 10 von gemessenen ku-Werten.
- ◆ Alle Pedotransferfunktionen zeigen die relativ besten Vorhersageergebnisse für schluffige Tone und tonige Schluffe und die geringste Schätzgüte für Sande und schluffige Sande.
- ◆ Die vergleichsweise schlechten Resultate der Pedotransferfunktion von VEREECKEN et al. (1990) können darin begründet sein, daß der Ableitung der betreffenden Regressionsgleichungen Meßwerte zugrunde lagen, die mit der „Heißluft“-Methode bestimmt wurden.
- ◆ Nachdem bereits eine gleichartige Untersuchung für Pedotransferfunktionen zur Schätzung der Wasserspannungskurve vorgenommen wurde (TIETJE & HENNINGS 1993), sollten abschließend verschiedene Varianten der Bereitstellung von pF- und ku-Kurven im Hinblick auf ihre Bedeutung für die Ergebnisse von Simulationsmodellen des Bodenwasserhaushalts bewertet werden. Zielgrößen eines solchen Vergleichs könnten die Grundwasserneubildung oder der Pflanzenertrag bestimmter Kulturarten sein.

## Literatur

- BECHER, H. H. (1971): Ein Verfahren zur Messung der ungesättigten Wasserleitfähigkeit. - Z. Pflanzenähr. Bodenk., 128: 1-12.
- BLOEMEN, W. (1980): Calculation of hydraulic conductivities of soils from texture and organic matter content. - Z. Pflanzenähr. Bodenk., 143: 581-605.
- BROOKS, R. H. & COREY, T. (1964): Hydraulic properties of porous media. - Hydrol. Papers No. 3, Colorado State University, Ft. Collins.
- GARDNER, W. R. (1958): Some steady state solutions of the unsaturated moisture flow equation with application to evaporation from a water table. - Soil Sci., 85: 228-232.
- MUALEM, Y. (1976): A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. - Water Res. Res., 12: 513-522.
- KRAHMER, U. (1987): EDV-gestütztes Meß- und Auswerteverfahren zur Bestimmung der ungesättigten Wasserleitfähigkeit nach der Verdunstungsmethode. - Z. Pflanzenähr. Bodenk., 150: 392-394.
- TIETJE, O. & HENNINGS, V. (1993): Bewertung von Pedotransferfunktionen zur Schätzung der Wasserspannungskurve. - Z. Pflanzenähr. Bodenk., 156: 447-455.
- VAN GENUCHTEN, M. TH. (1980): A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. - Soil Sci. Soc. Am. J., 44: 892-898.
- VEREECKEN, H., MAES, J. & FEYEN, J. (1990): Estimating unsaturated hydraulic conductivity from easily measured soil properties. - Soil Sci., 149: 389-403.
- WÖSTEN, H. & VAN GENUCHTEN, M. TH. (1988): Using texture and other soil properties to predict the unsaturated soil hydraulic functions. - Soil Sci. Soc. Am. J., 52: 1762-1770.

Raum-zeitliche Variabilität von Matrixpotentialen in Böden des

Bayerischen Tertiärhügellandes

von

HONISCH, M.; SINOWSKI, W:

**Einleitung**

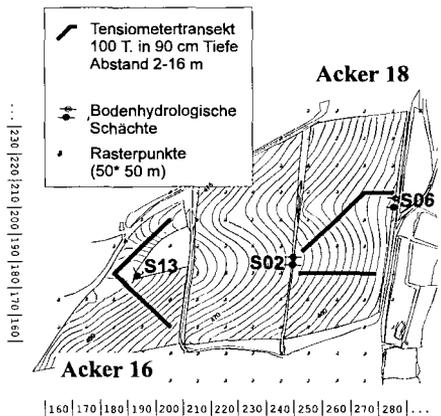
Die Erfassung und Bewertung von Stoffausträgen über den Wasserpfad ist eines der Teilziele des Forschungsverbunds Agrarökosysteme München (FAM). Eingebunden in ein flächendeckendes Meßkonzept, gehen die Messungen hierzu (Wassergehalte, Matrixpotentiale, Sickerwassergewinnung) von fest installierten Schachtanlagen aus, welche auf dem Versuchsgelände des FAM an einzelnen - hinsichtlich des Bodeninventars charakteristischen - Standorten errichtet wurden (SEILER ET AL. 1995). An den erhaltenen Daten lassen sich standörtliche Besonderheiten erkennen und Dank der feinen Meßwertauflösung prozessorientiert analysieren (HONISCH ET AL. 1996).

Die Heterogenität der Böden stellt jedoch ein bisher ungelöstes Problem bei der Regionalisierung und Modellierung dieser Punktdaten dar. Mit Hilfe von Tensiometertransekten sollte daher

- die räumliche Variabilität von Matrixpotentialen und ihre zeitliche Dynamik sowie
- der Einfluß von Geologie, Böden und Relief auf die räumliche Variation untersucht und
- die Genauigkeit der Übertragbarkeit punktuell gewonnener Daten für die Wasserhaushaltsmodellierung quantifiziert werden.

**Objekte und Methoden**

Im Untersuchungsgebiet des FAM, der Versuchsstation Scheyern, überwiegen Böden aus geschichteten Sedimenten der Oberen Süßwassermolasse, welche zum Teil von 0-2 m mächtigen Lösssedimenten überdeckt sind (SCHEINOST 1995). Häufig kommt es durch die diskontinuierliche Porenverteilung zur Wassersättigung im Profil, wodurch die Ausbildung von lateral fließendem Hangzugwasser, im Untergrund auch von schwebenden Grundwässern begünstigt wird (SEILER ET AL. 1994).



**Abb. 1:** Lage der Tensiometermessungen in Acker 16 (Böden aus tertiären Sedimenten vorherrschend) und Acker 18 (Böden aus quartären Sedimenten vorherrschend)

\* GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Ingolstädter Landstr. 1, 85758 Neuherberg; Institut für Hydrologie, Tel: +89-31872575, Fax: +89-31873361, email: honisch@gsf.de  
 \*\* GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Ingolstädter Landstr. 1, 85758 Neuherberg; Institut für Biomathematik und Biometrie, Tel: +89-31874571, email: sinowski@gsf.de

Die Lage der Messungen wurde so bestimmt, daß die erwartete räumliche Variabilität der Böden in allen Himmelsrichtungen hinreichend gut abgebildet wird. Gleichzeitig sollten die bodenhydrologischen Schächte räumlich mit angebunden werden und die gleiche Nutzung vorherrschen. Die Wahl fiel daher auf die mit Acker 16 und Acker 18 bezeichneten Schläge (Abb.1).

Auf diesen beiden, im Frühjahr 1997 mit Winterweizen bestandenen Feldern wurden ca. 100 Einstich-Tensiometer bei randomisiert verteilten Abständen von 2-16 m installiert. Der Einbau erfolgte in 90 cm Tiefe wegen der dort erwarteten pedologischen Differenzierung, wegen der für Modellierungsfragen günstigen Tiefe an der Untergrenze des Wurzelraums und wegen des in dieser Tiefe günstigen Wertebereichs für die Tensiometer. Die Messungen erfolgten wöchentlich von Anfang April bis Anfang August 1997 mittels Einstichgerät und wurden durch Wassergehaltsmessungen begleitet.

Im höher gelegenen Acker 16 bewirken kiesig-sandige bis tonige Sedimente der Oberen Süßwassermolasse ein weites Spektrum innerhalb der Bodenarten und der nutzbaren Feldkapazität. Eine dünne Lößdecke ist nur an wenigen Stellen vorhanden. In Acker 18 haben sich hingegen mächtige Lößauflagen erhalten. Es handelt sich hier um schluffig-lehmige und daher gut wasserspeichernde Böden aus Lößlehm mit deutlich gleichmäßigerer Korngrößenverteilung. In beiden Schlägen dominieren Braunerden, doch führen Schichtgrenzen bzw. schroffe Substratwechsel auch zu staunassen Böden, insbesondere in tiefergelegenen Bereichen von Acker 16 und höher gelegenen Bereichen von Acker 18. Eine den gesamten Hang querende Erosionsrinne ist kolluvial aufgefüllt.

### Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn der Saugspannungsmessungen im April 1997 herrschten nasse, wassergesättigte Bedingungen vor. Mehr als die Hälfte aller Werte lag daher im positiven Bereich. Der anschließend fallende Verlauf reflektiert die Austrocknung des Bodens durch die Verdunstung des Winterweizens in

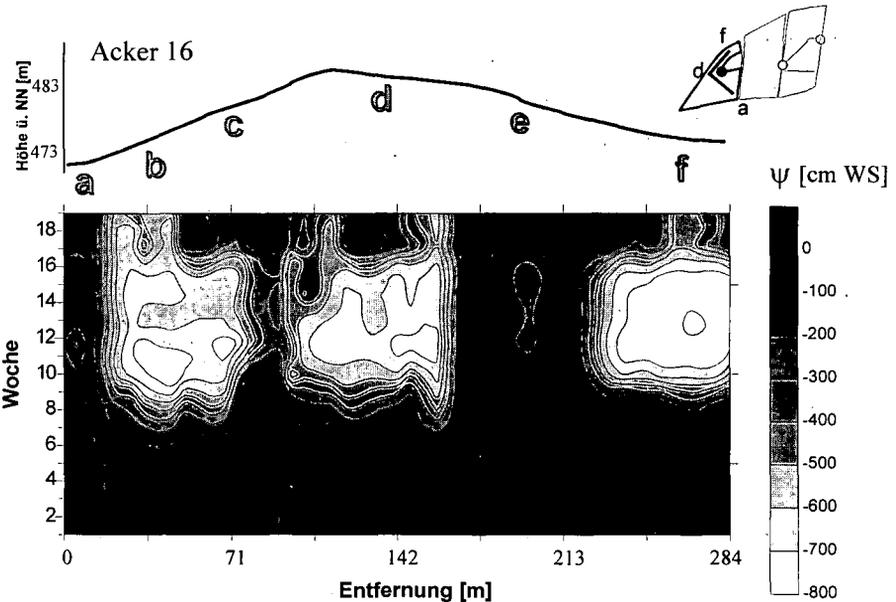


Abb. 2: oben: Relief (3,5 fach überhöht) und Position der im Text beschriebenen Böden (a - f) unten: Ort-Zeitdiagramm der Matrixpotentiale des Transekts in Acker 16

diesem sehr trockenen Frühsommer und führte zu einer deutlichen räumlichen Differenzierung in beiden Schlägen. Während die Meßwerte im Transekt von Acker 16 teils deutliche Abweichungen von der Situation am Schacht zeigten, wurde in Acker 18 die Streuung innerhalb des Transekts durch die Meßwerte der angrenzenden Schächte (S02 und S06) nahezu vollständig abgedeckt.

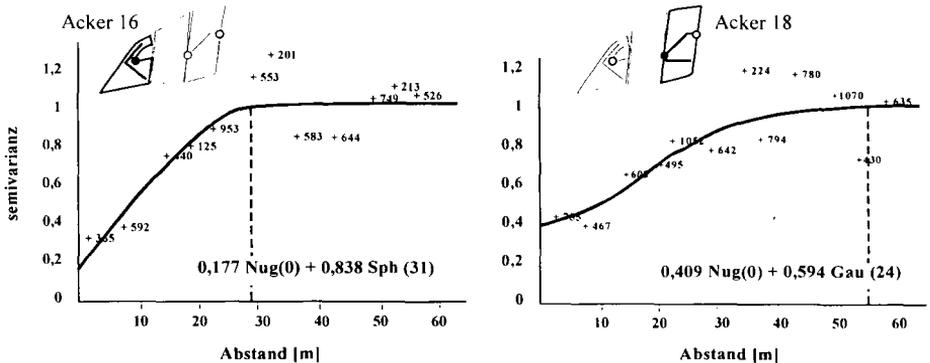
Für die standortsbezogene Interpretation der Matrixpotentiale wurden die Zeitverläufe der jeweiligen Ortskoordinate gegenübergestellt. In beiden Schlägen ließen die räumlichen Muster einen deutlichen Bezug zum Relief und zu den auskartierten Böden erkennen.

In Acker 16 (Abb.2) fielen Pseudogleye (Position a) und Böden mit lateraler Hangwasserzufuhr auf. So heben sich die lehmig-sandigen Braunerden (Position e) sehr gut von den Böden am Unterhang (Kolluvisole = f) oder der Kuppe (Pelosol-Braunerden = d) ab: durch ausstreichende schwebende Grundwasservorkommen erhöht sich hier offenbar ganzjährig die Wasserzufuhr, wodurch diese Standorte trotz bester Durchwurzelbarkeit nicht in stärkerem Maße austrocknen. Dies gilt gleichermaßen hinsichtlich ihrer Wassergehalte, wie begleitende TDR-Messungen ergaben.

Differenzierend wirkt laterale Wasserzufuhr auch bei geschichteten Braunerden (b und c), welche in etwa der selben Höhenstufe wie die sandigen Braunerden (e) anzutreffen sind. Bereits der Geländebefund zeigte auffällige Eisen-Akkumulationen im Unterboden, die nicht durch eine entsprechende Verarmung aus dem Oberboden erklärt werden konnten.

Auch im oberen Hangbereich von Acker 18 (ohne Abb.) machte sich Wasserstau durch eine langanhaltende und nach Regen rasch wieder einsetzende Wassersättigung bemerkbar. Als Ursache ist ein flach am Hang auslaufender Schichtwechsel und der damit verbunde Anstieg der Lagerungsdichte im Unterboden anzusehen. Abflußprozesse entlang der das Transekt kreuzenden Erosionsrinne zeichneten sich in ihrer Symmetrie ebenfalls sehr gut ab. Sie bewirken einerseits eine offenbar rasche Drainage durch Interflow, wodurch langanhaltend gesättigte Verhältnisse in der betrachteten Tiefenlage selten sind, andererseits wird eine stärkere Austrocknung verhindert.

Zur geostatistischen Analyse der räumlichen Variabilität (CRESSIE 1991) wurde für jeden Meßzeitpunkt ein Variogramm für die Meßwerte im Acker 18 und Acker 16 getrennt berechnet. Erwartungsgemäß zeigten sich im Acker 16 deutlich höhere Varianzen und Semivarianzen als im Acker 18. Für die Vergleichbarkeit der Variogramme zu den verschiedenen Zeitpunkten wurden diese standardisiert. Nahezu alle standardisierten Variogramme der Zeitreihe für Acker 16 konnten mit



**Abb. 3: Semivariogramm der Matrixpotentiale unter Einbeziehung aller Meßtermine. Die Werte wurden zuvor standardisiert. Die Reichweite der räumlichen Abhängigkeit wird durch die gestrichelte Linie wiedergegeben.**

einem sphärischen Variogramm angepaßt werden. Die Variogramme der einzelnen Zeitpunkte wurden daher zu einem für den gesamten Meßzeitraum gültigen Variogramm zusammengefaßt (Abb. 3).

Die über die Vegetationsperiode konstant bleibenden räumlichen Strukturen der Tensiometermessungen in Acker 16 bestätigen somit den starken Einfluß der weitgehend zeitkonstanten räumlichen Strukturen der Bodentextur und des Reliefs.

In Acker 18 konnte für nahezu alle Zeitschritte ein Gaußsches Variogramm-Modell verwendet werden. Mit fallendem Matrixpotential stieg jedoch die Nuggetvarianz bis zu einem Matrixpotential von ca. -600 cm WS an. Im Bereich der homogenen Lößböden des Acker 18 sind somit Einflußfaktoren wie Bodentextur und Relief weniger dominant auf die Tensiometermessungen und werden mit zunehmender Saugspannung von sehr kleinräumigen Strukturen im Bereich einzelner Pflanzen oder Wurzeln überlagert. Diese werden durch die Transekte nicht erfaßt und führen daher zu hohen Nuggetvarianzen in den Variogrammen.

Es wird deutlich, daß in Acker 18 die Reichweite der räumlichen Abhängigkeit nahezu doppelt so groß ist wie in Acker 16. Dieses Ergebnis unterstützt frühere Befunde (SINOWSKI 1995), wonach zur Erzielung der gleichen raumbezogenen Genauigkeit bei der Ermittlung bodenphysikalischer Parameter im Bereich tertiärer Sedimente ein doppelt so dichtes Probenahmeraster erforderlich ist als im Quartärraum.

### Zusammenfassung und Ausblick

Die Saugspannungen der untersuchten Böden zeigten eine charakteristische, standorts- und reliefabhängige Dynamik und führten so zu zeitlich persistenten Mustern.

Die räumliche Variation von Bodenmerkmalen im Scheyerner Untersuchungsgebiet ist in Böden aus tertiären Sedimenten deutlich größer als in solchen aus Löß (SINOWSKI 1995). Die Reichweite der räumlichen Abhängigkeit war daher in Acker 16 etwa halb so groß als in Acker 18. Die Prognose des Sickerungsgeschehens ist somit für den Tertärraum mit deutlich größerer Unsicherheit behaftet als für den Quartärraum.

Wegen des deutlichen Einflusses lateraler Flüsse sollten zukünftige Modellierungsansätze nur auf Basis einer räumlichen Betrachtung erfolgen. Hierzu werden die in dieser Untersuchung gefundenen Ergebnisse eine Hilfe sein.

### Literatur

- CRESSIE, N. (1991): Statistics for spatial data. J. Wiley & sons, 900 pp.
- HONISCH, M., WEIß, K., HELLMMEIER, C. (1996): Einfluß landwirtschaftlicher Nutzung auf den Stoffbestand im Sickerwasser und Lateralabfluß.- TERN-Tagung 27./28.11.1996 in Leipzig.
- SCHEINOST, A. (1995): Pedotransferfunktionen zum Wasser- und Stoffhaushalt einer Bodenlandschaft.- Diss. TU Weihenstephan, FAM-Bericht Nr. 6, Verlag Shaker: Aachen, 176 S.
- SEILER, K.P., R.KLOSS, K. KNIEF, S. V. LÖWENSTERN, M. MORGENSTERN, G. VÖLKER (1994): Erfassung, Modellierung und Prognose des Wasser- und Stoffhaushalts des Agrarökosystems Scheyern.- Forschungsverbund Agrarökosysteme München, FAM Bericht Nr.5, 225-250.
- SEILER, K.P., M. FISCHER, M. MORGENSTERN, G. VÖLKER (1995): Der wassergebundene Stofftransport in typischen Böden des Agrarökosystems Scheyern und der Stoffaustrag aus dem Agrarökosystem in die Nachbarsysteme Oberflächengewässer und Grundwasser.- Forschungsverbund Agrarökosysteme München, FAM Bericht Nr. 9, 225-250.
- SINOWSKI, W. (1995): Die dreidimensionale Variabilität von Bodeneigenschaften .- Diss. TU Weihenstephan, FAM-Bericht Nr. 7, Verlag Shaker: Aachen, 176 S.

Die Forschungsaktivitäten des FAM werden durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF 0339370) unterstützt. Die Pacht- und Betriebskosten für das FAM-Versuchsgut Scheyern trägt das Bayerische Staatsministerium für Unterricht und Kultus, Wissenschaft und Kunst.

## Modellentwicklung und konzeptionelle Modellierung zum gekoppelten

### Transport von Wasser, Wärme und Gasen

von

IPPISCH,O.; HUWE,B.

#### EINLEITUNG

An der Ruhr-Universität in Bochum (RUB) werden zur Zeit Großsäulenexperimente zur Untersuchung der Pyritoxidation durchgeführt. In den Säulen erfolgt ein starker Sauerstoffverbrauch, durch den die Sauerstoffkonzentration fast auf Null absinkt. Die Sauerstoffnachlieferung ist wahrscheinlich auch der limitierende Faktor der Reaktion. Außerdem findet eine starke Wärmefreisetzung und ein durch Intervallberechnung hervorgerufener Wasserfluß statt. Zur Überprüfung der bestehenden Prozeßvorstellung und insbesondere zur Klärung der Bedeutung des konvektiven Gastransports war ein eindimensionales Computermodell wünschenswert. Aufgrund der oben beschriebenen Meßergebnisse gehen wir davon aus, daß dabei die Kopplungen zwischen den einzelnen Transportprozessen nicht vernachlässigt werden können.

#### MODELLBESCHREIBUNG

Die Beschreibung des Wassertransportes erfolgt mit dem Darcy-Gesetz in Verbindung mit dem van Genuchten/Mualem-Modell. Die Kopplung zum Gastransport wird durch ein Druckpotential  $p - p_0$  berücksichtigt. Das Gesamtpotential ergibt sich dann als

$$h = h_m - z + \frac{p - p_0}{\rho_w g}. \quad (1)$$

Die Simulation des Wärmetransportes beinhaltet die Prozesse Wärmeleitung (basierend auf einem Modell von De Vries [1963]), Transport fühlbarer Wärme mit dem fließenden Wasser, Transport latenter Wärme und lateralen Wärmeverlust über die Wände der Säulen. Es werden konvektiver und diffusiver Transport der Gase  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ , und  $H_2O$  simuliert. Die Berechnung des Drucks aus Temperatur und Gasdichte erfolgt mit dem idealen Gasgesetz. Für den diffusiven Gastransport wird für jedes Gas ein zusammensetzungsabhängiger Diffusionskoeffizient aus den binären Diffusionskoeffizienten berechnet und mit einem Tortuositätskoeffizienten multipliziert.

Transport gelöster Gase im Bodenwasser wird nicht berücksichtigt. Das dürfte besonders für  $CO_2$  bei höheren pH-Werten zu erheblichen Fehlern führen, die pH-Werte in der betrachteten Säule liegen jedoch immer deutlich unter 5.

<sup>1</sup>Institut für Bodenkunde und Standortslehre, Universität Hohenheim, 70593 Stuttgart  
email: [ippisch@uni-hohenheim.de](mailto:ippisch@uni-hohenheim.de)

<sup>2</sup>Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie, Abteilung Bodenphysik, Universität Bayreuth,  
95440 Bayreuth

email: [Bernd.Huwe@uni-bayreuth.de](mailto:Bernd.Huwe@uni-bayreuth.de)

Zwischen Wasser-, Gas- und Wärmetransport bestehen im Boden vielfältige Kopplungen. Im Modell berücksichtigt sind die Abhängigkeit der Transportparameter vom Wassergehalt, das oben beschriebene Druckpotential, die Temperaturabhängigkeit von Transportparametern (Viskosität von Gasen und Wasser, Oberflächenspannung von Wasser, Gasdiffusionskoeffizienten) und die direkte Kopplung zwischen Zustandsgrößen (z.B. Temperaturabhängigkeit des Gasdrucks).

Eine weitere Kopplung stellt der Wasserdampftransport dar. Im Modell wird die Annahme getroffen, daß zwischen Wasserdampf in der Gasphase und flüssigem Wasser lokales Gleichgewicht besteht. Damit ist die Wasserdampfkonzentration an jedem Ort durch Temperatur und Matrixpotential festgelegt und die verdunstende oder kondensierende Wassermenge läßt sich durch Flußdivergenz und Konzentrationsänderung ausdrücken. Dadurch ergibt sich ein Quell-/Senkenterm, der in die Wasser- und die Wärmetransportgleichung eingeht.

$$Q_{PC} = \frac{\partial ((\varepsilon - \theta_w) n_v)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{k_g(\theta_w)g}{\mu_g(T)} n_v \frac{\partial (nRT)}{\partial z} + D_{T_v} \frac{\partial T}{\partial z} + D_{h_{m,v}} \frac{\partial h_m}{\partial z} \right] - Q_v \quad (2)$$

Desweiteren ändert sich der Druck mit der Änderung der Wasserdampfkonzentration. Die obigen Überlegungen führen zu folgendem System von 5 gekoppelten partiellen Differentialgleichungen:

**Wassertransport:**

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ K_w(\theta_w, T) \frac{\partial}{\partial z} \left( h_m - z + \frac{p - p_0}{\rho_w g} \right) \right] - \frac{M_w}{\rho_w} Q_{PC} + Q_w \quad (3)$$

**Wärmetransport:**

$$\frac{\partial (C_s(\theta_w)T)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} [\lambda(\theta_w)\nabla T] + \frac{\partial}{\partial z} [C_w T \vec{J}_w] - L Q_{PC} - \frac{\alpha}{dz} \cdot [T(z) - T_0] + Q_H \quad (4)$$

**Gastransport (3 Gleichungen):**

$$\frac{\partial ((\varepsilon - \theta_w) n_i)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{k_g(\theta_w)g}{\mu_g(T)} n_i \frac{\partial (nRT)}{\partial z} + D_i \frac{\partial n_i}{\partial z} \right] + Q_{g_i} \quad (i = O_2, N_2, CO_2) \quad (5)$$

Die numerische Umsetzung des Modells erfolgte mit dem Finite-Volumina-Verfahren zur räumlichen Diskretisierung, dem impliziten Euler-Verfahren zur Zeitdiskretisierung und dem Newton-Verfahren zu Linearisierung der nichtlinearen Gleichungen. Die Leitfähigkeiten und Diffusionskoeffizienten werden explizit linearisiert, d.h. sie werden aus den Werten des letzten Zeitschritts berechnet. Die Lösung des gekoppelten Gleichungssystems erfolgt entweder iterativ (d.h. es werden die Transportprozeß nacheinander gelöst und solange iteriert bis sich eine hinreichend gute Näherung ergibt) oder es wird das gesamte Gleichungssystem direkt gelöst. Ersteres hat den Vorteil, daß es einfacher umsetzbar ist und daß jeder Transportprozeß einzeln an analytischen Lösungen getestet werden kann, letzteres ist stabiler und schneller.

Das entstandene Computermodell trägt den Namen MUSIC<sup>3</sup>. Es handelt sich um ein objektorientiertes Modell, das in C++ geschrieben wurde. Es ist modular aufgebaut, so daß sich verschiedene Kombinationen der Teilprozesse berechnen lassen. Im Moment liegt es als dokumentierte Beta-version vor und wurde durch Massenbilanzen, Vergleich mit analytischen Lösungen und Plausibilitätsanalysen überprüft.

<sup>3</sup>Multiphase transport in Unsaturated Soils including Interprocess-Coupling

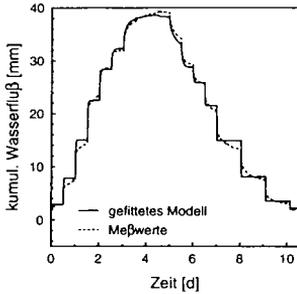


Abbildung 1: Ergebnisse eines Fließexperiments und eines angepaßten ungekoppelten Modells.

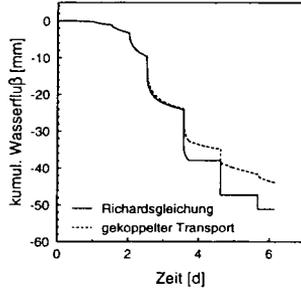


Abbildung 2: Ergebnis der gekoppelten Simulation des Bewässerungsastes mit MUSIC .

## MODELLANWENDUNG

Am Lehrstuhl für Hydrologie der Universität Bayreuth (UBT) werden von Bernd Schultze und Wolfgang Durner instationäre Fließversuche zur Bestimmung der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit durchgeführt (zum Aufbau siehe *Schultze und Durner [1997]*). Dabei wurden im sättigungsnahen Bereich folgende Beobachtungen gemacht (Abbildung 1):

- Die Ausflußkurven zeigen eine starke Dämpfung, die sich mit einem Modell auf Basis der Richardsgleichung auch bei inverser Optimierung aller Parameter nicht nachvollziehen lassen.
- Es findet ein Fluß statt, obwohl mit den eingebauten Tensiometern kein Potentialgradient mehr feststellbar ist. Dabei stellt sich insbesondere die Frage, warum sich ein eventuell vorhandener sehr kleiner Potentialgradient trotz hoher Leitfähigkeit nicht ausgleicht.
- Die eingebauten TDR-Sonden zeigen im sättigungsnahen Bereich deutlich unterschiedliche Wassergehalte bei gleichem Tensiometerpotential.

Um eine Erklärung für diese Effekte zu finden, wurde mit MUSIC eine qualitative Simulation des Bewässerungsastes des Versuchs durchgeführt. Dabei wurde der gekoppelte Transport von Wasser und Gasen berechnet. Das Ergebnis stimmt im trockenen Bereich noch sehr gut mit einer Simulation auf Basis der Richardsgleichung überein, zeigt jedoch im sättigungsnahen Bereich eine ähnliche Dämpfung wie die Messung (Abbildung 2).

Wichtigster Grund für diese Abweichungen ist der Umstand, daß die Luftleitfähigkeit eines Bodens schon bei 50 bis 70 Prozent Wassersättigung Null werden kann (*Fischer [1995]*). Ein kontinuierliches luftgefülltes Porensystem ist dann nicht mehr vorhanden, es kommt zu Lufteinschluß. Die Luft kann nur noch per Diffusion durch die blockierenden Wasserfilme abtransportiert werden. Dies ist ein deutlich langsamerer Prozeß, da die Diffusionskonstante der Gase in Wasser etwa um den Faktor  $10^4$  kleiner ist, als in Luft.

Bei Änderungen der unteren Randbedingung ändert sich das Gesamtpotential sehr schnell entsprechend den Vorhersagen der Richardsgleichung. Bei Lufteinschluß resultiert dies jedoch vor allem aus einer Erhöhung des Drucks in der Gasphase. Das Matrixpotential kann erst zunehmen, wenn der Gasdruck durch diffusiven Abtransport der Gase wieder sinkt. Das von den Tensiometern gemessene Potential stimmt im nahe gesättigten Bereich also nicht mit dem Matrixpotential überein (Abbildung 3). Dies erklärt warum ein kleiner Gesamtpotentialgradient trotz hoher Wasserleitfähigkeit über lange Zeit aufrecht erhalten werden kann. Auch die Entkopplung von Tensiometer- und TDR-Messungen wird dadurch verständlich.

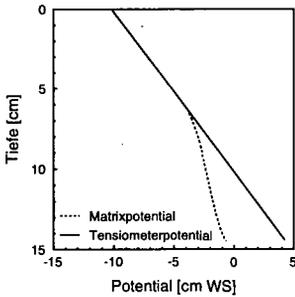


Abbildung 3: Profile des Matrix- und Tensiometerpotentials nach 4,6 Tagen.

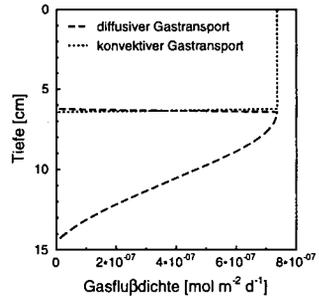


Abbildung 4: Anteil der verschiedenen Gastransportprozesse nach 4,6 Tagen.

Die Simulation zeigt auch, daß überall dort, wo die Luftleitfähigkeit einen endlichen Wert annimmt, der konvektive Gastransport trotz kaum nachweisbarer Druckgradienten dominiert (Abbildung 4). Aus nicht meßbaren Druckgradienten im Gelände läßt sich also nicht darauf schließen, daß der konvektive Gastransport keine Rolle spielt.

Nach 6,1 Tagen sollte der Stechzylinder eigentlich voll aufgesättigt sein. Die Ergebnisse der Simulation zeigen jedoch ein deutlich anderes Verhalten. Sättigung wird nur am oberen und unteren Rand erreicht, während in der Mitte des Stechzylinders nur Wassergehalte von 34 Prozent bei einer Porosität von 42 Prozent erreicht werden, da die eingeschlossene Gasmenge nicht schnell genug abtransportiert werden kann.

## SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Es konnte ein Gleichungssystem aufgestellt werden, das Kopplungen zwischen den einzelnen Transportprozessen berücksichtigt. Auf dieser Basis wurde ein Computermodell entwickelt und erfolgreich getestet. Erste Beispielrechnungen zeigten, daß es im sättigungsnahen Bereich erhebliche Abweichungen zwischen gekoppeltem Transport von Gasen und Wasser und ungekoppeltem Transport gibt und daß konvektiver Gastransport auch bei nicht meßbaren Druckgradienten erheblich zum Gesamttransport beitragen kann.

Als weitere Anwendungen von MUSIC sind Modellierungen zur Pyritoxidation in Abraum aus dem Braunkohletagebau (Lehrstuhl für angewandte Geologie, RUB, Abteilung Bodenphysik, UBT), zum gekoppelten Gas- und Wassertransport bei instationären Fließexperimenten zur Bestimmung der ungesättigten Wasserleitfähigkeit (Lehrstuhl für Hydrologie, UBT), und zur Bedeutung des Wasserdampftransports im Boden (Abteilung Bodenphysik, UBT) geplant. Ein verbesserter Gleichungslöser für den vollgekoppelten Transport von Wasser-, Wärme und Gasen ist in Entwicklung und die Erstellung einer graphischen Benutzeroberfläche ist vorgesehen. Außerdem sollen an der RUB Module für Stofftransport und chemische Reaktionen eingebaut werden.

### Literatur

- De Vries, D. A., 1963: Thermal properties of soils, in *Physics of Plant Environment*, edited by W. R. van Wijk, 210-235, North Holland, Amsterdam.
- Fischer, U., 1995: *Experimental and Numerical Investigation of Soil Vapor Extraction*, Ph.D. thesis, Institute of Terrestrial Ecology, ETH Zürich.
- Ippisch, O., 1997: Modellentwicklung zum gekoppelten Transport von Wasser, Wärme und Gasen in Abraum aus dem Braunkohletagebau, Diplomarbeit, Universität Bayreuth.
- Schultze, B. und W. Durner, 1997: Rapid automated measurement of soil hydraulic properties, in *Bitök Forschungsbericht 1996*, 224-227, Bayreuther Forum Ökologie 41.

## Bodenfrost und Solifluktion: Messungen im Periglazial der Ostalpen

von

JAESCHE, Ph.; HUWE, B.

### Einführung

Solifluktion bezeichnet eine langsame, hangabwärts gerichtete Bodenbewegung, die in periglazialen Bereichen zur Ausbildung von charakteristischen Oberflächenformen führt - zungenförmigen Solifluktionsloben oder flächenhaften Solifluktionsdecken, die sich über die alte Bodenoberfläche schieben. Dies resultiert aus dem langsamen Fließen von im Frühjahr tauenden, mehr oder minder wassergesättigten Böden (Gelifluktion), oder bildet den Nettoversatz bei Frosthub senkrecht zur Bodenoberfläche und eher vertikalem Setzen des Bodens beim Tauen.

Solifluktion wird seit Anfang dieses Jahrhunderts aus vielen Gebieten der Polarregionen und Hochgebirge beschrieben und auf Grundlage der geomorphologischen Geländebeobachtungen interpretiert. Detaillierte Studien in Hinblick auf die Variabilität der Bewegungen sind dagegen selten, und Untersuchungen über interne und externe Steuerfaktoren der Solifluktion sind dünn gesät (Harris 1981). Die wenigen Arbeiten aus dem alpinen Bereich haben gezeigt, daß Solifluktion kleinräumig sehr heterogen ausgeprägt sein kann und in ihrer Intensität von Jahr zu Jahr äußerst stark schwankt (Veit et al. 1995). Für die räumliche Variabilität werden verschiedene lokale Einflußfaktoren verantwortlich gemacht, wie wechselnde Substrateigenschaften oder der Grad der Vegetationsbedeckung. Eine wesentliche Rolle wird jedoch zumeist dem lokalen Wasserregime zugesprochen. Die Variabilität der mittleren jährlichen Solifluktionsrate scheint durch klimatische Bedingungen gesteuert zu sein, die ein verstärktes Auftreten von Bodenfrost begünstigen. Zu deren Abschätzung werden mittlere Lufttemperaturen im Winter sowie das Ausmaß der winterlichen Schneebedeckung als Kriterien herangezogen (Matthews and Berrisford 1993).

Das Auftreten solcher Variabilitäten in unserem Untersuchungsgebiet in den Ostalpen bietet die Möglichkeit, weitere Rahmenbedingungen und steuernde Faktoren für die Solifluktion zu identifizieren und somit das Prozeßverständnis zu fördern.

### Arbeitsgebiet und Methoden

Das Arbeitsgebiet befindet sich in den östlichen Hohen Tauern nahe des Großglockners. Solifluktion tritt an Hängen oberhalb etwa 2600 m auf, Permafrost setzt über 2700 m ein. Die mittlere Jahrestemperatur beträgt minus 2° C, etwa 2/3 des Jahresniederschlags fallen als Schnee, der durchschnittlich von Oktober bis Juni liegenbleibt. Auf einem ca. 50m x 100m großen, ost- bis nordexponierten Hang mit 10° - 20° Neigung und sehr skeletthaltigem, schluffigem Sand aus Quarzphylliten, haben sich deutliche Solifluktionsloben gebildet, deren Lage in Abb. 1 durch Linien veranschaulicht wird. Man erkennt in vier Bereichen eine Abfolge von mehreren Solifluktionsloben hintereinander, die sich zum Teil gegenseitig überfahren haben.

Die Bewegung der Loben wird durch etwa 150 Markierungspflöckchen erfaßt, die jährlich einmal vermessen werden. Diese Marker erleichtern auch die Kartierung von Ausaperungsmustern während der Schneeschmelze. An zwei Loben unterschiedlicher Exposition wurden Meßstationen eingerichtet

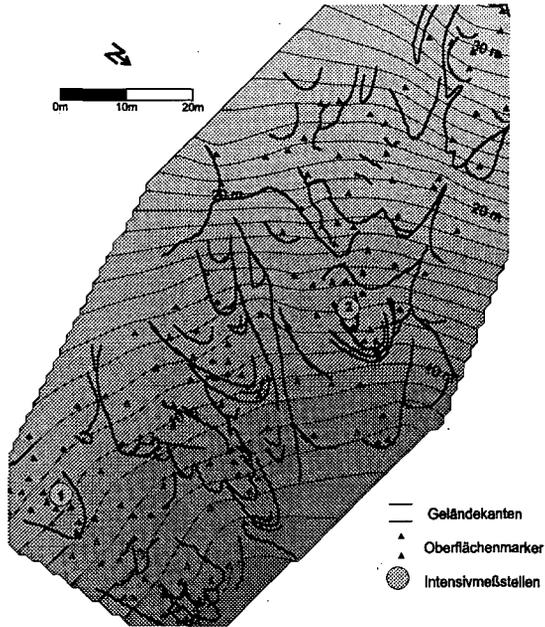


Abb. 1: Meßfeld mit Lage von Solifluktuionsloben und Oberflächenmarkern.

zur kontinuierlichen Messung von Bodenbewegungen (Solifluktuionsmeter) und begleitenden Bodenwasser- und wärmeverhältnisse (TDR, Thermistoren). Die Messung am Solifluktuionsmeter erfolgt mit Hilfe von in 5 Tiefen vergrabenen Meßmarkern, deren Bewegungen mechanisch auf fix in einem Gehäuse installierte Potentiometer übertragen werden.

## Ergebnisse

### BEDEUTUNG VON BODENFROST FÜR DIE SOLIFLUKTION

Das Eindringen von Frost in den Boden wird wesentlich durch den Zeitpunkt des herbstlichen Einschneiens bestimmt. Im Winter 1995/96 wurde eine maximale Frosttiefe von rd. 70 cm erreicht, die vor allem auf einen sehr kalten, aber trockenen Herbst zurückzuführen ist. Die Signalwechsel der TDR-Wassergehaltmessung in Abb. 2 zeigen das Vordringen der Frostfront in den Boden. Leichte Unterschiede an den beiden Standorten bezüglich der Gefriereschwindigkeit können auf unterschiedliche Feuchteverhältnisse vor dem Einfrieren oder unterschiedliche Exposition gegenüber der Einstrahlung zurückgeführt werden. Während einer ersten Wärmeperiode Ende April infiltriert Schmelzwasser in den Boden, woraufhin sich die Bodentemperaturen einem isothermen Zustand knapp unter 0°C annähern und entsprechend die Flüssigwasseranteile des noch gefrorenen Bodens ansteigen. Wie der Vergleich mit den Daten des Solifluktuionsmeters zeigt, setzen Bodenbewegungen jedoch erst ein, wenn der Meßstandort vom Schnee freigeapert ist und in den darauffolgenden Tagen zu tauen beginnt. Die Wassergehalte steigen um nochmals rund 10 % (Vol.) an, und in der aufgetauten Zone werden Bewegungen im Zentimeterbereich gemessen. Bis zum kompletten Auftauen wurden Marker bis in 40 cm Bodentiefe erfaßt, die Gesamtbewegung der obersten Marker erreichte an einem Standort 20 cm, am anderen sogar 60 cm. Wichtig ist der Vergleich mit der

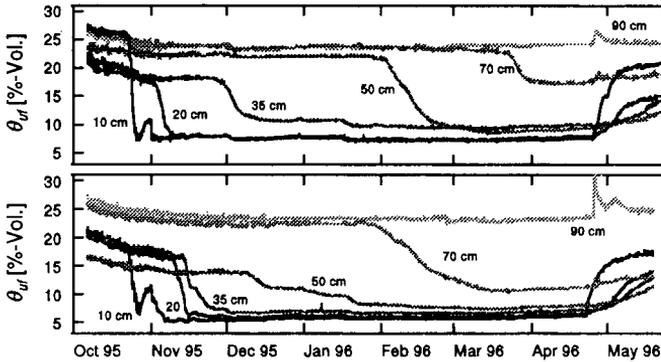


Abb. 2: Wassergehaltmessungen mit je 6 TDR-Sonden an 2 Intensivmessstellen, Winter 1995/96.

mittleren Solifluktionsrate sämtlicher im Gelände ausgebrachten Oberflächenmarker, sie betrug für die Saison 1995/96 rd. 30 cm.

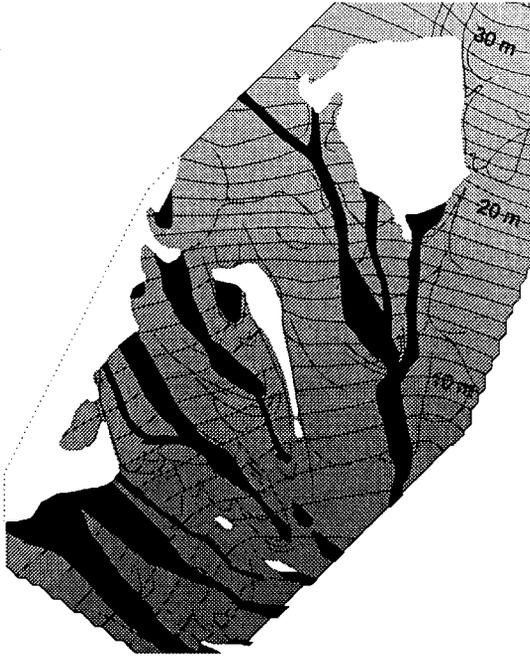
Im folgenden Herbst 1996 schneite es bereits sehr früh, sodaß der Boden gegenüber dann einsetzenden niedrigen Lufttemperaturen isoliert war. Die Wassergehaltmessungen im Winter 1996/97 zeigen entsprechend nur an einem Standort ein sehr flaches Eindringen des Bodenfrosts bis max. 20 cm Tiefe, die TDR-Sonden am anderen Standort messen nahezu konstante Verhältnisse bis zum Einsetzen der Schneeschmelze. Die anschließend für diese Saison ermittelte durchschnittliche Solifluktionsrate betrug 3 cm, also nur ein Zehntel des Vorjahrswertes.

#### RÄUMLICHE VARIABILITÄT DER SOLIFLUKTION

1995/96 traten Bewegungen einzelner Oberflächenmarker von einem Meter und mehr auf. Am stärksten wurden erwartungsgemäß die Marker auf den Solifluktionsloben versetzt, aber auch die Regionen dazwischen bewegten sich um einige Zentimeter. Ein nahezu identisches Verteilungsmuster der Bewegungen war in den Jahren davor und danach zu beobachten, wenngleich die Mittelwerte stark variierten und insbesondere die Zonen zwischen den Loben zum Teil gänzlich stabil blieben. Die bewegten Bereiche tragen generell nur geringe Vegetationsbedeckung und sind deutlich feuchter. Kartierungen der Schneeschmelzmuster sollten klären, ob ein Zusammenhang zwischen Ausaperung bzw. Dauer der Schneebedeckung einerseits und den genannten Faktoren andererseits besteht. Dabei zeigte sich insbesondere, daß Schmelzwasser aus den verbleibenden Schneeflecken in bestimmten, immer gleichen Bahnen an der Oberfläche abfließt, die genau über die am stärksten bewegten, durch Solifluktionsloben vorgezeichneten und damit eher konvex ausgebildete Hangbereiche verlaufen (Abb. 3). Dazwischenliegende Bereiche, auch Rinnen, zeigen keinen Oberflächenabfluß. Ausschlaggebend hierfür dürfte die Ausbildung eines oberflächenparallelen Gefüges aufgrund der Frostwirkung, sowie die solifluidale Einregelung des plattigen Bodenskeletts bzw. Feinmaterials selbst sein.

#### Schlußfolgerungen

Im Untersuchungsgebiet besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Mächtigkeit des Bodenfrosts im Winterhalbjahr und dem Ausmaß von Solifluktionsbewegungen. Der Zeitpunkt des Einschneiens im Herbst ist der Schlüsselfaktor für die Frostmächtigkeit, wenngleich auch der weitere Witterungsverlauf (Schneemächtigkeit, Wintertemperaturen) eine Rolle spielen kann. Lokale Unterschiede tragen hierbei zu einer räumlichen Differenzierung der Solifluktion bei.



*Abb. 3: Schneeflecken (weiß) und Bahnen des Oberflächenabflusses (schwarz) am 27.7.1997.*

Solifluktion findet während des Tausens des Bodens im Sommer bei sehr hohen Wassergehalten statt. Die Schneeschmelze bestimmt den Zeitpunkt der Bewegung nach der Ausaperung. Über dann herrschende Witterungsbedingungen können Geschwindigkeit des Tausens des Bodens, somit der für solifluidale Aktivität verfügbare Zeitraum und damit auch das Ausmaß der Bewegungen beeinflusst werden. Bedeutender ist jedoch der laterale bzw. Oberflächenabfluß von Schmelzwasser über Solifluktionsloben hinweg, was genau dort die Solifluktion fördert.

Faktoren wie Vegetationsbedeckung, Einschnellen, Frostbildung, Oberflächenabfluß oder Solifluktion können sich auf vielfältige Weise gegenseitig beeinflussen, auch positive Rückkopplungen sind denkbar. Beispielsweise wird lateraler Abfluß durch solifluidal eingeregelter Bodenpartikel und durch Eislinnenbildung verstärkt, nur wenige Pflanzenarten sind an feuchte und bewegte Böden angepaßt, und Neuschnee bleibt auf vegetationsarmen Flächen schlechter liegen, was wiederum Bodenfrost und Solifluktion fördert.

### **Literatur**

- Harris C., 1981: Periglacial mass-wasting - a review of research. Geo Abstracts, Norwich.
- Matthews J.A., Berrisford M.S. 1993: Climatic controls on rates of solifluction: variation within Europe. In: B. Frenzel (Hrsg.): Solifluction and climatic variation in the Holocene. European Palaeoclimate and Man 6. Fischer, Stuttgart. 363-382.
- Veit H., Stingl H., Emmerich K.-H., John B., 1995: Zeitliche und räumliche Variabilität solifluidaler Prozesse und ihre Ursachen. Eine Zwischenbilanz nach acht Jahren Solifluktionsmessungen (1985-1993) an der Meßstation "Glorer Hütte", Hohe Tauern, Österreich. Z. Geomorphologie N.F. 99, 107-122.

## Beschreibung des Transports eines $^{14}\text{C}$ -markierten Herbizids und Bromid in einem Sandboden auf unterschiedlichen Skalen

von

JENE,B.; ROTH,K.; KUBIAK,R.

Ein Transportexperiment mit Bromid und  $^{14}\text{C}$ -Benazolin wurde auf 2 unterschiedlichen Skalen durchgeführt. Während im Labor ungestörte Säulen mit 0,2 m Durchmesser und 0,3 m Länge zum Einsatz kamen, wurde im Feld Sickerwasser in 1,3 m Tiefe in einem horizontalen Querschnitt von 1,8 m x 1,5 m in räumlicher Auflösung gesammelt. In beiden Fällen waren die Infiltrationsraten stark instationär.

Die Durchbruchkurven aus dem Laborexperiment waren mit einem eindimensionalen numerischen Modell, welches Sorptionskinetik sowie Sorptionshysterese mit nicht-linearer Desorption berücksichtigte, gut beschreibbar. Dagegen zeigten die lokalen Durchbruchkurven des Feldexperiments einen starken Einfluß der räumlichen Struktur.

### EINLEITUNG

Das Transportverhalten von Stoffen in Böden wird oft mit Hilfe von Laborsäulen untersucht. Durch die Beschreibung der Stoffdurchbruchkurven mit geeigneten Modellen wird versucht, die relevanten Prozesse zu identifizieren und den Transport beeinflussende Parameter zu schätzen. Daneben wurde jedoch gezeigt, daß Stofftransport auf der Feldskala durch räumliche Heterogenität maßgeblich beeinflusst wird, was sich in einer lateralen Umverteilung und einer inselartigen Konzentration der Stoffe niederschlägt [Schulin *et al.*, 1987; Butters *et al.*, 1989; Roth *et al.*, 1991]. Mit Hilfe von Laborsäulen und einer Saugbodenanlage mit der Stoff- und Wasserflüsse im ungestörten Feld durch einen horizontalen Querschnitt gemessen wurden, wurde ein direkter Vergleich von Transportprozessen auf zwei räumlich unterschiedlichen Skalen durchgeführt.

### MATERIAL UND METHODEN

**Boden:** Die Experimente wurden mit einer Braunerde-Parabraunerde durchgeführt mit über 70% Sand, weniger als 10% Ton und einem  $C_{\text{org}}$ -Gehalt von 0,7% im Oberboden und zwischen 0,1-0,3% im Unterboden.

**Laborsäulen:** Bromid und  $^{14}\text{C}$ -Benazolin wurde auf 2 ungestörte Laborsäulen von 0,2 m Durchmesser und 0,3 m Länge appliziert. Die Laborsäulen waren mit einer rotierenden Beregnungseinheit ausgestattet, die eine gleichmäßige Verteilung des Beregnungswassers gewährleistete. Am unteren Rand der Säulen war eine keramische Platte installiert, an die über eine hängende Wassersäule ein relevantes Potential angelegt war, das eine Kapillarsaumbildung verhinderte. Der Infiltrationsfluß betrug  $1,7 \text{ mm h}^{-1}$  und war auf 6 h pro Tag limitiert. Die zeitliche Auflösung der Beprobung war 1 h. Alle Proben wurden auf Bromid und  $^{14}\text{C}$ -Aktivität untersucht, wobei die Verteilung der radioaktiv markierten Stoffe im Säulenausfluß 5-täglich kontrolliert wurde.

<sup>1</sup> SLFA Neustadt/Wstr., Fachbereich Ökologie, Breitenweg 71, 67453 Neustadt/Wstr. slfa.jene@t-online.de

<sup>2</sup> Universität Hohenheim, Fachgebiet Bodenphysik, 70593 Stuttgart

**Saugböden:** In einer Saugbodenanlage waren 3 Saugereinheiten von einem Meßtunnel ausgehend, lateral in den ungestörten Boden eingebaut. Sie bestanden aus Stahlrahmen (1,5 m Breite, 1,8 m Tiefe, 0,7 m Höhe) durch deren Deckenplatte je 218 Saugkerzen in den ungestörten Boden oberhalb der Stahlrahmen eingebaut waren. Mit Hilfe einer tensiometer-esteuerten Unterdruckanlage wurde über Samellaschen permant ein relevantes Potential an die Saugkerzen angelegt. Die räumliche Auflösung der Sammelbereiche war  $0,3 \text{ m}^2$  im zentralen Bereich, senkrecht unter der Applikationsfläche.

Eine genauere Darstellung der Anlage findet sich bei *Jene et al.* (1996).

Der obere Randfluß bestand in den natürlichen Niederschlägen. Das Sickerwasser wurde wöchentlich beprobt.

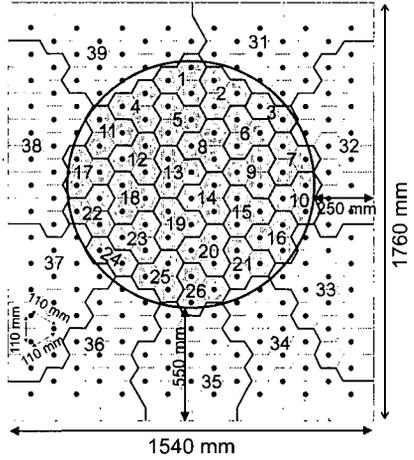


Abb. 1: Anordnung der Sammelbereiche in den Saugböden (Punkte=Saugkerzen)

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Stoffdurchbrüche von Bromid und Benazolin durch die Laborsäulen sind in Abb. 1 zu erkennen. Sie zeigen in Abhängigkeit der Infiltrationsrate und der daraus resultierenden Ausflußrate starke Schwankungen der Stoffkonzentrationen. Eine Anpassung eines Modells mit Sorptionskinetik bzw. kinetisch kontrolliertem Stoffaustausch zwischen mobilen und immobilen Bodenwasserregionen sowie Sorptionshysterese zeigte, daß sich die Daten gut mit einem ein-dimensionalen Ansatz beschreiben lassen. Die Verwendung von unabhängigen Parametern aus einem Adsorptions-Desorptions-Batchversuch führte dabei zu einer ersten Näherung der Meßwerte. Es wurde ferner das gleichzeitige erste Erscheinen des konservativen und sorbierenden Stoffs im Ausfluß detektiert. Die daraus resultierende Feststellung, daß Teile des Herbizids ohne Wechselwirkung mit der Bodenmatrix die Säule passierten, kann dabei, wie das Modell zeigt, gänzlich durch den Kinetikeffekt der Adsorption (rate-limited sorption) erklärt werden.

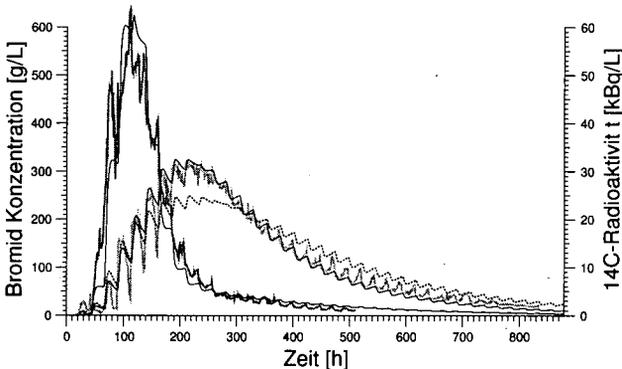


Abb. 2: Durchbruchkurven von Bromid (dunkelgrau) und Benazolin (hellgrau) des Laborsäulenversuchs. Die dünnen Kurven wurden mit einem Modell mit Sorptionskinetik und Sorptionshysterese angepaßt. Die gepunktete Linie wurde mit Werten aus einem Adsorptions-Desorptions-Batchversuch erstellt.

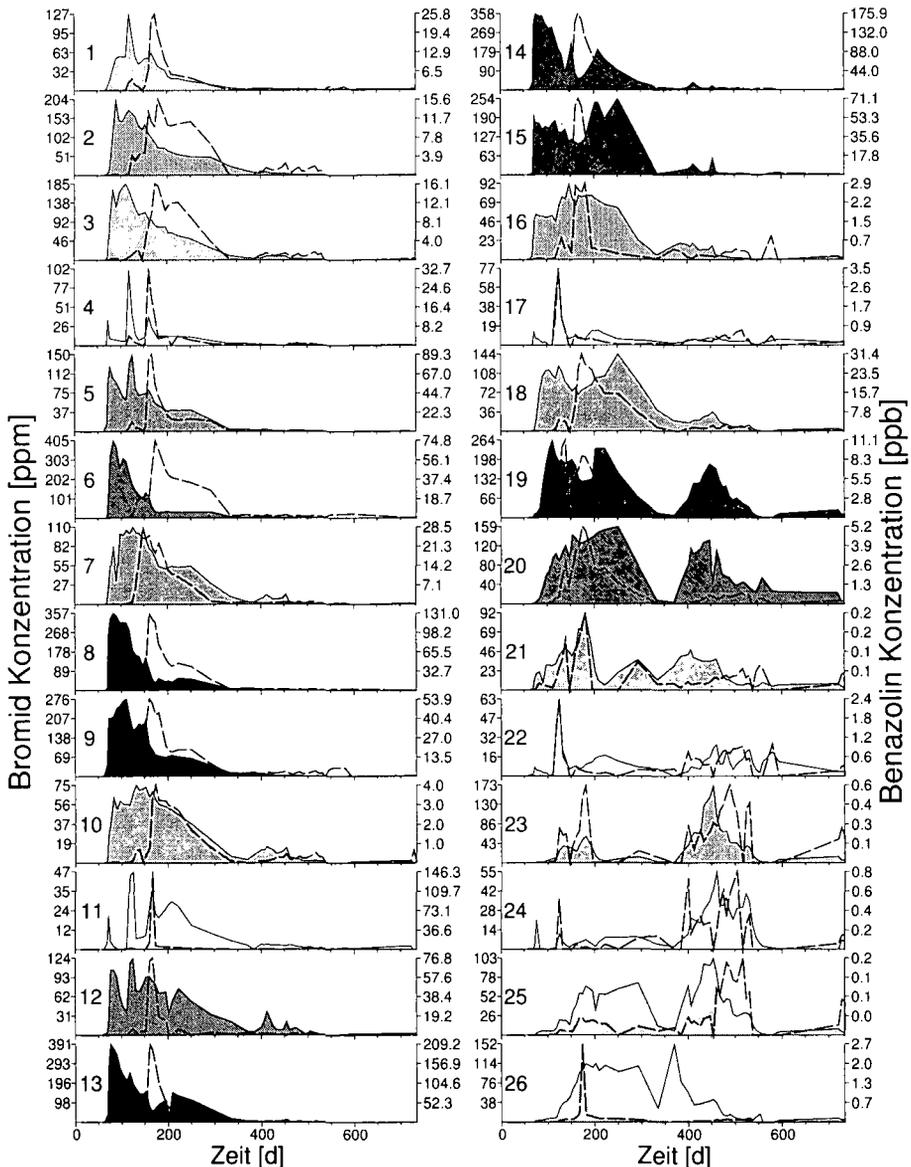


Abb. 3: Lokale Durchbruchkurven der Sammelbereiche 1-26 aus Abb. 1. Die gefüllten Linien zeigen den Bromiddurchbruch und die unterbrochenen Kurven den Benzolinddurchbruch. Die Graustufen repräsentieren den Bromidanteil der Bereiche am Gesamtaustrag (schwarz=höchster Anteil). Die gemittelten Durchbruchkurven sind in Abb. 4 zu finden.

Im Gegensatz dazu zeigten die lokalen Durchbruchskurven aus den Saugböden, deren einzelne Sammelbereiche der Größe der Laborsäulen entsprachen, eine große Variabilität bezüglich ihrer Form und ihrer Relevanz zum Gesamtaustrag. So zeigten beispielsweise die Bromidkurven der Bereiche 8, 9, 13, die einen großen Beitrag zum Gesamtaustrag leisteten eine scharfe Durchbruchfront, wobei der Stoffaustrag jedoch schon nach der ersten Sickerwasserperiode beendet war. Andere Bereiche hingegen (19, 20) wiesen einen erneuten Stoffdurchbruch in der zweiten Sickerperiode auf. Zusätzlich können Bereiche identifiziert werden (4, 11, 12), in denen die Durchbruchskurven eine starke Reaktion auf die lokale Sickerwasserrate zeigten. Vergleicht man die lokalen Bromiddurchbrüche mit dem globalen bzw. flächengemittelten Stoffdurchbruch, so wird deutlich, daß verschiedene (zeitliche) Bereiche des globalen Durchbruchs von unterschiedlichen lokalen Bereichen dominiert wurden. Die Retardation von Benzazolin in den unterschiedlichen Sammelsektoren war ebenfalls stark unterschiedlich. Während z. B. in Zellen 8 und 9 eine klare Verzögerung des Benzazolindurchbruchs zu erkennen ist, erfolgte in Zellen 19-26 der Stoffaustrag beider Stoffe annähernd parallel. Zusätzlich zu der unterschiedlichen Retardation des sorbierenden Stoffes, wurde in Sickerwasseranalysen eines Beprobungszeitpunktes in verschiedenen Sammelbereichen eine unterschiedliche Zusammensetzung des Ausflusses hinsichtlich der Konzentration an Benzazolin und seiner Metaboliten festgestellt.

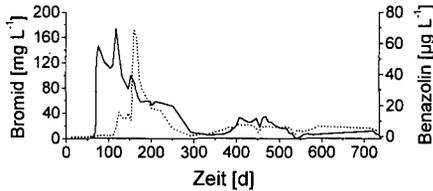


Abb. 4: Globale Durchbruchskurven von Bromid und Benzazolin (gepunktet)

## FAZIT

Durch den Übergang auf eine (räumlich) größere Skala können durch räumliche Heterogenität der Struktur sowie der biochemischen Variabilität und Eigenschaften der durchflossenen Regionen, Transportprozesse entscheidend beeinflusst werden, was eine mehrdimensionale Betrachtungsweise notwendig macht.

- Butters, G., W.A. Jury and F.F. Ernst (1989). Field scale transport of bromide in an unsaturated soil. 1. Experimental methodology and results. *Water Resour. Res.* **25**, pp.1575-1581.
- Schulin, R., M.T. van Genuchten, H. Flüher and P. Ferlin (1987). An experimental Study of solute transport in a stony field soil. *Water Resour. Res.* **23**, pp.1785-1794.
- Roth, K., Jury, W. A. and W. Attinger (1991). Transport of Chloride through an unsaturated field soil. *Water Resour. Res.* **27**, pp.2533-2541.
- Jene, B., Fent G. and R. Kubiak (1996). Comparison of lysimeters to the actual field situation with regard to the movement of soil water and a <sup>14</sup>C-labelled pesticide. In *The Environmental Fate of Xenobiotics*, edit by Del Re, A.A.M., Capri, E., Evans, S.P. and M. Trevisan. pp.179-186.

Danksagung: Dem IVA sei für die finanzielle Unterstützung des Projektes gedankt.

## N<sub>2</sub>O-Freisetzungen während Frost-Tau-Zyklen an ungestörten Bodensäulen

von

KAMP, T.; STEINDL, H.; MUNCH, J. C.

### 1. Einleitung

Distickstoffoxid (N<sub>2</sub>O) ist als klimarelevantes Spurengas an den Veränderungen des globalen Klimageschens beteiligt. Eine der mengenmäßig größten Emissionsquelle stellen die landwirtschaftlich genutzten Böden dar (BOUWMAN, 1990). Der Stickstoffgehalt im Boden, sowie dessen Verfügbarkeit für die mikrobiellen Prozesse Nitrifikation und Denitrifikation sind entscheidend für die Höhe der gasförmigen Verluste. Düngerapplikationen die den verfügbaren N-Pool im Boden vergrößern, führen zu einer Erhöhung der N<sub>2</sub>O Freisetzungen. Freisetzungen von Spurengasen unterliegen durch Temperatureffekte einer tages- und jahreszeitlichen Dynamik (FLESSA *et al.*, 1995; KAMP *et al.*, 1996). Besonders nach sommerlichen Niederschlägen kann die Mineralisation von Stickstoff im Boden und in deren Folge die Freisetzung von N<sub>2</sub>O stark zunehmen. In Wintermonaten mit hohen Bodenwassergehalten, sowie leicht verfügbarem Kohlenstoff und Stickstoff aus Ernterückständen in den Böden, können sehr hohe N<sub>2</sub>O Freisetzungen auftreten, die die Flußraten der Sommermonate, die durch Trockenheit und zusätzlichen Pflanzentzug von Stickstoff geprägt sind, deutlich übersteigen können.

In Freilanduntersuchungen auf landwirtschaftlichen Flächen wurde gezeigt, daß 50% und mehr der jährlichen N<sub>2</sub>O Emissionen auf Perioden mit Bodenfrost fallen können (DÖRSCH *et al.*, 1993; FLESSA *et al.*, 1995; HANTSCHHEL *et al.*, 1995; KAMP & HANTSCHHEL, 1995). Häufige Wechsel von Einfrieren und Auftauen des oberen Bodenbereichs führen zu Emissionsmaxima, die aber aufgrund ihres meist kurzzeitigen Auftretens in Freilanduntersuchungen oft nur schwer zu erfassen sind.

Kontinuierliche, zeitlich hoch aufgelöste Messungen sind notwendig um Freisetzungen an N<sub>2</sub>O im Zusammenhang mit Bodenfrost zu erfassen und zu klären. Zu den dringenden Fragen zählen (i) wann treten die Emissionsspitzen auf, (ii) wie lange dauern die Emissionsphasen und (iii) welche Faktoren haben die regulierenden Funktionen. Zu diesem Zweck wurden natürliche, ungestörte Bodensäulen in eine automatische Messanlage eingebaut und unter verschiedenen Temperaturbedingungen inkubiert.

### 2. Material und Methoden

Im April 1995 wurden auf der Versuchstation 'Klostergut Scheuern' des 'Forschungsverbund Agrarökosysteme München' (FAM) (tertiäres Hügelland, ca. 40 km nördlich von München) Bodensäulen ungestört entnommen. Als Entnahmestandort wurde ein Acker (Parabraunerde aus LÖB), mit Winterweizen im zweiten Jahr, gewählt. Die mittlere Jahrestemperatur in 0,01 m Bodentiefe liegt bei 8,8°C.

Mittels einer fahrbaren Hydraulik wurden Plexiglaszylinder (0,144 m innerer Durchmesser, 0,3 m Höhe) genau 0,25 m in den Boden eingesenkt, ausgegraben, von Pflanzen befreit und in eine automatische Mikrokosmenanlage (HANTSCHHEL *et al.*, 1994) eingebaut. Der Wassergehalt im Boden wurde bei  $31 \pm 2$  %<sub>TG</sub> gehalten. Die Beregnung erfolgte in Anlehnung an die durchschnittliche Niederschlagsmenge auf dem Versuchsgut (833 mm) mit 0,0625 l 0,01 M CaCl<sub>2</sub> in vierstündlichen Intervallen. Über einen angelegten Unterdruck von 0,1 hPa wurde das Perkolat in Glasflaschen aufgefangen. Die Belüftung der Bodensäulen erfolgte durch handelsübliche Druckluft mit atmosphärischen Konzentrationen an Spurengasen (ca. 350 ppm CO<sub>2</sub>, ca. 320 ppb N<sub>2</sub>O, ca. 1840 ppb CH<sub>4</sub>) mit einem Durchfluß von ca. 0,02 l min<sup>-1</sup>. Die Abluft der Bodensäulen, sowie die Referenzluft wurde im online Verfahren an einem Gaschromatographen (SHIMADZU 14B) mit <sup>63</sup>Ni-ECD auf die Distickstoffoxid Konzentrationen, in hoher zeitlicher Auflösung (8 Analysen h<sup>-1</sup>) analysiert.

a. Variante Freiland (FRL). Vier Bodensäulen wurden bis zur Oberkante des Bodens im Freiland vor dem Institutsgebäude eingegraben und gegen Lichteinfall abgedunkelt. Die Bodensäulen waren über ein Jahr lang den natürlichen tages- und jahreszeitlichen Temperaturschwankungen ausgesetzt.

b. Variante Frier-Tau (FT). Vier Bodensäulen wurden in einer handelsüblichen Gefriertruhe bei  $-4^{\circ}\text{C}$  eingefroren und über die einjährige Versuchsperiode während sechs Frier-Tau-Zyklen jeweils auf  $+2^{\circ}\text{C}$  aufgetaut, zwei bis drei Wochen bei dieser Temperatur gehalten und anschließend wieder auf  $-4^{\circ}\text{C}$  eingefroren. Ein Zyklus wurde in Frostphase (F), Auftauphase (A), frostfreie Phase (FF) und Einfrierphase (E) eingeteilt.

Je Variante wurde ein Mikrokosmos mit einem Temperaturfühler (Th2), zentral in 0,1 m Tiefe bestückt. Der Verlauf der Luft- und der Bodentemperatur (bei FRL) bzw. der Inkubations- und der Bodentemperatur (bei FT) wurde über Th2-Thermistoren aufgezeichnet. Die Entfernung der Bodensäulen zum Messsystem betrug in beiden Fällen etwa 8 m. Während der Untersuchungsperiode wurde in zwei Gaben mit  $190 \text{ kg N ha}^{-1}$  gedüngt (AHL:  $90 \text{ kg N ha}^{-1}$  und  $\text{KNO}_3$ :  $100 \text{ kg N ha}^{-1}$ ).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### Variante Freiland (FRL), natürliche Temperaturschwankungen

Während des Untersuchungszeitraumes traten im Freiland Anfang Dezember 1995 erste kurzzeitige Bodenfröste auf. In Abbildung 1 ist der Verlauf der Lufttemperatur als sechs-Stundenmittel vom 01.01.96 bis 01.04.96 gezeigt. Längere Perioden mit Bodentemperaturen bis zu  $-6^{\circ}\text{C}$  erfolgten im Januar bis März 1996. In diesem Zeitraum froh der Boden mehrfach bis in 0,1 m Tiefe ein und taute während fünf Perioden unterschiedlicher Dauer auf. Die Temperaturspanne reichte von  $-6^{\circ}\text{C}$  bis auf  $+12^{\circ}\text{C}$ . Während einer Frostperiode vom 28.12.95 bis zum 07.01.96 war der Boden in den Bodensäulen vollständig durchgefroren und durchschnittliche  $\text{N}_2\text{O}$  Freisetzungen von  $53 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  wurden aufgezeichnet. Mit Erhöhung der Bodentemperatur auf den Gefrierpunkt stiegen die Freisetzungsraten auf bis zu  $410 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  an (Periode 1 in Abb. 1). Während nachfolgender Perioden wurden noch höhere Freisetzungsraten bis zu  $800 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  gemessen (Periode 3). In Zeiten mit Temperaturen unter  $0^{\circ}\text{C}$  waren die Raten mit 50 bis  $150 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  niedriger. Nach einer letzten Tauperiode (Periode 5 mit starken Freisetzungsraten) und unter weiter steigenden Temperaturen verringerten sich die  $\text{N}_2\text{O}$  Emissionen auf Raten um  $100 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ .

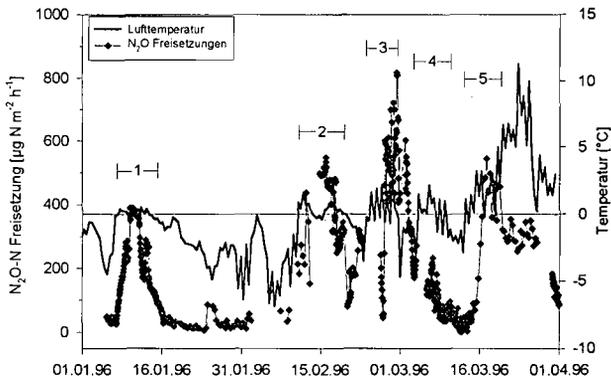


Abb. 1 Verlauf der Lufttemperaturen und  $\text{N}_2\text{O}$  Freisetzungen aus ungestörten Bodensäulen der Variante FRL ( $n = 4$ ) in den Wintermonaten Januar bis März 1996 mit Bodenfroster. In Zeiten mit wenigen bzw. fehlenden Messdaten war das automatische Messsystem auf andere Bodensäulen (Daten nicht gezeigt) umgeschaltet.

#### Variante Frier-Tau (FT), induzierte Frier-Tau Zyklen

Aus den Bodensäulen welche den induzierten Frier-Tau-Zyklen ausgesetzt waren, wurden in den ersten zwei Zyklen weitaus höhere  $\text{N}_2\text{O}$  Freisetzungen (bis  $2613 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ; Abb. 2) als bei FRL festgestellt. Mit ansteigen der Inkubationstemperatur von  $-4^{\circ}\text{C}$  auf  $+2^{\circ}\text{C}$  setzten innerhalb von sechs Stunden starke  $\text{N}_2\text{O}$  Entwicklungen ein. Nach etwa 54 Stunden verringerten sich die Raten auf Werte um  $100 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Der Rückgang

der Freisetzungsraten deckt sich in etwa mit dem Zeitrahmen, in dem der Bodenkörper vollständig aufgetaut war. Der linke Teil der Abbildung 2 verdeutlicht, daß die Inkubationstemperatur (= Lufttemperatur) innerhalb weniger Stunden +2°C erreicht hatte, während die Temperatur im Boden nach etwa 12 Stunden 0°C erreicht hatte und über 60 Stunden bei dieser Temperatur verblieb, bevor +2°C erreicht wurde.

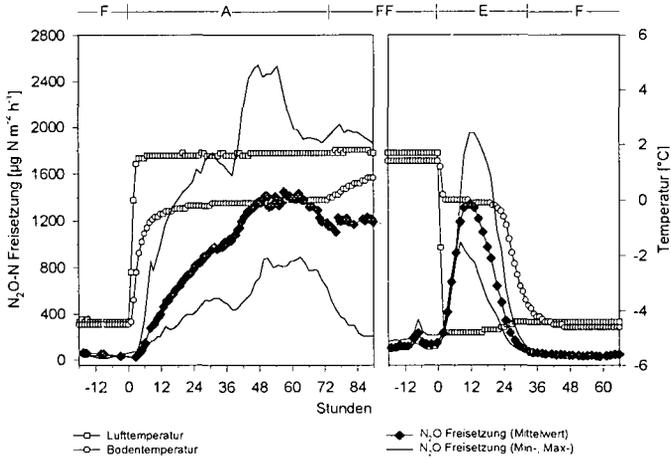


Abb. 2 Verlauf der Luft- und Bodentemperatur und der N<sub>2</sub>O Freisetzungen aus Bodensäulen der Variante FT während einer Auftau- (links) und einer Einfrierphase (rechts). Oben ist die Bezeichnung der einzelnen Phasen angegeben: F Frostphase, A Auftauphase, FF frostfreie Phase und E Einfrierphase. Die N<sub>2</sub>O Freisetzungen sind errechnet aus den ersten zwei Zyklen (je vier Bodensäulen, n = 8).

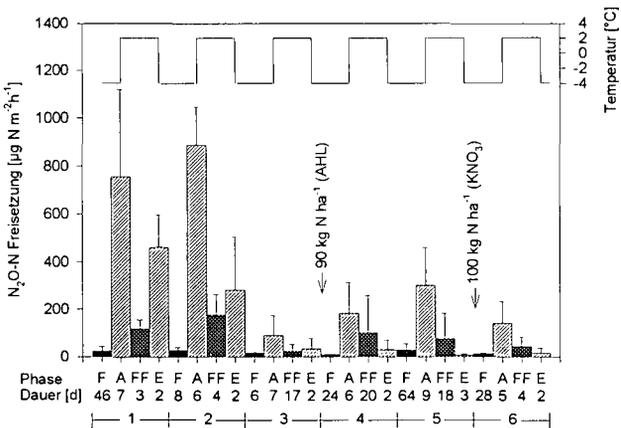


Abb. 3 N<sub>2</sub>O Freisetzungen aus ungestörten Bodensäulen (n = 4) der Variante FT während sechs aufeinanderfolgender Frier-Tau-Zyklen. Oben ist der Verlauf der Inkubationstemperatur (Wechsel zwischen -4°C und +2°C) dargestellt. Unten sind die einzelnen Phasen sowie deren Dauer (Tage) angegeben.

Während des Einfriervorganges zeichnete sich ein vergleichbares Bild. Hier verblieb die Bodentemperatur etwa 24 Stunden bei 0°C, um dann auf -4°C abzusinken. Dieser Zeitrahmen deckte sich mit starken N<sub>2</sub>O Freisetzungen während des Einfriervorganges (Abb. 2, rechter Teil).

Das Auftreten dieses Einfrier 'peaks' wurde während der ersten drei Zyklen deutlich aufgezeichnet (Abb. 3). Bei nachfolgenden Zyklen war eine signifikante Erhöhung der Freisetzungsraten während des Einfriervorganges statistisch nicht abzusichern. Während aller sechs Auftauphasen wurden aber deutliche Steigerungen der Freisetzungsraten gegenüber den Frostphasen aufgezeichnet.

Die Dauer der Auftauphasen betrug zwischen 5 und 9 Tagen, während die Einfrierphasen in allen sechs Zyklen 2 bis 3 Tage andauerten. Die Auftau- bzw. Einfrierphasen wurden anhand der Temperaturangleichung zwischen Bodensäule und Inkubationstemperatur und der N<sub>2</sub>O Entwicklung definiert. Die Länge von Frost- und Frostfreier Phase waren versuchsbedingt vorgewählt und reichten von vier bis zu 46 Tagen.

Während der ersten zwei Zyklen wurden die höchsten Raten während A, FF und E freigesetzt (Abb. 3). Mit nachfolgenden Zyklen verringerten sich die Freisetzungsraten in allen Phasen. Durch Applikation von 90 kg N ha<sup>-1</sup> in Form von Ammonium-Harnstoff-Lösung während der Frostphase des 4. Zyklus, stand anscheinend erneut genügend Substrat zur Verfügung, um in nachfolgenden Phasen die N<sub>2</sub>O Freisetzungen ansteigen zu lassen. Die Applikation von 100 kg N ha<sup>-1</sup> als KNO<sub>3</sub> während der Frostphase des sechsten Zyklus führte zu keiner weiteren Steigerung der Freisetzungsraten. CHRISTENSEN & TIEDJE (1990) untersuchten bei nur einem Auftauzyklus an ungestörten Bodensäulen in enger zeitlicher Auflösung (1,5 h<sup>-1</sup>) den Verlauf der N<sub>2</sub>O Emissionen. Er entspricht den hier dargestellten Ergebnissen (Abb. 2, linker Teil). Im Vergleich zweier Böden fiel bei diesen Autoren auf, daß ein höherer Gehalt an organischem Material zu höheren Freisetzungen während des Auftauens führt. Die N- und C-Verfügbarkeit stellt anscheinend eine wichtige Regelgröße für das Ausmaß der N<sub>2</sub>O Emissionen während Frost-Tau Zyklen dar.

Die hohe zeitliche Auflösungen der N<sub>2</sub>O Freisetzungen an ungestörten Bodensäulen während Frier- und Tauprozessen hat gezeigt, daß nach Einsetzen der Temperaturänderungen, sowohl beim Auftauen als auch beim Einfrieren, sehr schnell hohe Emissionen auftreten. Das Auftreten von 'Einfrier Peaks' und das Zusammenfallen von Dauer der erhöhten Emissionen mit vollständiger Temperaturangleichung des Bodens läßt vermuten, daß physikalische Lösungsprozesse an den winterlichen Freisetzungen beteiligt sind.

In der Bodenlösung *vorhandenes* N<sub>2</sub>O könnte durch Ausbildung von Eiskristallen in Grob- und Feinporen und durch Änderung des osmotischen Potentials der Bodenlösung aus dieser ausgetrieben werden. Dieser Vorgang würde solange anhalten, wie freie Diffusion im Boden ungehindert möglich ist, der Boden also noch nicht vollständig durchgefroren ist. Umgekehrt, würde bei Auflösung einer Diffusionsbehinderung (Auftauen) noch vorhandenes N<sub>2</sub>O freigesetzt werden. Dieser Freisetzungsprozess würde mit ansteigenden Temperaturen nahtlos in die Freisetzungsraten aus verstärkter mikrobieller Produktion übergehen. Die Abnahme der Freisetzungsraten im Verlauf des Untersuchungszeitraumes deutet auf eine Erschöpfung leicht verfügbarer N Quellen hin, welche durch die Düngcrapplikationen aufgefüllt wurden und während der frostfreien Phasen und auch in geringerem Umfang während der Frostphasen zu N<sub>2</sub>O oxidiert wurden.

#### 4. Literatur

- BOUWMAN, A.F. (1990) Exchange of greenhouse gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere. In: A.F. Bouwman (ed.). Soils and the greenhouse effect. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp. 61-127.
- CHRISTENSEN, S. & J.M. TIEDJE (1990) Brief and vigorous N<sub>2</sub>O production by soil at spring thaw. *J. Soil Sci.*, 41: 1-4.
- DÖRSCH, P., H. FLESSA & F. BEESE (1993) Jahreszeitliche N<sub>2</sub>O-Emissionsspitzen nach Bodenfrost. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 72: 495-498.
- FLESSA, H., P. DÖRSCH & F. BEESE (1995) Seasonal variability of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> fluxes in differently managed arable soils in Southern Germany. *J. Geophys. Res.*, 100/11: 23115-23124.
- HANTSCHHEL, R.E., H. FLESSA & F. BEESE (1994) An automated microcosm system for studying soil ecological processes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58:401-404.
- HANTSCHHEL, R.E., T. KAMP & F. BEESE (1995) Increasing the soil temperature to study global warming effects on the soil nitrogen cycle in agroecosystems. *J. Biogeogr.*, 22: 375-380.
- KAMP, T. & R.E. HANTSCHHEL (1995) Einfluss einer Erhöhung der Bodentemperatur auf die N<sub>2</sub>O-Emission in landwirtschaftlich genutzten Böden. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 76: 633-636.
- KAMP, T., H. STEINDL, R.E. HANTSCHHEL & F. BEESE (1996) Temperaturwirkungen auf bodenbiologische Prozesse in ungestörten Böden. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 81: 171-174.

## Sickerung in einem Bbt-Horizont

von

LEHMANN, A.E.H.

### Objekt und Methodik

Messungen der Natrium- und Nitrat-Konzentrationen in sowie der Mengen von Saugsondenproben aus einem Bbt-Horizont lassen Rückschlüsse auf die Funktionsweise von Ton-Eisen-Bändern gegenüber der Sickerung zu (s. Abb.). Von einer Braunerde-Bänderparabraunerde (Mittleres Ober-Rheintal, Analyseergebnisse s. Tab.) wurde im 14tägigem Intervall von 1989 bis 1991 Saugsondenlösung gewonnen (LEHMANN, 1996). Die Entnahmetiefe im Bbt-Horizont war 75 cm. Die Saugsonden waren in einem Winkel von 33° zur Bodenoberfläche in 5facher Wiederholung installiert. Die Nitratkonzentration und Probemengen wurde zu jedem Entnahmeterrn bestimmt, Natrium wurde 1990 zu acht Terminen analysiert. Nach Transformation der Nitrat- und Probemengen-Daten war eine statistische Auswertung möglich. Mithilfe einer Datentransformation wurde erreicht, daß die zeitlichen Wiederholungen als Wiederholungen im statistischen Sinne in die multivariaten Berechnungen nach Scheffé eingingen. Der Datensatz wurde nach Witterungsperioden getrennt verrechnet. Eine feuchte bzw. trockene Periode wurde ausgewiesen, wenn der Probenahme ein vierwöchiger Zeitraum vorausging, indem das 5fache der Temperatur niedriger bzw. höher als der Niederschlag war.

### Ergebnis

Bei der Betrachtung der *Natrium*-Konzentrationen und der Probemengen ergab sich für die Probenahmeterminen nach vorangegangener Trockenheit im Juli ein Zusammenhang zwischen hoher *Natrium*-Konzentration und niedriger Probemenge. Im feuchten Zeitraum April traten hohe *Natrium*-Konzentrationen in hohen Probemengen auf.

Eine Unterscheidung innerhalb der *Nitrat*-Konzentrationen und Probemengen ließ der Scheffé-Test nur für die feuchten Perioden (4,5°C, 43 ml Niederschlag in 14 Tagen) zu: hohe *Nitrat*-Gehalte fanden sich in hohen Probemengen.

### Ton-Eisen-Bänder und Sickerung

Zur Erklärung dieser Zusammenhänge läßt sich mit Bezug zur Architektur der Bänderstruktur folgendes Bild von der Funktionsweise der Ton-Eisen-Bänder entwerfen (s. Abb.). Diese stellen sich als unterbrochene, stark reliefierte Schichten unterschiedlicher Mächtigkeit dar. Es treten taschenförmige Gebilde mit zum Taschenboden ansteigender Mächtigkeit auf. Während der feuchten Phasen fungieren diese Taschen als Sammelbehälter für Sickerwasser, das sich während der durch den Taschenboden verzögerten Sickerung mit Natrium anreichert. Diese Anreicherung ist über einen begrenzten Zeitraum nach niederschlagsreichen Perioden möglich, nachdem sich die Austauscher mit Natrium aus dem Niederschlag angereichert haben.

Nach längeren Trockenperioden wird die Durchlässigkeit des Taschenbodens, durch dort intensive Schrumpfung, erhöht. Die Tasche fungiert bei Trockenheit wie ein Trichter, wodurch die Feuchtigkeit unter dem Trichteraustritt lokal erhöht wird. Trifft Sickerwasser in der Trockenperiode auf den durchlässigen Taschenbereich, entzieht es diesem austauschergebundenen Natrium. Dagegen wird der Natriumgehalt im Sickerwasser in den Zonen mit dünnen oder unterbrochenen Bändchen gering oder gar nicht beeinflusst.

Das Nitrat des Bodenwassers wird in feuchten Perioden im Taschenbereich der Tonbänder durch Denitrifikation stärker als in den Zonen rascher Sickerung erniedrigt.

Tab.: Analysen der Festschubstanz eines Bbt-Horizonts einer Braunerde-Bänderparabraunerde des mittleren Oberrheintals

|                     |            | Skelettanteil und Körnung der Feinerde |          |                    |                    |                                    |     |     |  |     |     |         |
|---------------------|------------|--|----------|--------------------|--------------------|------------------------------------|-----|-----|--|-----|-----|---------|
| Horizont            | Tiefe [cm] | Skelett                                |          |                    |                    | Grob-   Mittel-   Fein-<br>S a n d |     |     | Grob-   Mittel-   Fein-<br>S c h l u f f |     |     | Ton [%] |
|                     |            | [Gew.-%]                               | [Vol.-%] | >6,3mm<br>bez Gew. | <6,3mm<br>bez Vol. | [%]                                | [%] | [%] | [%]                                      | [%] | [%] |         |
| Bbt1                | -100       | 6                                      | 2        | 0,2                | 4,2                | 12                                 | 80  | 2   | 1  | 1   | 1   | 3       |
| Bändchen in II Bbt1 |            | 4                                      | 2        |                    |                    | 9                                  | 74  | 2   | 3  | 3   | 4   | 5       |

|                     |            | Tonmineralbestand [%] |       |                               |         |                                 |         |
|---------------------|------------|-----------------------|-------|-------------------------------|---------|---------------------------------|---------|
| Horizont            | Tiefe [cm] | Kaolinit              | Illit | Wechsel-<br>lagerungs-<br>ton | Chlorit | chloriti-<br>sierter<br>Smectit | Smectit |
| Bbt1                | -100       | 17                    | 43    | 26                            | 3       | 11                              | 0       |
| Bändchen in II Bbt1 |            | 13                    | 46    | 31                            | 0       | 0                               | 0       |

|                     |            | Gesamtelementgehalte in der Feinerde [mg·g <sup>-1</sup> ] |      |      |     |     |      |      |      |       |
|---------------------|------------|--|------|------|-----|-----|------|------|------|-------|
| Horizont            | Tiefe [cm] | P  | K    | Na   | Ca  | Mg  | Mn   | Fe   | Al   | Si    |
| Bbt1                | -100       | 0,27   | 18,1 | 9,4  | 2,2 | 3,3 | 0,23 | 12,7 | 42,8 | 351,3 |
| Bändchen in II Bbt1 |            | 0,36   | 18,5 | 10,2 | 2,4 | 3,3 | 0,27 | 13,6 | 43,8 | 342,9 |

| Horizont            | Tiefe [cm] | pH-<br>Wert | Oxalatlöslich             |      | Siedeoxalatlösl. |      | Quotienten (a/b)   |      |                    |      |
|---------------------|------------|-------------|---------------------------|------|------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|
|                     |            |             | [mg·g <sup>-1</sup> ]     |      |                  |      | a=oxalatlöslich.   |      | a=siedeoxalatlösl. |      |
|                     |            |             | Angaben in 0,05 Schritten |      |                  |      | b=siedeoxalatlösl. |      | b=Gesamtgehalt     |      |
|                     |            |             | Fe                        | Mn   | Fe               | Mn   | Fe                 | Mn   | Fe                 | Mn   |
| Bbt1                | -100       | 4,8         | 2,60                      | 0,15 | 6,70             | 0,15 | 0,39               | 1,00 | 0,53               | 0,75 |
| Bändchen in II Bbt1 |            | 4,9         | 4,05                      | 0,25 | 8,75             | 0,15 | 0,46               | 1,67 | 0,64               | 0,50 |

|                     |            | KAK <sub>eff</sub> [µeq·g <sup>-1</sup> ] |      |      |      |      |      |      |    |
|---------------------|------------|---|------|------|------|------|------|------|----|
|                     |            | Schrittweite der Angaben:                 |      |      |      |      |      |      |    |
| Horizont            | Tiefe [cm] | 0,1                                       |      | 0,25 |      | 0,5  |      | 0,25 |    |
|                     |            | KAK                                       | K    | Na   | H    | Mg   | Ca   | Al   | BS |
| Bbt1                | -100       | 28,5                                      | 1,00 | 0,50 | 5,25 | 10,0 | 10,5 | 1,25 | 77 |
| Bändchen in II Bbt1 |            | 57,0                                      | 1,50 | 0,75 | 5,25 | 26,0 | 23,0 | 0,50 | 90 |

Literatur

Lehmann, A. (1996): Charakterisierung von Wasser- und Stofftransport in verschiedenen strukturierten Böden Südwestdeutschlands. Hohenheimer Bodenkundl. Hefte 34, 190 S.

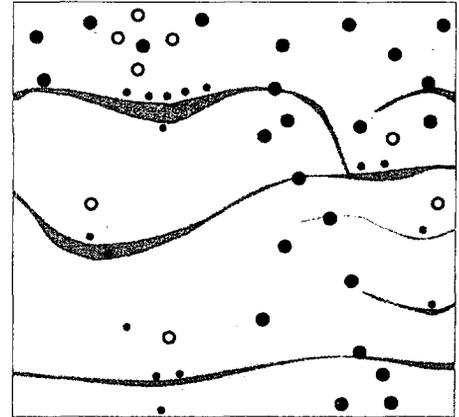
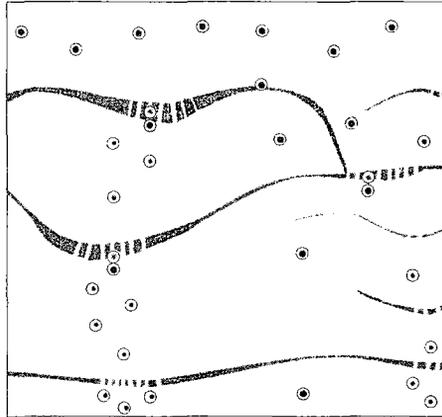
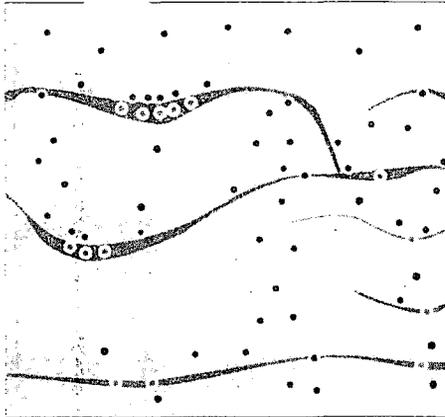
s. auch [http://www.uni-hohenheim.de/~kstahr/dat\\_aehl96.html](http://www.uni-hohenheim.de/~kstahr/dat_aehl96.html)

Schematische Darstellung der Sickerung durch Ton-Eisen-Bänder und räumliche Verteilung des:

Natriums in feuchten Perioden

Natriums in trockenen Perioden

Nitrats in feuchten Perioden



Eisen-Ton-Bänder



Schrumpfungsrisse

Symbole für Bereiche mit Sickerwasser mit

• hohem Elementgehalt:  
 ◐ mittlerem Elementgehalt:  
 ◑ niedrigem Elementgehalt:



Maßstab: jedes Quadrat stellt einen Bodenausschnitt von ca. 30 x 30cm dar

• austauschgebundenes Natrium:  
 ◐ NO<sub>3</sub> ◑

Abb.: Schema der zeitlich variablen Sickerung von natriumhaltigem Bodenwasser in einem gebänderten Tonanreicherungshorizont (Bbt)



## Methodische Untersuchungen zur Schrumpffcharakteristik von Torfen

von

OLESZCZUK, R.; KAHLE, P.; BOHNE, K.

### Einleitung und Zielstellung

Quellungs- und Schrumpfungsvorgänge haben große Bedeutung für die Ausprägung chemischer und physikalischer Eigenschaften sowie für die potentielle Nutzbarkeit von Böden. Die Kenntnisse zur Schrumpffcharakteristik von Torfböden und hier insbesondere zur Schrumpffgeometrie sind jedoch unzureichend. Vor diesem Hintergrund wurden auf der Basis vorliegender Erfahrungen mit schweren Tonböden (BRONSWIJK, 1990) methodische Untersuchungen zur Ermittlung des Geometriefaktors ( $r_s$ ) bei Torfen und zu seiner Abhängigkeit von der vertikalen Auflast und vom Wassergehalt eingeleitet. Ziel dieser Untersuchungen ist die bessere Beschreibung des Verhaltens von Torfen bei Trocknung und der damit einhergehenden Effekte der Schrumpfrißbildung und Oberflächensackung, die verschiedene Auswirkungen auf das Stofftransportgeschehen haben können.

### Material und Methoden

Das Untersuchungsmaterial entstammt einem vermullten Niedermoortorf mittlerer Zersetzung des Biebrza Flußgebietes in Nordostpolen, der als Fen anzusprechen ist und aus Seggen, Schilf und Erle gebildet wurde. Aus verschiedenen Horizonten eines Profils wurden in 10cm-Intervallen jeweils 3 ungestörte Bodenproben ( $V = 100 \text{ cm}^3$ ) entnommen. Die herangezogenen Torfproben sind durch Trockenrohdichten von  $0,135 - 0,238 \text{ g/cm}^3$ , Festsubstanzdichten von  $1,614 - 1,697 \text{ g/cm}^3$  und Aschegehalte von  $13,22 - 19,99\%$  charakterisiert.

Im Labor wurden die Wasserspannungskurven der Proben entsprechend einem Vorschlag von DEKA et al. (1995) mit der gravimetrischen Filterpapiermethode ermittelt. Die dabei aufgebrachten vertikalen Auflasten, die den natürlichen Bedingungen entsprachen, variierten im Bereich von  $1,9 - 10,2 \text{ kPa}$ . Während der 40 Tage dauernden Trocknung vom Zustand der Sättigung bis zur Ofentrockne wurden zu 14 Zeitpunkten Massen, Höhen und Durchmesser der Proben erfaßt.

Den beobachteten Wasserzahlen  $\theta$  wurde das VAN-GENUCHTEN-Modell angepaßt, zur Beschreibung der Schrumpffcharakteristik wurde die Theorie nach GROENEVELT und KAY (1981) verwendet und der Geometriefaktor wurde durch ein logistisches Modell abgebildet.

### Ergebnisse

#### Schrumpffgeometrie

Zur Beschreibung der Schrumpffgeometrie wurde der für unreife (RIJNIERCSCE, 1983) und entwickelte Tonböden (BRONSWIJK, 1990) eingeführte dimensionslose Geometriefaktor  $r_s$  herangezogen, der durch

$$1 - \frac{\Delta V}{V} = \left(1 - \frac{\Delta z}{z}\right)^{r_s} \quad (1)$$

<sup>1</sup> Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa

<sup>2</sup> Fachbereich Landeskultur und Umweltschutz der Univ. Rostock, Inst. f. Bodenkunde

definiert ist. Dieser ergibt sich aus der Beziehung von Volumenänderung und Höhenverlust während der Schrumpfung. Aus Gleichung (1) lassen sich die möglichen Größenordnungen des Exponenten  $r_s$  herleiten:  $r_s = 1$  bedeutet ausschließliche Sackung,  $r_s \rightarrow \infty$  Rißbildung. Bei Rißbildung zusammen mit Sackung zeigt  $r_s = 3$  isotrope Schrumpfung an,  $1 < r_s < 3$  weist auf Dominanz der Sackung hin,  $r_s > 3$  Dominanz der Rißbildung. Die Berechnung von  $r_s$  ergibt sich aus

$$r_s(0, k) = \log(V_k / \bar{V}_0) \log(H_k / H_0)^{-1} \quad (2)$$

mit:  $V_0, V_k$  - volume of sample at saturation and volume of sample at k-drying stage, resp.  
 $H_0, H_k$  - height of sample at saturation and height of the sample at k-drying stage, resp.

Der Geometriefaktor liegt zu Versuchsbeginn bei 1 und steigt im Zuge der Trocknung an. Bei Erreichen des statischen Endzustandes beträgt  $r_s$  in allen Proben bis zur Entnahmetiefe von 80cm ca. 2,3. Etwas geringere Werte ( $r_s = 2,0$ ) weisen Proben aus größerer Bodentiefe auf.

Die aus den Meßwerten abgeleiteten Geometriefaktoren werden mit den Ergebnissen eines logistischen Modells verglichen, das auf folgendem Ansatz basiert:

$$r_s = 1 + \frac{c}{1 + \exp[-b(\vartheta - m)]} \quad (3)$$

**b, c, m** Parameter.

| Depth, [cm] | c      | b       | m       | SSE    | R      |
|-------------|--------|---------|---------|--------|--------|
| 15-20       | 1.3670 | -1.1296 | 4.3354  | 0.6302 | 0.9837 |
| 25-30       | 1.3099 | -0.7794 | 3.4025  | 0.6643 | 0.9728 |
| 35-40       | 1.1691 | -0.8338 | 3.4061  | 0.5908 | 0.9726 |
| 45-50       | 1.3186 | -0.8400 | 4.6610  | 0.3305 | 0.9747 |
| 55-60       | 1.3411 | -1.3446 | 4.8136  | 0.8027 | 0.9434 |
| 65-70       | 1.3718 | -1.2775 | 4.4849  | 0.7377 | 0.9543 |
| 75-80       | 1.3224 | -0.7719 | 4.0372  | 1.2134 | 0.9156 |
| 85-90       | 2.5387 | -0.2677 | -2.3534 | 0.1813 | 0.9714 |
| 95-100      | 8.0606 | -0.2288 | -9.6726 | 0.2576 | 0.9482 |

Tab.1: Parameter von Gleichung (3). R Korrelationskoeffizient, SSE Summe der Fehlerquadrate

### Wasserretention

Die mit der gravimetrischen Methode unter einwirkender Auflast (Tab.3) ermittelten Werte der Wasserzahl  $\vartheta$  lassen sich durch das modifizierte Modell von van GENUCHTEN (1980) mit  $\vartheta_r = 0$

$$\vartheta(h) = \frac{\vartheta_s}{[1 + (\alpha h)^n]^{1-1/n}} \quad (4)$$

hinlänglich beschreiben. Die dabei ermittelten Parameterwerte (Tab. 2) unterscheiden sich erheblich von denen, die bei Verwendung des volumetrischen Wassergehaltes erhalten werden.

| Tiefe, cm | $\vartheta_s$ | $\alpha, \text{cm}^{-1}$ | n     | Standardabw. | R      |
|-----------|---------------|--------------------------|-------|--------------|--------|
| 15-20     | 7.519         | 0.000053                 | 1.363 | 0.737        | 0.9604 |
| 25-30     | 7.271         | 0.000032                 | 1.554 | 0.586        | 0.9784 |
| 35-40     | 7.571         | 0.000071                 | 1.423 | 0.318        | 0.9790 |
| 45-50     | 7.121         | 0.000048                 | 1.427 | 0.345        | 0.9610 |
| 55-60     | 6.447         | 0.000030                 | 1.574 | 0.182        | 0.9740 |
| 65-70     | 6.059         | 0.000025                 | 1.392 | 0.600        | 0.9474 |
| 75-80     | 6.557         | 0.000058                 | 1.402 | 0.612        | 0.9500 |
| 85-90     | 10.733        | 0.000347                 | 1.294 | 0.936        | 0.9546 |

|        |        |          |       |       |        |
|--------|--------|----------|-------|-------|--------|
| 95-100 | 14.083 | 0.000992 | 1.315 | 0,953 | 0.9693 |
|--------|--------|----------|-------|-------|--------|

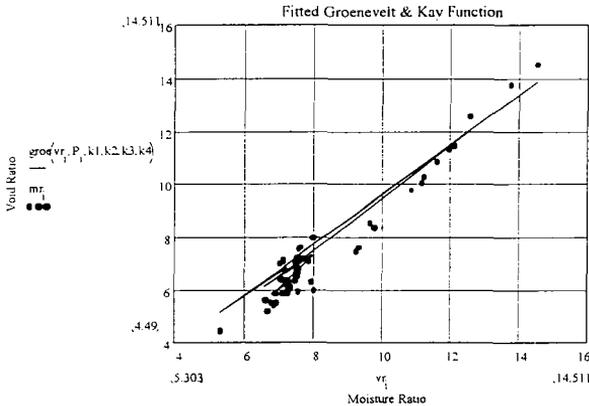
Tab. 2; Ermittelte Parameterwerte von Gleichung (4)

**Schrumpfcharakteristik**

GROENEVELT und KAY (1981) haben eine Theorie vorgelegt, die in vereinfachter Form bereits früher (GEBISSA, BOHNE 1996) zur Beschreibung der Schrumpfung von gekneteten Probekörpern aus Ton verwendet wurde.

$$\vartheta(e, P) = \frac{k_2 (eP - k_1)}{k_2 P + \ln(k_3 e + k_4)} \quad (5)$$

Die Parameter  $k_1$  bis  $k_4$  wurden zunächst an die Meßwerte ( $\vartheta, e$ ) der Proben, die aus einer ausgewählten Tiefe stammen, angepaßt. Jede Parameterkombination gilt somit für eine konstante Auflast. Anschließend wurden die Proben aller Tiefen, die sich bezüglich ihres Zersetzungsgrades und anderer Merkmale deutlich unterschieden, zusammengefaßt (Fig. 1). Die erhaltenen Parameterwerte zeigt Tab.3.

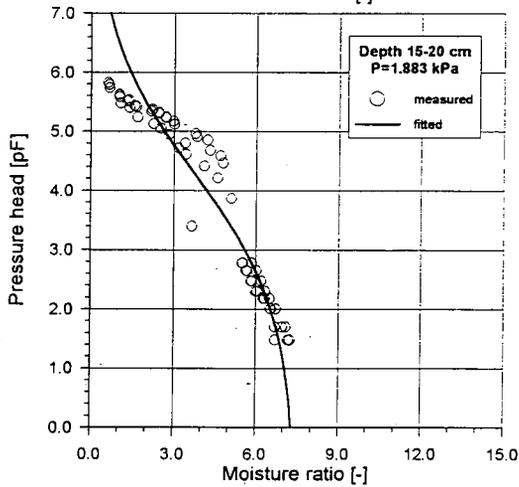
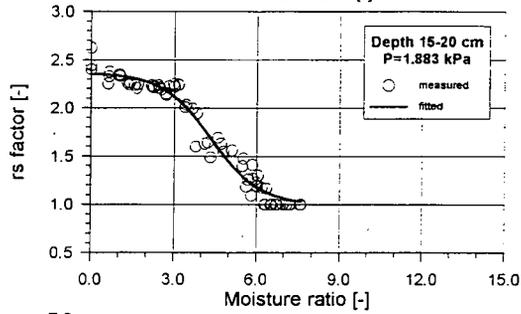
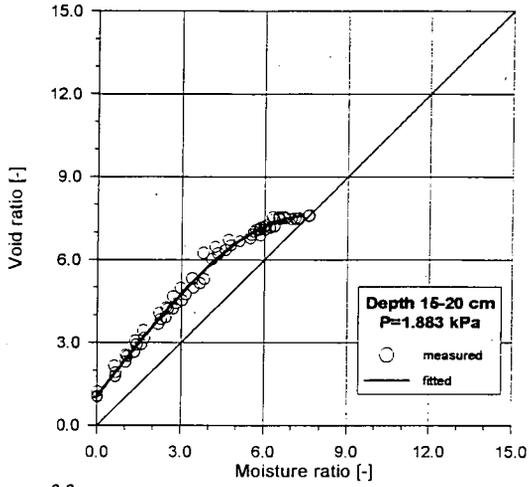


| Tiefe, cm | $k_1$     | $k_2$    | $k_3$     | $k_4$     | SD    | R      |
|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-------|--------|
| 15-20     | 2.005354  | 4.190564 | -2.055920 | 16.080740 | 0.334 | 0.9932 |
| 25-30     | 3.058143  | 0.136014 | -0.057760 | 1.450480  | 0.416 | 0.9903 |
| 35-40     | 5.008840  | 0.225106 | -0.106330 | 1.733114  | 0.359 | 0.9927 |
| 45-50     | 3.464688  | 0.007315 | -0.005710 | 1.043799  | 0.143 | 0.9921 |
| 55-60     | 4.298814  | 1.198575 | -0.749910 | 5.919928  | 0.855 | 0.9975 |
| 65-70     | 4.686495  | 0.764408 | -0.833310 | 6.578297  | 0.192 | 0.9954 |
| 75-80     | 4.022802  | 0.450591 | -0.291250 | 3.176848  | 0.325 | 0.9883 |
| 85-90     | 12.903090 | 0.002287 | -0.000650 | 1.004622  | 0.337 | 0.9953 |
| 95-100    | 27.445030 | 0.001871 | -0.000400 | 1.001476  | 0.432 | 0.9949 |
| 15-100    | -2.28165  | 5.01817  | 1.12164   | 22.0596   | 0.729 | -      |

Tab. 3: Parameterwerte von Gl. (5); SD Standardabweichung

**Schlußfolgerungen**

Die durchgeführten Untersuchungen belegen, daß der an Tonböden erprobte Geometriefaktor ein geeigneter Parameter zur Beschreibung der Schrumpfgeometrie von Torfen ist. Die erzielten Geometriefaktoren, die bei Aufrechterhaltung der natürlichen Auflasten ermittelt wurden, unterscheiden sich von denen der Tone. Durch die Anwendung der modifizierten Gleichung nach GROENEVELT und KAY wird erreicht, daß Wassergehalt und Geometrie auch für Werte der Auflast berechnet werden können, die hier nicht experimentell geprüft wurden.



## Modifizierung mineralischer Abdichtungen durch gezielte Austrocknung und Verfüllung der entstehenden Schrumpfrisse

von

PINGPANK,H.; BAUMGARTL,T.; HORN,R.

### 1 Einleitung und Fragestellung

Der Stand der Technik im Deponiebau ergibt sich zur Zeit aus den Anforderungen, die durch die „Dritte allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz“ (TA Siedlungsabfall, TASi) gestellt werden (Gassner, 1993). Unsichere Haltbarkeitsprognosen für Kunststoffdichtungsbahnen (Collins u. Münnich, 1993) verlangen nach Abdichtungssystemen, die über geologische Zeiträume hinweg Beständigkeit versprechen. Jedoch muß festgestellt werden, daß die grundsätzlich sehr vielversprechenden mineralischen Abdichtungen bei derzeitiger Einbautechnik bereits nach verhältnismäßig kurzer Zeit versagen können, wenn es aufgrund von Wasserumverteilungen zur Bildung von Schrumpfrissen kommt (Holzlöhner 1989; Gottheil u. Brauns, 1994). Im Vordergrund der Diskussion um Alternativen steht meist der Versuch, Wasserumverteilungen durch verschiedene Strategien zu minimieren. Betrachtet man die Umverteilungen jedoch als unvermeidlich, so stellt sich die Frage, ob eine gezielte Austrocknung mit einer anschließenden Verfüllung der Schrumpfrisse geeignet ist, um eine Dichtungsschicht zu erzeugen, die gleichzeitig sowohl „dicht“ (geringe Wasserleitfähigkeit) als auch wenig schrumpfungsanfällig ist. Hierbei muß ein geeignetes Füllmaterial gefunden werden, sowie die Frage nach der Schrumpfungsanfälligkeit der erzeugten Dichtungsschicht Beantwortung finden.

### 2 Material und Methoden

Zur Bestimmung des Einflusses von Trocknungs- und Verfüllungsvorgängen auf Lagerungsdichte und Luftleitfähigkeit wurden Stechzylinderproben eines gemäß TASi im Endeinbauzustand befindlichen Geschiebemergels/-lehmes untersucht. Direkt nach der Entnahme, sowie nach Trocknung bei 70 °C und nach Abschluß der Verfüllung wurden die Luftleitfähigkeiten bestimmt, sowie die Lagerungsdichten erfaßt. Unterschiedliche Fülldispersionen wurden auf ihre Eignung untersucht, indem identische Hohlräume in einem künstlichen Medium verfüllt wurden. Die rheologischen Eigenschaften der Dispersionen wurden mittels eines Controlled-Rate-Rheometers bestimmt. Die Übertragbarkeit der an Stechzylindern erzielten Ergebnisse auf größere Volumina wurde anhand von Trocknungsversuchen an Bodenmonolithen ( $L \cdot B \cdot H = 60 \cdot 40 \cdot 30 \text{ cm}$ ) untersucht. Das Füllergebnis wurde hier sowohl gravimetrisch als auch optisch bewertet. Dazu wurden die verfüllten Monolithen mechanisch aufgebrochen.

---

\* Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde,  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,  
Olshausenstraße 40, 24118 Kiel

### 3 Ergebnisse

#### - Ausgangszustand

Ähnlich der verschiedenen Verdichtungsäste einer Drucksetzungskurve lassen sich bei der Gegenüberstellung von Porenziffer und Matrixpotential ein Normalschrumpfungszustand und ein Restschrumpfungszustand unterscheiden. Zu Austrocknungsbeginn (Abb.1) befindet sich der einbaubedingt stark homogenisierte Geschiebemergel im Normalschrumpfungsbereich und ist somit stark schrumpfungsanfällig. Schon geringe Matrixpotentialänderungen können zur Reißbildung führen.

#### - Zustand nach Austrocknung

Bereits etwa dreißig Minuten nach Beginn der Austrocknung setzte eine Reißbildung ein. Vereinzelt auftretende, schmale Risse nahmen mit fortschreitender Trocknungsdauer in Länge und Breite zu und vereinigten sich zu einem Netzwerk. Die Risse trafen stets unter nahezu rechten Winkeln aufeinander. Oberflächlich war die Reißbildung bei den gegebenen Randbedingungen nach etwa zwölf Stunden abgeschlossen (Abb.2), eine weitere Rißausbreitung erfolgte nur noch in die Tiefe. Maximale Rißbreiten von 7 mm wurden ermittelt.

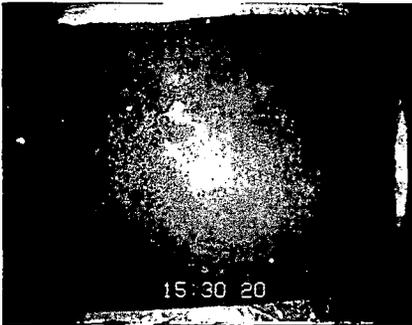
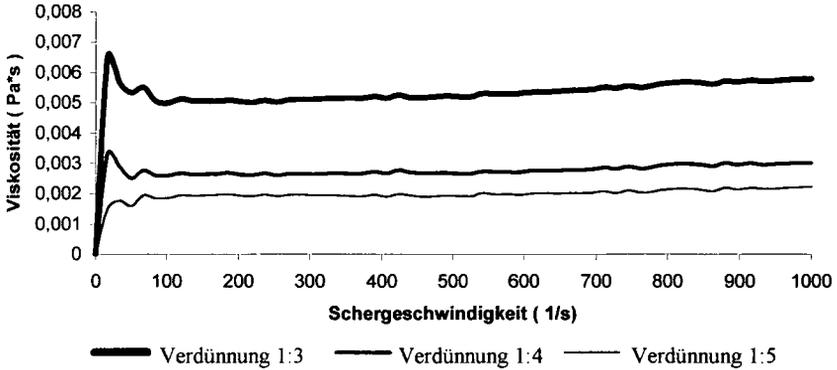


Abb.1: Aufnahme einer Monolithenoberfläche zu Trocknungsbeginn

Abb.2: Aufnahme einer Monolithenoberfläche zu Trocknungsende

#### - Anforderungen an die Fülldispersion

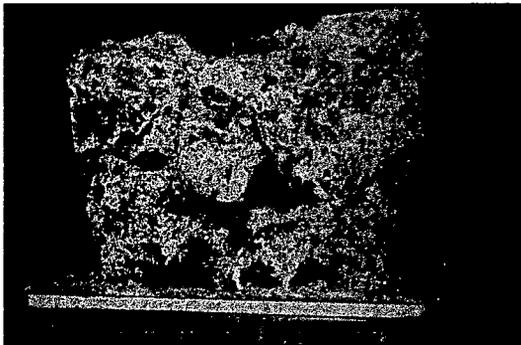
Die fünfzehn untersuchten Fülldispersionen unterscheiden sich deutlich bezüglich ihrer rheologischen Eigenschaften. Am besten geeignet erscheinen natronwasserglasvergütete Kaolindispersionen, die aufgrund ihres Fließverhaltens als „newtonische Flüssigkeiten“ eingeordnet werden können (Abb.3). Alle übrigen Varianten (Kaolindispersionen ohne Zusatzstoff bzw. mit Zement) lassen sich hingegen als „plastische Fluide“ (strukturviskose Flüssigkeiten mit Fließgrenze) einordnen. Als fester Bestandteil der Dispersion ist ein möglichst reiner Kaolin positiv zu bewerten, da die Quellungs- und Schrumpfungseignung von Kaolinmineralen gering ist.



**Abb. 3:** Viskositätskurven *natronwasserglasvergüteter Kaolindispersionen* verschiedener Verdünnungsstufen ( 1:3, 1:4, 1:5 )

### - Auffüllungserfolg

Die Verfüllung mittels wasserglasvergüteter Kaolin-Dispersion erwies sich als einfaches Verfahren. Ein Überstau der Bodenmonolithen mit anschließender, oberflächlicher Verteilung des Füllmaterials mittels eines Gummi-Wischers reichte bereits aus, um eine gute Verteilung der Dispersion im Hohlräumssystem zu gewährleisten. Dabei erfolgte die Ausbreitung sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung. Auch kleinere Hohlräume wurden erfaßt. Insgesamt war die Verfüllung des Hohlräumssystems als sehr vollständig zu beurteilen (Abb.4).



**Abb.4:** Ansicht einer Bruchfläche eines verfüllten Monolithen

Die Füllversuche an Stechzylinderproben belegen, daß hier die Lagerungsdichten von im Mittel  $1,78 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  bei Entnahme durch Verfüllung auf im Mittel  $1,88 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$  erhöht werden konnten (Abb.5). Die Lagerungsdichte der geschrumpften Geschiebemergelkörper vor der Verfüllung betrug durchschnittlich rund  $2,0 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Diese Lagerungsdichte kann für die entstehenden Aggregate nach Trocknung angenommen werden.

Bezüglich der Leitungseigenschaften ist die Lagerungsdichte keine verlässliche Kenngröße, da sie lediglich darüber Auskunft gibt, wieviel Masse sich in einem definierten Volumen befindet, jedoch keinerlei Aussage über die Verteilung der Masse macht. Die Bestimmung von Parametern zur Beschreibung der Leitungseigenschaften erscheint daher sinnvoller. Für die Stechzylinderproben hat sich gezeigt, daß die ursprünglich „sehr geringen“ Luftleitfähigkeiten (nach *Kmoch u. Hamus*, 1965) nach Trocknung als „sehr hoch“ eingestuft werden müssen (Abb.5). Eine Verfüllung mittels einer Kaolin-Dispersion konnte die Luftleitfähigkeiten in den Bereich von „sehr gering“ bis „gering“ luftdurchlässig zurückführen.

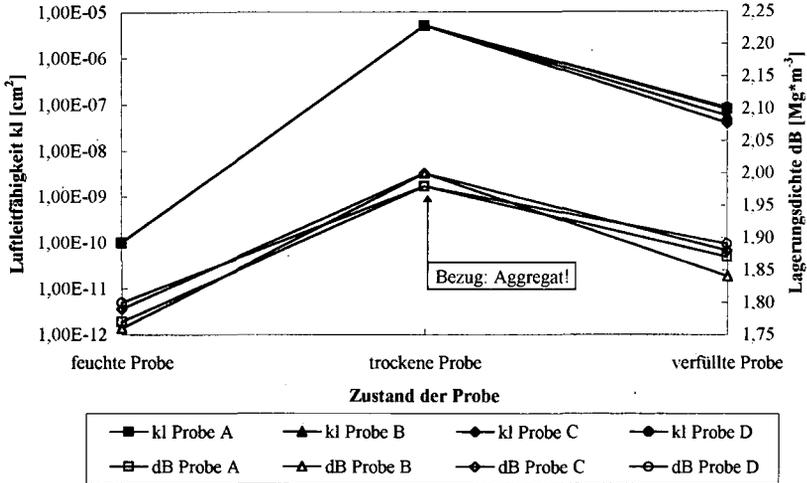


Abb.5: Prinzipdarstellung der Änderung von Luftleitfähigkeit kl und Lagerungsdichte dB durch Trocknung und anschließende Verfüllung der Hohlräume

#### 4 Schlußfolgerungen

Da es nicht möglich erscheint Austrocknungs- und Wasserumlagerungsprozesse völlig auszuschalten, sollte versucht werden, das Dichtungsmaterial in einen Zustand zu versetzen, der sich durch Unempfindlichkeit gegenüber diesen Einflüssen auszeichnet. Dies kann durch eine Überführung in den Restschrumpfungsbereich durch gezielte Trocknung erreicht werden. Entstehende Risse können mit Fülldispersionen gut verschlossen werden, wenn newtonische Fließeigenschaften vorliegen. Der Einfluß nachfolgender Quellungs- und Schrumpfungsergebnisse ist zu untersuchen.

#### Literatur

- Collins, H.-J. u. K. Münnich, 1993: Temperaturen in Siedlungsabfalldeponien und deren Auswirkungen auf die Basisabdichtung. - Müll und Abfall, 4 ( 25 ), 275-282.
- Gassner, E., 1993: TA Siedlungsabfall - Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz, 1. Auflage; Rehm, München.
- Gottheil, K.-M. u. J. Brauns, 1994: Das Austrocknungsverhalten von mineralischen Abdichtungsschichten unter Kunststoffdichtungsbahnen bei erhöhten Temperaturen - Veröff. d. LGA-Grundbauinst. Nürnberg, Heft 72, 297-306.
- Holzlhöner, U., 1989: Moisture Behaviour of Soil Liners and Subsoil Landfills. - Sardinia '89, Second International Landfill Symposium.

## Gegenüberstellung von physikalischen und chemischen Eigenschaften des Bioabfalls und der Bodenstruktur von landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Stadtböden im Bereich Haus- und Kleingartenanlagen in Berlin

von

RAKEI, A.K.; STEINER, B.

### Einleitung und Zielsetzung:

Im Rahmen dieses Beitrages steht die Gegenüberstellung der Boden- und Bioabfallanalysen, mit dem Ziel der Vermeidung einer Grundwasserbelastung mit Nährstoffen im Vordergrund. Die Belastung des Grundwassers durch Nährstoffauswaschung aus dem Wurzelraum, unter Berücksichtigung bei strukturschwachen sandigen Stadtböden, kann nur vermieden werden, wenn die Bodenstruktureigenschaften und die zeitliche Anwendung der Bioabfälle erfaßt und berücksichtigt werden. Eine nachhaltige Verbesserung der wirksamen Bodenqualität aus ökologischer Hinsicht im Bereich der podsolierten Berliner Stadtböden, steht in Mittelpunkt dieses Beitrages.

Die Gefährdung von Böden und Grundwasser durch Schadstoffe (PAK's, Schwermetalle u.a.) ist schon lange bekannt (Schönhard 1990, Sen. Stadt Um. 1994). Darüber hinaus zeigen Untersuchungen der letzten Jahre, daß unter bestimmten Voraussetzungen auch Pflanzennährstoffe ein Gefahrenpotential für Böden und Grundwasser besitzen. Das Mobile Umweltlabor hat in diesem Zusammenhang 1996-97 in Großraum Berlin Boden- und Wasseruntersuchungen vorgenommen, die einen Beitrag zur Einschätzung dieser Gefährdung leisten können.

### Standortbeschreibung:

Berlin liegt zwischen dem Urstromtal und den Hochflächen Teltow und Barnim, mit durchschnittlichen Niederschläge von 600 mm N/Jahr, wobei davon bis zur Hälfte während des Sommers fallen (Rakei, A.K. 1991). Die meisten untersuchten Standorte sind podsolierte Braunerde-, Parabraunerde- oder Aufschüttungsböden; vereinzelt kommen verschüttete Seen vor.

In Haus- und Kleingärten kommt es, seit dem Verbot der Gartenabfallverbrennung (1993), zur Ansammlung, Verwertung und Entsorgung der entsprechenden Bioabfälle. Dazu kommen Bodenzusatzstoffe, Substrate (Einheitserde und Muttererde), org. Dünger und Bioabfall (Gemisch aus Garten- und Küchabfälle, bis zu 40 % des privaten Gesamtabfallaufkommens), die unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften (wie z.B. Gesamtsalzgehalte, Nährstoff- und Schadstoffgehalte, Bodenreaktion, Rohdichte und Wassergehalte) aufweisen.

### Methodik und Verfahren zur Bodenanalyse und Bioabfallanalyse:

1) pH-Bestimmung, (potentiometrisch nach LUFA, via  $\text{CaCl}_2$ -Extraktion); 2) Stickstoff-Bestimmung als  $\text{NO}_3\text{-N}$  via  $\text{CaCl}_2$ -Extraktion, photometrisch nach Hach; 3) P-Bestimmung als  $\text{P}_2\text{O}_5$ , via DL-Extraktion, photometrisch nach LUFA; 4) K-Bestimmung als  $\text{K}_2\text{O}$ , via DL-Extraktion, photometrisch nach Hach; 5) Ca-Bestimmung als  $\text{Ca}^{2+}$  und Mg-Bestimmung als  $\text{Mg}^{2+}$ , komplexometrisch nach DIN 38409-H6, via KCl-Extraktion nach LUFA; 6) Leitfähigkeit/Salzgehalt, via  $\text{H}_2\text{O}$ -Extraktion; 7) Humusbestimmung nach Verbrennung/Veraschung/Gewichtverluste; 8) Wassergehalt- und Rohdichte-Bestimmung nach Trocknung und Gewichtverluste

\* Rakei; Umweltberater: Mobiles Umweltlabor Steglitz; Hertelstr. 10, 12161 Berlin

\*\* Steiner; Projektleiter: STATTwerke e.V., Mehringdamm 50, 10961 Berlin

**Ergebnisse:**

Abbildung 1 zeigt die Beziehung zwischen dem Wasser- und Humusgehalt in Abhängigkeit zur Rohdichte in Gartenböden (Bodengruppe 2 + 4). Daraus ist zu erkennen, daß die Rohdichte eine Lockerung der Oberböden von 1,5 bis zu 0,8 g/cm<sup>3</sup> bewirkt, die durch die Anwendung von mineralischem Dünger, trotz der gering nutzbaren Feldkapazitäten, bei schwacher Bindigkeit der meisten untersuchten Standorte mit geringen bis mittleren Speicherleistungen für pflanzenverfügbares Bodenwasser (Rakei, A.K. 1991). entsprechend der Bodengruppen 2 und 4 (LUFA-Methodenbuch 1991), ein Humusgehalt von über 5 % aufweist.

Abbildung 2 zeigt die Häufigkeitsverteilung des pH-Wertes im Garten-Oberboden in Abhängigkeit zu den Bodengruppen 2 und 4. Dabei ist zu erkennen, daß sich ca. 70% der Werte in einem optimalen Bereich befinden. Nach langjähriger intensiver Bewirtschaftung, hat sich ein humoser sandiger Oberboden mit geringer Bindigkeit entwickelt. Laut Angaben der Garten-Bewirtschafter (zur Zeit ca. 90 000 Kleingartenparzellen mit einer durchschnittlichen Größe von 550 m<sup>2</sup>; (Berliner Gartenfreund 1996), kommt es bei einem Düngeraufwand von ca. 40 -100 kg/Parzelle/Jahr. Das ergibt eine Gesamtmenge von ca. 3600 - 9000 t /Jahr. Dazu kommt der Düngeraufwand von privaten Hausgärten, über deren Flächengröße z. Zt. keine Angaben zur Verfügung stehen.

Den Versorgungszustand der Gartenböden mit Kalium und Magnesium zeigen die Abbildungen 3 und 4. Bei Magnesium befinden sich, wie auch die pH-Werte es bestätigen, ebenfalls ca. 70% der Werte im optimalen Bereich. Den Kaliumgehalt kann man als Funktion der Zeit sehen, da diese kontinuierlich von April - August (Untersuchungsjahr 1996) absinkt. Im Gegensatz zum Phosphorverbrauch, zeigt der Kaliumverbrauch während der Sommermonate an, daß diese Standorte eine höhere Kaliumausnutzung bzw. Kaliumverlagerung aufweisen.

**Tab.1: BEDARFSGRUPPEN** für Obst- und Gemüsesorten, kompostierte Garten- und Küchenabfälle und deren kompostierbare Anteile (Gewicht in Prozent) und mittlerer berechneter NÄHRSTOFFBEDARF g/m<sup>2</sup>/Jahr in Abhängigkeit von Bodenart und Nährstoffverbrauch

|   |                               |                  |     |
|---|-------------------------------|------------------|-----|
| <b>BEDARFSGRUPPEN/NÄHRSTOFFVERBRAUCH: Obst- und Gemüsebeet</b>  |                               |                  |     |
| <b>Starkverzehrer 1:</b> Kürbis, Spätkohl, Rosenkohl, Sellerie, bei Doppelnutzung z.B. Obstwiese  |                               |                  |     |
| <b>Mittelverzehrer 2:</b> Gurken, Früh-Grünkohl, Porree, Rettich, Rhabarber, Spinat, Schnittlauch, Tomaten  |                               |                  |     |
| <b>Mäßigverzehrer 3:</b> Kernobst, Steinobst, Beerenobst, Broccoli, Möhren, Petersilie, Endivien, Eisssalat, Buschbohnen, Gewürze, Rote Rüben, Spargel, Stangenbohnen, Kartoffeln, Zwiebeln, Wein |                               |                  |     |
| <b>Schwachverzehrer 4:</b> Kopfsalat, Feldsalat, Erbsen, Radieschen   |                               |                  |     |
| Kompostierbare Garten- und Küchenabfälle und kompostierbare Anteile (Gewicht in Prozent)  |                               |                  |     |
| Ananas (frisch), Zitronenschale (ausgepreßt), Porree  | 40 - 50 %                     |                  |     |
| Rettich, Kopfsalat, Kohlrabi, Blumenkohl, Orange, Grapfruit, Banane (Schale)  | 30 - 40 %                     |                  |     |
| Apfel, Birne, Chicoree, Paprika, Salatgurke, Rosenkohl, Sellerie  | 20 - 30 %                     |                  |     |
| Kirsche, Kiwi, Pfirsich, Pflaume, Kartoffel, Möhre, Spinat, Spargel   | 10 - 20 %                     |                  |     |
| Zwiebel, Tomate, Eisbergsalat, Erdbeere   | < 10 %                        |                  |     |
| NÄHRSTOFFBEDARF g/m <sup>2</sup> /Jahr in Abhängigkeit von Bodenart und Nährstoffverbrauch  |                               |                  |     |
| Bodenart: S und uS (2), Bedarfsgruppe: Mittel- und Mäßigverzehrer 2 und 3   |                               |                  |     |
| NO <sub>3</sub> -N  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | MgO |
| 18,2  | 8,6                           | 12,6             | 3,1 |
| Bodenart: IS und L (4), Bedarfsgruppe: Mittel- und Mäßigverzehrer 2 und 3   |                               |                  |     |
| NO <sub>3</sub> -N  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | MgO |
| 19,0  | 9,2                           | 16,6             | 4,6 |

Die Hauptaufgabe von Bioabfalleinsätze auf strukturschwache Standorte ist, nachhaltig die Bodenfruchtbarkeit zu verbessern. Sie wirken auf Bodenstruktur sowohl als Nährstofflieferant für die Pflanzen und Mikrofauna/Flora als auch für die Qualität des Bodens hinsichtlich physikalischen Eigenschaften wie Wasserspeicherung und Durchlässigkeit. Letzteres zur Durchlüftung der Mikrofauna/Flora. Die Bioabfälle mit Salzgehalte um 2000 mg/kg gegenüber den Oberböden mit 500 mg/kg (Abb. 5), stellen in diesem Zusammenhang ein Problem für schwach-bindige Standorte und ebenfalls für das Grundwasser dar. Daher sollte deren Einsatzmengen kontrolliert werden. Langfristig werden nur 1-2 kg/m<sup>2</sup>/Jahr zu einer Verbesserung der physikalischen und chemischen Bodenparameter verwendet (AID Nr. 1102, 1992), die zu einer Erhöhung des Humusgehaltes der Böden führen, ohne eine Veränderung der Bodenreaktion, da diese vom individuellen Kalkgehalt im Kompost abhängt (Ehrig 1992). Eine nachhaltige Verbesserung der wirksamen Bodenqualität im Bereich der podsolierten Berliner Stadtböden bei geringe Bindigkeit, kann jedoch nur durch die gleichzeitige Erhöhung des Tonmineralbestandes erreicht werden (Block, J. 1997). Weiterhin durch den Einsatz von Bioabfälle, da hierdurch zwei Funktionen, Nährstoff-Lieferant und Strukturverbesserungsmittel, genutzt werden.

Bei einer Gegenüberstellung des Versorgungszustandes der Gartenböden mit Makronährstoffen und den frei verfügbaren Makronährstoffen in Garten-Bioabfällen in den städtischen Ballungsräumen und anhand des berechneten mittleren Nährstoffbedarfs für Obst- und Gemüsesorten in g/m<sup>2</sup>/Jahr in Verbindung zur Nährstoffbedarfgruppe (Tab. 1), empfiehlt sich eine Minimierung der Nährstoffzufuhr in den Verhältnissen 5:5:10:5. (N-P-K-Mg). Die Bioabfälle enthalten ausreichende Mengen an Makronährstoffen, insbesondere Kalium und Magnesium, um die Vegetation mit Makronährstoffen zu versorgen (Abb. 5 und 6). Hingegen kann die Calciumversorgung nicht vollständig im Oberboden ergänzt werden; dies bedarf einer Zugabe mit calciumhaltigem Kalkmergel. Nach Angaben von Beisecker et. al. (1997) sollte hierzu erwähnt werden, daß die Schadstoffgehalte, insbesondere die organischen Schadstoffe der Bioabfälle aus dem Haus- und Kleingarten (ausgenommen Klärschlamm-Abkläv), überwacht werden sollten. Deshalb sind exakte chemische Analysen der Nährstoff- und Schadstoffgehalte vor der Anwendung unverzichtbar.

#### **Schlußfolgerung:**

- Die Stadtböden, die in Berlin als Gartenböden genutzt werden, sind nach bisheriger Auswertung durch langjährige intensive Pflege ausreichend mit Makro-Nährstoffe (N-P-K-Mg) versorgt. Der Einsatz von mineralischen Düngern sollte damit auf ein Minimum reduziert werden. Die mittlere berechnete Nährstoffkombination liegt hierfür bei 5:5:10:5 (N-P-K-Mg).
- Die organischen Bioabfälle aus dem Garten sind als N-P-K-Mg-Dünger geeignet und sollten die mineralischen Dünger, insbesondere K- und Mg-Dünger, ersetzen.
- Darüber hinaus sollte durch Einsatz von Mg-haltigen Kalk-Mergel-Dünger sich gleichzeitig die Calciumversorgung und die Bodenstruktureigenschaften, insbesondere die Wasserspeicherkapazität, verbessern.

#### **Fazit:**

- Wiederherstellung des natürlichen Nährstoffkreislaufs. Verzicht von Einsatz mineralischen Düngers und Bodenverbesserungsstoffen fremder Herkunft im städtischen Bereich, in erster Linie in Haus- und Kleingärten.
- Wiederverwendung von hauseigenen Bioabfällen. Die ökologisch, ökonomische Folge ist, ein Schritt näher zur naturnahen Bodenbewirtschaftung im Stadtbereich zu kommen und die Produktion vom biologischen Lebensmittelanbau zu fördern.

#### **Literatur:**

- Beisecker et. al. (1997): Mitteilung- DBG-1997 ; Band 83, 267-270  
Berliner Gartenfreund (1996): Verlag W. Wächter GmbH, Berlin  
Ehrig, Ch. (1992): Eignung von Laubkompost als Mittel zur Bodenverbesserung auf landwirtschaftlichen Flächen, TU-Berlin, Bodenökologie und Bodengese, Band 5: Berlin 1992  
LAGA-Abfall (1995): Grenzwerte für die Beurteilung der Nähr- und Schadstoffe im Boden und im Kompost, Merkblatt 10: AID; Nr. 1102, 1992  
LUFA-Methodenbuch (1991): Die Untersuchung von Böden ,Band 1, VDLUFA-Verlag-Darmstadt  
Rakei, A.K. (1991): Wasserhaushalt eines Alt- und Jungkieferbestandes auf Rostbraunerde im Grunewald, TU-Berlin, Bodenökologie und Bodengese, Band 4: Berlin 1991  
Schönhard (1990): Gesunde Pflanze, Z. Pflanzenschutzamt, Berlin  
Sen. Stadt Um. Berlin (1994, 1996): Umwelt- Naturschutz für Berliner Gewässer, Heft 14

Wassergehalt (%) und Humusgehalt (%) in Abhängigkeit zur Lagerungsdichte im Gartenböden (Bodengruppe 2 + 4)

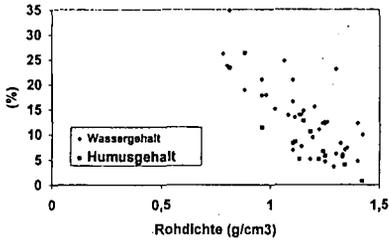


Abb. 1

Häufigkeitsverteilung des pH-Wertes im Garten-Oberboden. Im Bereich Haus- und Kleingärten in Abhängigkeit zu der Bodengruppe (2 + 4) nach langjähriger intensiver Bewirtschaftung

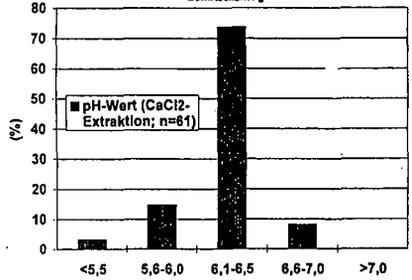


Abb. 2

Kaliumverbrauch während des Sommermonats im Vergleich zum Normal- und Mangelbereich in Gartenoberböden Berlins

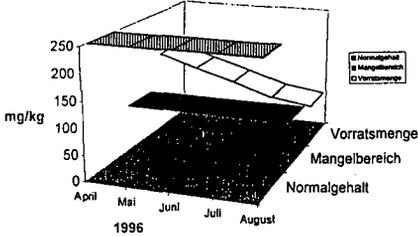


Abb. 3

Häufigkeitsverteilung des Versorgungszustandes der Gartenböden mit Magnesium (MgO) im Bereich Haus- und Kleingärten Berlin

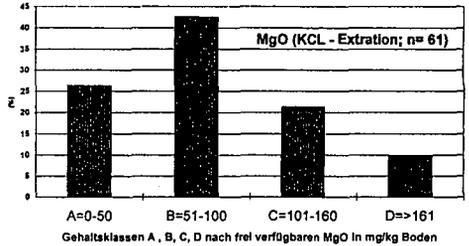


Abb. 4

Salzgehalt (ms/kg) und Leitfähigkeit (µS/cm) verschiedener Ausgangssubstanzen in Haus- und Kleingärten

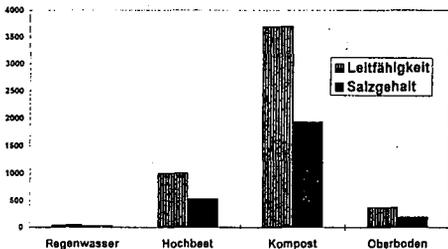


Abb. 5

Gegenüberstellung des Versorgungszustandes der Gartenböden mit Makronährstoffen und den frei verfügbaren Makronährstoffen in Garten-Bioabfälle in den städtischen Ballungsräumen

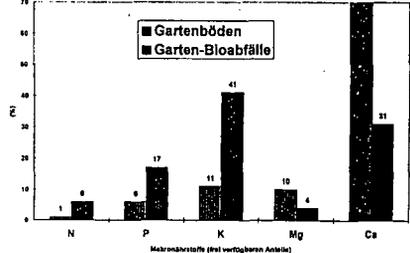


Abb. 6

**Berechnung der Wasserleitfähigkeit für den gesättigten und ungesättigten Bereich**

von

**RENGER,M.; STOFFREGEN,H.; PLAGGE,R.; ROTH,CH.; KLOCKE,J.;  
FACKLAM,M.; WESSOLEK,G.I.**

Am 40 Bodenhorizonten wurden Wasserleitfähigkeitswerte für den gesättigten (Kf) und ungesättigten (Ku) Bereich sowie pF-Kurven bestimmt. Anhand dieses Datenmaterials wurde ein autoregressives Verfahren zur Schätzung der Wasserleitfähigkeitswerte entwickelt.

1. Meßmethoden:

Ku-Werte: Augenblicksprofilmethode

Messung der Wassergehalte und der Wasserspannung als Funktion der Zeit und Tiefe (d.h. Ermittlung von Augenblicksprofilen beider Größen) an Stechzylinderproben (240 cm<sup>3</sup>). Messungen der Wassergehalte und Wasserspannungen erfolgte mit TDR-Sonden und Druckaufnehmertensiometern (Plagge 1991).

Für den nahegesättigten Bereich wurde auch die Stationäre Profil-Verdunstungsmethode eingesetzt (Plagge 1993). Die Ku-Messungen erfolgten für den Wasserspannungsbereich von 30 - 600 hPa.

Kf-Werte: Haubenpermeametermethode nach Hartge (1966)

pF-Kurve: Druckplattenapparat

2. Boden

Die untersuchten Böden unterscheiden sich sehr stark in Textur und Lagerungsdichte und können, wie Tab 1 zeigt, in 4 Gruppen unterteilt werden.

Tab. 1: Übersicht über die untersuchten Böden

Böden:

| Bodenarten-<br>gruppen       | Bodentypen   | Körnung |       |       | Anzahl |
|------------------------------|--|---------|-------|-------|--------|
|                              |  | T %     | U %   | S %   |        |
| Sande                        | Rostbraunerde, Podsol                                | 1-3     | 1-4   | 93-97 | 6      |
| Lehme u.<br>schluffige Sande | Braunerde, Parabraunerde,<br>Pararendzina            | 1-16    | 14-36 | 52-85 | 7      |
| Schluffe (Löß)               | Schwarzerde, Parabraunerde,<br>Pseudogley, Kolluvium | 11-22   | 67-88 | 2-12  | 20     |
| Tone                         | Podsol-Pseudogley, Rendzina, Ferralsol               | 32-80   | 17-55 | 1-30  | 7      |

\* TU Berlin Inst. f. Ökologie, FG Bodenkunde, Salzufer 12, 10587 Berlin

\*\* Bauklimatik, TU Dresden, Cellischer Weg 17, 01062 Dresden

\*\*\* CSIRO Division of Soils, Davies Laboratory, Townsville, PMB Aitkenvale, QLD 4814, Australia

Tab. 2: Berechnungsschritte zur Ermittlung der Ku-Werte für  $\psi$  von 30, 60, 100, 300, 600 hPa und Kf-Werte am Beispiel der Schluffböden

| k-Werte               | Einflußparameter   |  | Regressionsgleichung  | Korrelationskoeffizient |
|-----------------------|--|--|---|-------------------------|
|                       | $x_1$  | $x_2$  |   |                         |
| ku 100 (cm/Tag)       | $\Delta\Theta^{**}$ (Vol %) zwischen pF 2,0-2,5  | -  | $\log ku 100 = 1,303 x_1 - 0,128 (x_2)^2 - 3,51$  | 0,84                    |
| ku 60 (cm/Tag)        | ku 100 (cm/Tag) (berechnet)  | $\Delta\Theta$ (Vol %) zwischen pF 1,8 u. 2,5          | $\log ku 60 = 1,302 \log x_1 + 0,191 (\log x_2)^2 + 0,494 x_2 - 0,038 (x_2)^2 - 0,807$                    | 0,82                    |
| ku 30 (cm/Tag)        | ku 60 (cm/Tag) (berechnet)   | $\Delta\Theta$ (Vol %) zwischen pF 1,5 u. 1,8 u. 2,5/2 | $\log ku 30 = 0,280 (\log x_1) - 0,285 ((\log x_1)^2 + 0,270 x_2 - 0,285 (x_2)^2 - 0,469$                 | 0,77                    |
| ku 100 (cm/Tag)       | ku 60 (cm/Tag) (berechnet)   | $\Delta\Theta$ (Vol %) zwischen pF 2,0 u. 2,5          | $\log ku 100 = 0,8935 (\log x_1) + 0,0513 x_2 - 0,491$  | 0,87                    |
| ku 300 (cm/Tag)       | ku 100 (cm/Tag) (berechnet)  | $\Delta\Theta$ (Vol %) zwischen pF 2,5 u. 3,0          | $\log ku 300 = -0,1460 \log x_1 - 0,2444 (\log x_1)^2 - 0,7698 x_2 + 0,1360 (x_2)^2 - 0,9020$             | 0,93                    |
| ku 600 (cm/Tag)       | ku 300 (cm/Tag) (berechnet)  | $\Delta\Theta$ (Vol %) zwischen pF 2,8 u. 4,2          | $\log ku 600 = 0,124 E-01 \log x_1 - 0,183 E-08 (\log x_1)^2 - 0,2267 x_2 + 7,74E-03 (x_2)^2 - 6,46 E-02$ | 0,77                    |
| Kf (Ap+MAp-Horizonte) | $\Delta\Theta$ (Vol %) zwischen GPV <sup>**</sup> u. pF1,5 (Porengrößen > 100 $\mu$ m) | -  | $kf = -1,059 x_1 + 1,164 (x_1)^2 + 0,555$   | 0,93                    |

\*)  $\Theta$  = Wassergehalt  
 \*\*) GPV = Gesamtporenvolumen

### 3. Berechnungsverfahren und Ergebnisse

In Abb. 1 sind die beiden Grundtypen der Beziehung zwischen Wasserleitfähigkeit und Wasserspannung dargestellt. Beim Typ 1 bleibt die Wasserleitfähigkeit mit zunehmender Wasserspannung bis zum Luftporeneintrittspunkt konstant (Die gesättigte Wasserleitfähigkeit Kf ist in Abb. 2 bei der Wasserspannung 1 hPa eingezeichnet). Oberhalb des Luftporeneintrittspunktes nehmen die K-Werte mit zunehmender Wasserspannung stark ab. Typ 1 ist vor allem bei sandigen Böden mit Einzelkorn- oder Kohärenzgefüge ausgeprägt.

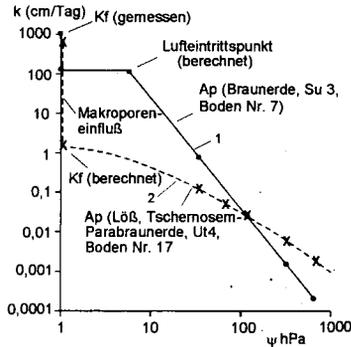


Abb. 1: Grundtypen der Beziehung Wasserleitfähigkeit (K)/Wasserspannung ( $\psi$ ).

Der Typ 2 ist typisch für Böden mit Makroporen. Hier fällt der K-Wert zwischen voller Wassersättigung (Wasserspannung = 0) und der Wasserspannung  $\psi$  von  $\approx 1-2$  hPa z.T. mm mehrere Zehnerpotenzen ab (s. Abb. 1). Die meisten Böden zeigen K- $\psi$ -Beziehungen, die zwischen den beiden in Abb. 1 dargestellten Grundtypen liegen.

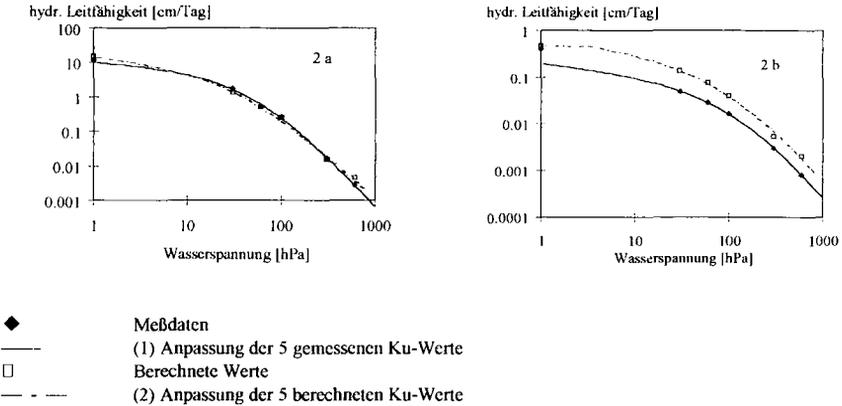
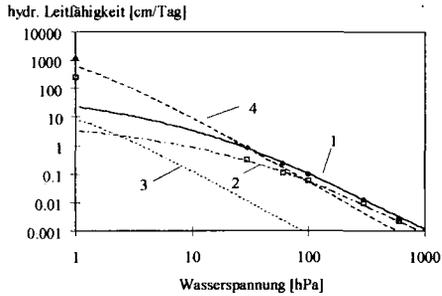


Abb. 2: Vergleich berechneter und gemessener Wasserleitfähigkeitawerte von zwei Schluffböden (**2a** = Boden Nr. 15: Ah, Ut4, Löß, Tsernosem, **2b** = Boden Nr. 31: M-Ap, Ut4, Löß, Kolluvium)

Bei der Ermittlung der K- $\psi$ -Funktion wurde zunächst mit Hilfe der multiple Regressionsanalyse, der Ku-Wert im Bereich 30, 60, 100, 300 und 600 hPa bestimmt, der sich mit der größten Genauigkeit anhand von pF-Kurvenkennwerten ermitteln läßt. Bei den Schluffböden war dies der Ku-Wert bei 100 hPa (s. Tab. 2). Er läßt sich aus der Wassergehaltsdifferenz zwischen pF 2,0 und 2,5 (Poren 30 - 10  $\mu$ m) mit einer relativ hohen Genauigkeit errechnen. Bei der Bestimmung der benachbarten Ku-Wert (z.B. 60 und 300 hPa) geht neben den Kennwerten der pF-Kurve, der bereits vorher berechnete Ku-Wert als Einflußparameter mit ein (s. Tab. 2). Durch dieses autoregressive Vorgehen wird eine hohe Schätzgenauigkeit erreicht. Aus Tab. 2 geht hervor, daß der Ku-Wert bei 100 hPa noch ein zweites Mal unter zusätzlicher Einbeziehung des berechneten Ku-Wertes bei 60 hPa berechnet wurde. Tab. 2 zeigt auch, daß die Kf-Werte bei den Schluffböden anhand der Poren  $>100$   $\mu$ m mit einer hohen Genauigkeit berechnet werden können. Ähnliche Ergebnisse liegen auch für die Sand- Lehm- und Tonböden vor.

Abb. 2 und 3 zeigen gemessene und berechnete K-Werte für eine gute (2a) mittlere (Abb. 3) und schlechte (2b) Übereinstimmung. Mit Hilfe der 5 im Bereich 30 - 600 hPa liegenden Ku-Werte wurde die K- $\psi$ -Funktion nach der Methode der kleinsten quadratischen Abweichungen ermittelt. Unter Heranziehung der berechneten Kf-Wertes (der nicht bei der Berechnung der K- $\psi$ -Funktion berücksichtigt wurde), kann auch eine Aussage über den K- $\psi$ -Verlauf im nahegesättigten Bereich getroffen werden.



- ◆ Meßdaten
- (1) Anpassung der 5 gemessenen  $K_u$ -Werte
- ||| Berechnete Werte
- - - (2) Anpassung der 5 berechneten  $K_u$ -Werte
- · · (3) Berechnete Funktion nach MvG anhand gemessener pF-Daten und des gemessenen  $K_f$ -Wertes
- · - (4) Berechnete Funktion nach MvG anhand gemessener pF-Daten und des berechneten  $K_u$ -Wertes bei 100 hPa

Abb 3: Vergleich verschiedener Berechnungsmethoden zur Ermittlung von  $K$ - $\psi$ -Funktionen am Beispiel eines Schluffbodens (M Ap, Ut3, Löß, Boden Nr. 24)

Die in Abb. 4 ebenfalls dargestellten  $K$ - $\psi$ -Funktionen nach van Genuchten-Mualem (MvG) zeigen, daß eine sehr schlecht Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten  $K$ -Werten auftritt, wenn man von gemessenen pF-Werten und gemessenen  $K_f$ -Werten ausgeht. Die Genauigkeit wird wesentlich erhöht, wenn man bei der Berechnung einen  $K_u$ -Wert (z.B. für 100 hPa) nach den hier beschriebenen Verfahren berücksichtigt.

#### 4. Schlußfolgerungen

Mit dem vorgestellten Verfahren wird bei der Schätzung der  $K$ -Werte eine höhere Genauigkeit erreicht als mit anderen Verfahren. Die Gründe hierfür sind:

- das einheitliche und zuverlässige Datenmaterial (insbesondere die mit der Augenblicksprofilmethode ermittelten  $K_u$ -Werte sind mit wenig Fehlern behaftet),
- das angewandte autoregressive Berechnungsverfahren,
- die Aufteilung der Böden in 4 Gruppen, dadurch konnten Einflüsse des Gefüges indirekt berücksichtigt werden.

#### Literatur

PLAGGE, R., 1991: Bestimmung der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit im Boden. Bodenökologie und Bodengese, Heft Nr. 3, 152 PS, Technische Universität Berlin

HARTGE, K. H., 1966: Ein Haubenpermeameter zum schnellen Durchmessen zahlreicher Stechzylinderproben. Z. f. Kulturtechnik und Flurbereinigung 7, S. 155-163

PLAGGE, R., H. BOHL, CH. ROTH, M. RENGER, 1993: Bestimmung der ungesättigten Leitfähigkeit nahe Sättigung mit der stationären Profil-Verdunstungsmethode. Mitteilg. Dtsch. Bodenkundl. Gesellschaft, Bd 72, S. 195-198

## Aufklärung skaleninvarianter Gesetzmäßigkeiten in der Morphologie von Strukturen

von

ROGASIK,H.; BORG,E.; KOSZINSKI,S.; POHL,W.

### 1. Einleitung

In der Morphologie von Strukturen kann nicht zwischen Skalenebenen unterschieden werden; ebensowenig treten Skalensprünge auf. In diesem Beitrag wird gezeigt, daß sich die Morphologie von Strukturen unabhängig von der betrachteten Untersuchungsebene einheitlich charakterisieren läßt.

### 2. Material und Methoden

In den drei verschiedenen Untersuchungsebenen Bodenprobe, Bodenprofil und Landschaftsausschnitt wurden zur Beurteilung der Morphologie rasterförmig sehr engräumige Untersuchungen durchgeführt (Tab. 1). Die Untereinheiten bei höchster Auflösung (Pixel) wurden schrittweise zu größeren Einheiten (Voxel, Flächenelemente) aggregiert. Nach dieser Upscaling-Prozedur wurde in umgekehrter Richtung untersucht, welche Konsequenzen die schrittweise Zerlegung des betrachteten Untersuchungsgegenstandes in Untereinheiten auf die Heterogenitätsstruktur hat. Zur Bewertung dienten dabei die Parameter äußere Heterogenität ( $\Delta H$  = Standardabweichung der Parameter der Kompartimente in der jeweiligen Diskretisierungsebene) und innere Heterogenität ( $IH$  = Standardabweichung der Parameter der Untereinheiten der Kompartimente in der jeweiligen Diskretisierungsebene). Als Strukturmerkmale wurden für die Bodenprobe die Hounsfieldeinheit, für das Bodenprofil die pneumatische Leitfähigkeit sowie für den Landschaftsausschnitt von Rügen eine Graustufenverteilung im Luftbild, die eine Differenzierung zwischen Gewässern und Festland sowie auch zwischen Landnutzungssystemen ermöglicht, verwendet.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die schrittweise Zerlegung der Bodenprobe, des Quadratmeters am Bodenprofil sowie des Landschaftsausschnittes von Rügen in zunehmend kleinere Untereinheiten führt differenziert zu einem Anstieg der äußeren Heterogenität und zu einer Abnahme der inneren Heterogenität.

---

<sup>1</sup> Institut für Bodenlandschaftsforschung des ZALF Münchenberg e. V., Eberswalder Straße 84, 15374 Münchenberg

<sup>2</sup> Deutsche Forschungsanstalt für Luft-und Raumfahrt, Kalkhorstweg 53, 17235 Neustrelitz

Tab.1: Charakterisierung der Untersuchungsgegenstände bezüglich der Diskretisierung

| Untersuchungs-<br>gegenstand | Diskretisierungs-<br>stufen | Größe                  |                       | Anzahl<br>Pixel/Objekt |
|------------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
|                              |                             | Pixel                  | Objekt                |                        |
| Bodenprobe                   | 8                           | 0,0625 mm <sup>3</sup> | 441 cm <sup>3</sup>   | 7 056 000              |
| Bodenprofilfläche            | 7                           | 1 dm <sup>2</sup>      | 1 m <sup>2</sup>      | 100                    |
| Landschaftsausschnitt        | 20                          | 900 m <sup>2</sup>     | 3 600 km <sup>2</sup> | 4 000 000              |

Diese inversen Veränderungen beschreiben den Prozeß der Identifizierung homogener Grundbausteine (Abb. 1b, 1c, 2b, 2c, 4b und 4c).

Die Zunahme der äußeren Heterogenität mit steigender Auflösung läßt sich bei der Bodenprobe in drei Abschnitte unterteilen (Abb. 1c). Im ersten Abschnitt führt die Zerlegung der Bodensäule zunächst nur zu einer geringen Zunahme der äußeren Heterogenität, da die großen Untereinheiten der Bodenprobe noch sehr ähnlich sind. Der nachfolgende deutliche Anstieg der äußeren Heterogenität in Abschnitt 2 ist ein Zeichen dafür, daß die für die funktionelle Differenzierung verantwortlichen Untereinheiten Schritt für Schritt identifiziert werden. Abschnitt 3 dokumentiert sich in einer nur noch geringfügigen Zunahme der äußeren Heterogenität; die Kurve nähert sich asymptotisch einem Maximalwert an. Dies bedeutet, daß die strukturbestimmenden Untereinheiten im wesentlichen ausgewiesen sind und sich nun die Identifizierungsphase quasihomogener Gefügeelemente anschließt. Beim Quadratmeter am Bodenprofil ist Abschnitt 3 noch nicht nachweisbar (Abb. 2c); die Stechzylinderproben mit ihrem Volumen von 100 cm<sup>3</sup> sind noch zu groß bemessen und ihre Anzahl reicht zur Identifizierung homogener Grundeinheiten nicht aus. Beim Landschaftsausschnitt von Rügen (Abb. 3) ist Abschnitt 1 nicht zu identifizieren, da schon die größten Untereinheiten sehr heterogen untereinander sind (Abb. 4c). In allen 3 Untersuchungsebenen lassen sich für die Diskretisierungsstufen die Relationen zwischen innerer und äußerer Heterogenität mittels einer Kreisfunktion hoher Bestimmtheit beschreiben (Abb. 1b, 2b und 4b). Der kausale Zusammenhang gilt sowohl bei Normalverteilung als auch bei Lognormalverteilung der Meßwerte (Abb. 1a, 2a und 4a).

#### 4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Durch eine enge, kleinräumige Untersuchung von Objekten bzw. Flächen und eine sich anschließende Upscaling / Downscaling-Prozedur ist es möglich, die Morphologie von Strukturen auf der Grundlage einer Berechnung der inneren und äußeren Heterogenität zu charakterisieren.

Der Zusammenhang zwischen der äußeren und inneren Heterogenität läßt sich einheitlich für alle drei Untersuchungsebenen durch die Kreisfunktion  $y = a + b \cdot (r^2 - x^2)^{1/2}$  beschreiben. Sie kann Bewertungsmaßstab für die Charakterisierung der Morphologie von Strukturen sein, unabhängig von der Objektgröße und der realisierten Auflösung der Untersuchungen.

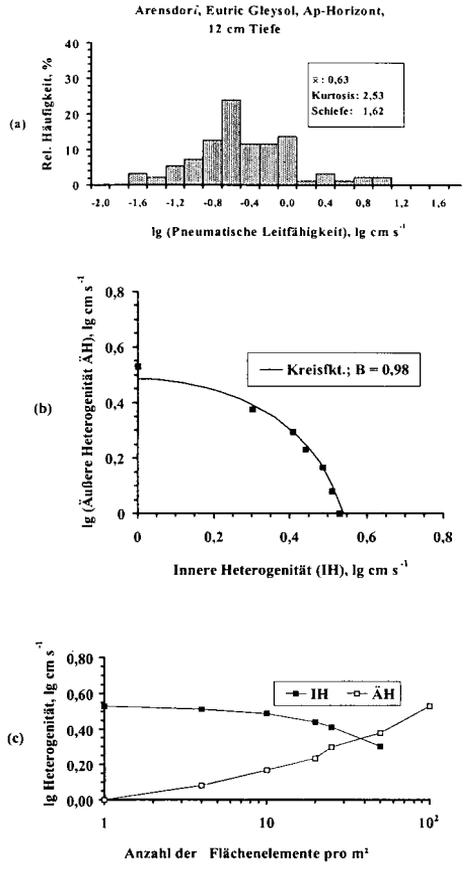
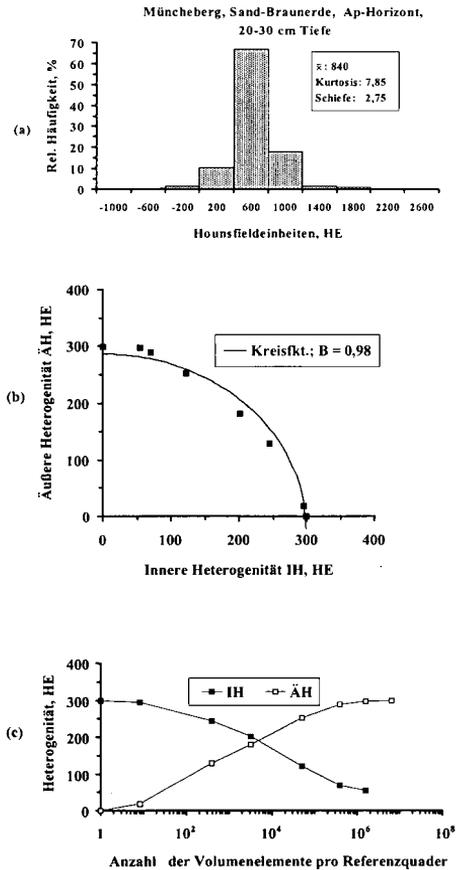


Abb. 1: Histogramm der Hounsfield-Einheiten der Pixel der Bodensäule (a), Relation zwischen innerer und äußerer Heterogenität in Abhängigkeit vom Diskretisierungsgrad (b, c)

Abb. 2: Histogramm der Pneumatischen Leitfähigkeit der Pixel (Stechzylinder) vom Quadratmeter (a), Relation zwischen innerer und äußerer Heterogenität in Abhängigkeit vom Diskretisierungsgrad (b, c)

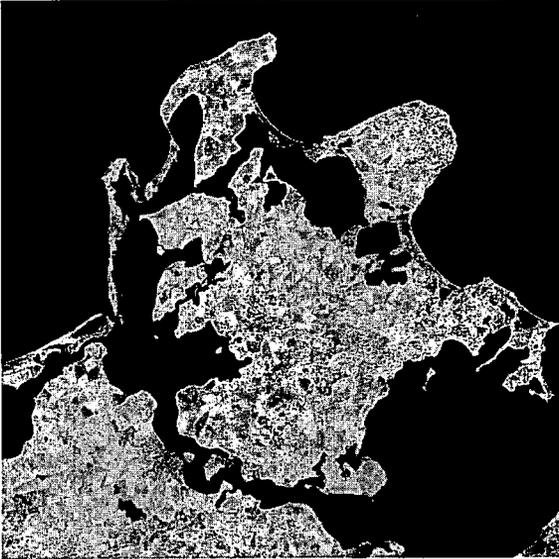


Abb. 3: Ansicht vom Landschaftsausschnitt Rügen

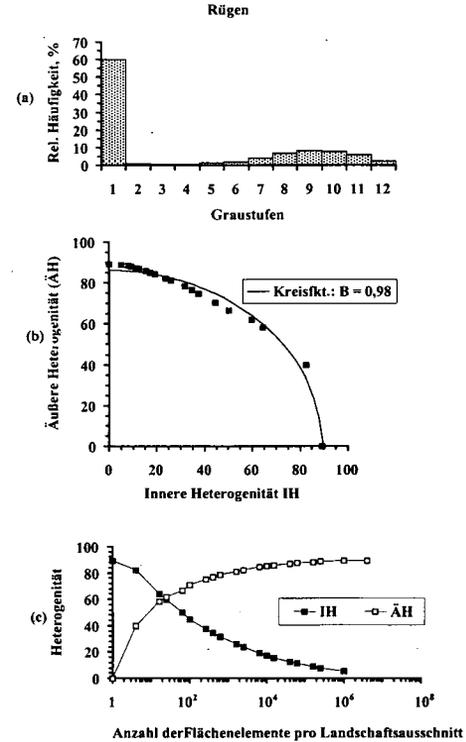


Abb. 4: Histogramm der Grauwertstufen der Pixel des Landschaftsausschnittes Rügen (a), Relation zwischen innerer und äußerer Heterogenität in Abhängigkeit vom Diskretisierungsgrad (b, c)

**Beschreibung des Bodenwasserhaushalts von Kippenstandorten  
- Möglichkeiten und Grenzen eines eindimensionalen Modellierungsansatzes  
(Modell SOIL) -**

von

**SCHERZER, J.; SCHAAF, W.**

Durch den großflächigen Abbau von Braunkohle wurden in den neuen Bundesländern weite Landstriche devastiert. Derzeit stehen alleine im Lausitzer Revier ca. 35000 ha zur Rekultivierung an (Katzur et al. 1992). Für die Erarbeitung erfolgreicher Rekultivierungsstrategien sind Informationen über den Bodenwasserhaushalt unabdinglich.

Im folgenden soll aufgezeigt werden, wie mit Hilfe eines eindimensionalen Ansatzes der Bodenwasserhaushalt eines lausitztypischen Kippbodens modelliert werden kann, ohne die kleinräumliche Variabilität des Substrates zu ignorieren, welche hier in hohem Maße vorhanden ist.

In einem ersten Schritt wurden in mehreren Bodentiefen an verschiedenen Punkten einer Versuchsfläche die hydraulischen Leitfähigkeiten des Substrats ( $k_{sat}$ ) über das Verfahren der inversen Modellierung optimiert. Der Einfluß der Heterogenität des Substrats auf die Tiefensickerung unterhalb der Wurzelzone im Winterhalbjahr 1996/97 wurde untersucht.

## **Methoden**

Die Versuchsfläche wurde in drei Tiefen (15, 60 und 130 cm) mit Tensiometern (UPT6, Fa. UP), FDR-Sonden (Theta-Probe ML1, Fa. DeltaT) und Temperaturfühlern (SKTS 200, Fa. Skye) bestückt. Die Meßwerte werden in halbstündigem Rhythmus durch Datenlogger automatisch aufgezeichnet. Die Parametrisierung des Modells erfolgte auf Basis von Tagesmittelwerten. Die FDR-Sonden befinden sich jeweils in unmittelbarer Nähe eines Tensiometers (Abbildung 1). Die erforderlichen Klimadaten stammen von einer der Versuchsfläche direkt benachbarten Wetterstation.

Beim Substrat handelt es sich um einen Kippreinsand (oj-S), der stellenweise Ton- bzw. Kohleinschlüsse aufweist. Die Eignung der verwendeten FDR-Sonden für dieses Substrat wurde bereits bei Scherzer et al. (1996) näher untersucht. Die Versuchsfläche ist mit dreijährigen Kiefern (*pinus sylvestris*) im Pflanzverband 0,4 · 2,0 m bestockt.

Zur Bestimmung der Retentionsfunktionen wurden jeweils die simultan erfaßten Meßwerte direkt benachbarter FDR-Sonden und Tensiometer im Zeitraum 28.5. - 12.6.97 gegeneinander aufgetragen. Die *pF*-Kurven wurden nach Brooks und Corey (1964) angepaßt.

Durch inverse Modellierung wurde für verschiedene Punkte der Versuchsfläche in 3 Tiefenstufen (0- 20 cm, 20 - 100 cm, > 100 cm) simultan die hydraulische Leitfähigkeit optimiert. Hierbei bot sich der Zeitraum 5. - 17.12.97 an. Nach einem Starkregenereignis, welches das Profil weitgehend aufsättigte, waren über ca. 2 Wochen keine weiteren Niederschläge zu verzeichnen. Da Evapotranspirationsverluste in dieser Jahreszeit weitestgehend auszuschließen sind, konnte davon ausgegangen werden, daß lediglich nach unten gerichtete vertikale Wasserflüsse vorlagen.

Die Güte der Simulationsrechnungen ist schwierig zu beurteilen (Lischeid 1995), da gleichzeitig quantitative als auch qualitative Gesichtspunkte zu berücksichtigen sind. Neben dem Kriterium des *root mean square* (RMS) zwischen den gemessenen und simulierten Tensionen wurde daher auch eine qualitativ richtige Beschreibung des Austrocknungsprozesses in allen Tiefen angestrebt.

Mit den ermittelten Parametersätzen für Retentions- und Leitfähigkeitsfunktion wurde das Modell SOIL (Jansson 1996) für den Zeitraum 15.11.96- 30.4.97 sowohl für den Wasser- als auch den Wärmehaushalt parametrisiert und die Tiefensickerung unterhalb der Wurzelzone verglichen. Hierzu wurden die Wasserflüsse über 90 cm Tiefe herangezogen.

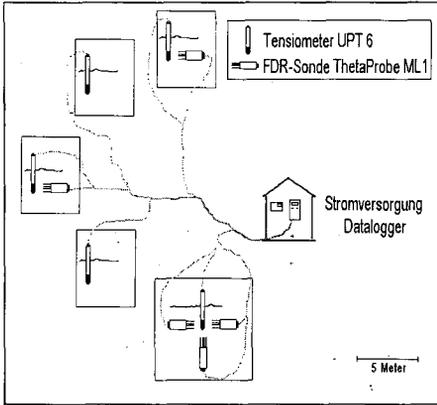


Abbildung 1: Installation der Versuchsfläche am Beispiel der Tiefe 15 cm.

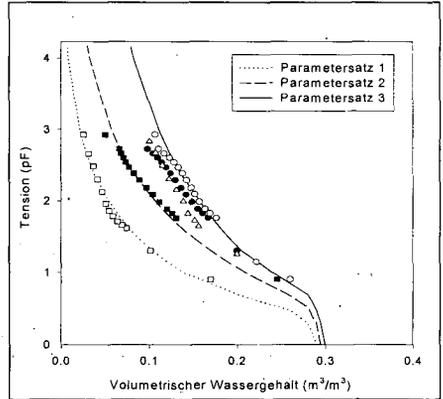


Abbildung 2: Parametrisierung der Retentionskurven nach Brooks und Corey (1964) am Beispiel der Tiefe 15 cm.

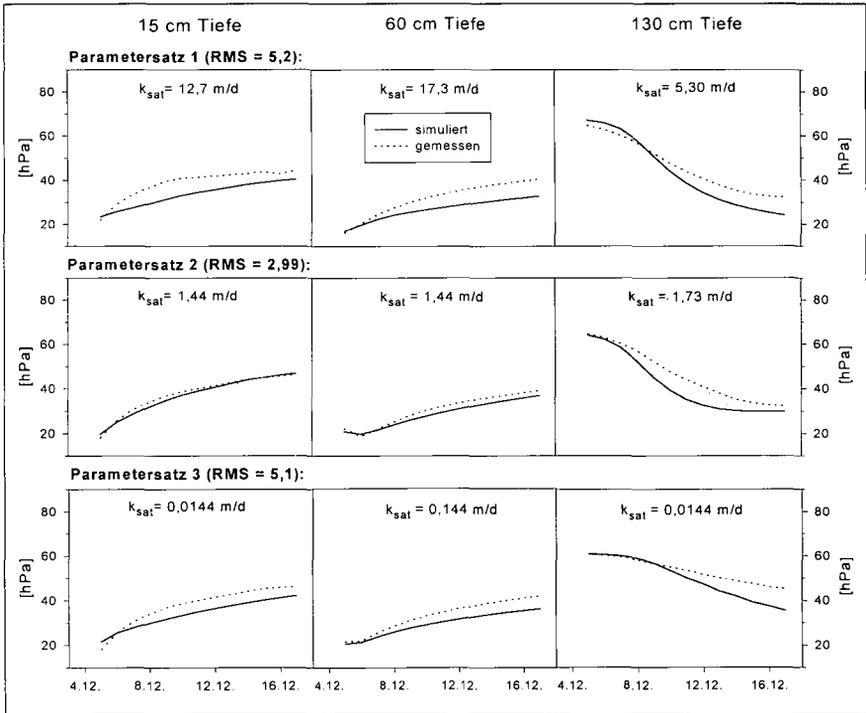
## Ergebnisse und Diskussion

Die aus den Daten der Tensiometer und FDR - Sonden abgeleiteten Retentionskurven sind für die Tiefe 15 cm in Abbildung 2 dargestellt.

Lediglich die Kurve des Parametersatzes 1 entspricht dem typischen Verlauf sandiger Böden. Die anderen Kurven zeigen im Bereich höherer Saugspannungen eine etwas größere Wasserretention. Dies ist möglicherweise auf geringe Humusgehalte eines mitverkippten ehemaligen  $A_p$ -Horizontes zurückzuführen (Heinkele, BTU Cottbus, persönliche Mitteilung).

Abbildung 3 zeigt am Beispiel von 3 Parameterkombinationen, die jeweils verschiedenen Punkten der Versuchsfläche entsprechen, die Verläufe von simulierten und gemessenen Tensionen bei optimierter hydraulischer Leitfähigkeit. Je geringer die zeitliche Änderung der gemessenen Tensionen ist, desto kleiner ist die optimale hydraulische Leitfähigkeit. Dies wird durch Vergleich mit Abbildung 2 verständlich: Die Substrate der Parametersätze 2 und 3 entwässern im Bereich zwischen 10 und 100 hPa ( $pF$  1 - 2) einen deutlich geringeren Porenanteil, als dies bei Parametersatz 1 der Fall ist.

Während bei den Parametersätzen 1 und 2 sowohl bezüglich des RMS als auch bezüglich der qualitativen Übereinstimmung von gemessenen und simulierten Tensionen eine sehr gute Simulation möglich war, ist bei Parametersatz 3 trotz des befriedigenden RMS von 5,1 die qualitative Übereinstimmung insbesondere in der größten Tiefe (130 cm) nicht optimal. Obwohl die hydraulische Leitfähigkeit mit 0,0144 m/d bereits sehr gering ist, läßt die Simulation eine derart langsame Wiederbefeuchtung nicht zu. Hier zeigen sich die Grenzen des eindimensionalen Ansatzes: Das Sickerwasser fließt vermutlich um diesen Bereich mit geringer hydraulischer Leitfähigkeit am Tensiometer des Parametersatzes 3 herum.



**Abbildung 3:** Simulierte und gemessene Tensionen im Dezember 1996 sowie die daraus resultierenden optimierten  $k_{sat}$ -Werte. Das angegebene RMS eines Parametersatzes ist jeweils ein Mittelwert über alle drei Tiefen.

Am Beispiel des Parametersatzes 1 werden in Abbildung 4 die gemessenen und simulierten Tensionen im Winterhalbjahr 96/97 dargestellt. Die von Januar bis März sehr hohen Werte in 15 und 60 cm Tiefe sind durch Bodenfrost bedingt. In allen Tiefen verläuft die Anpassung nahezu ideal. Lediglich das Abfallen der Werte in 130 cm Tiefe im März (Schmelzwasserpeak) erfolgt im Modell um einige Tage zu spät. (Anm.: Die Parametrisierung des Bodenwärmehaushalts ist aus Platzgründen nicht dargestellt.)

In den kumulierten Wasserflüssen (Abbildung 5) zeigt sich bis Ende April kein gravierender Unterschied zwischen den verschiedenen Parametersätzen, obwohl sich die hydraulische Leitfähigkeit zwischen den Parametersätzen 1 und 3 um den Faktor 100 unterscheidet.

Während bei Parametersatz 1 im Untersuchungszeitraum tatsächlich ein um ca. 13 % höherer Austrag stattfindet, verzögern sich die Austräge bei Parametersatz 3 gegenüber Parametersatz 2 lediglich um einige Tage, bedingt durch die niedrigere hydraulische Leitfähigkeit. Bis Ende April hat sich dieser Unterschied wieder nivelliert.

Abschließende Aussagen über die Auswirkungen der unterschiedlichen Parametrisierungen lassen sich auf Grund des beschränkten Untersuchungszeitraumes allerdings noch nicht treffen. Insbesondere die räumliche Heterogenität des Wurzelwasserentzuges könnte die Jahresbilanz des Bodenwasserhaushalts noch entscheidend beeinflussen.

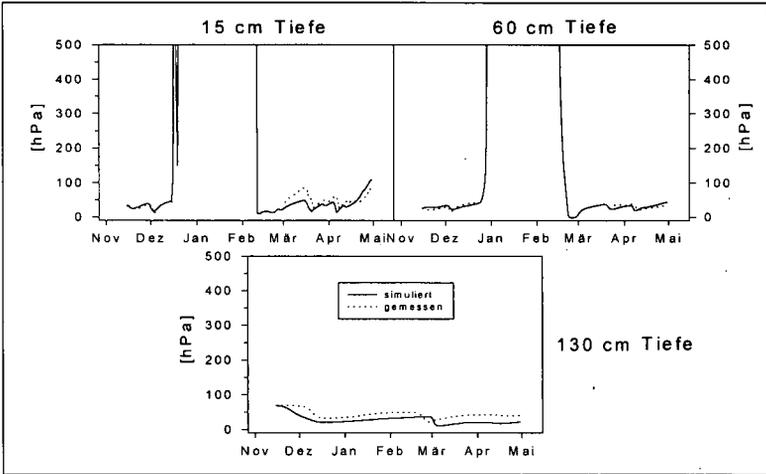


Abbildung 4: Gemessene und simulierte Tensionen (SOIL) im Winterhalbjahr 1996/97. Die Kalibrierung des Modells erfolgte hier mit den bodenhydraulischen Parametern des Parametersatzes 1 (s.o.)

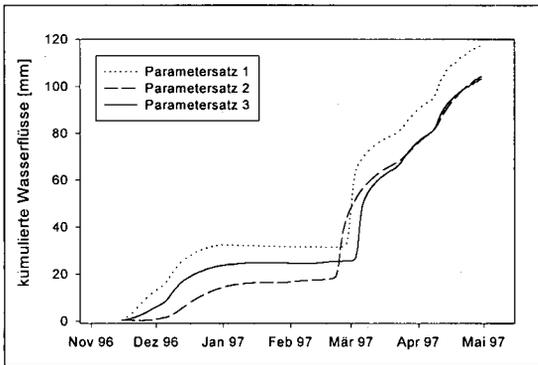


Abbildung 5: Vergleich der Wasserflüsse über 90 cm Tiefe im Winterhalbjahr 1996/97 unter Verwendung der verschiedenen Parametersätze

## Literatur

- Brooks, R. H., Corey, A.T. (1964): Hydraulic properties of porous media; Hydrology Paper No. 3, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, 27 S..
- Jansson, P.E. (1996): Simulation Model for Soil Water and Heat Conditions - Description of the SOIL Model ; Draft March 1996; 80 S..
- Katzur, J., M. Haubold-Rosar, Schwabe und Bednarz (1992): Schlußbericht an das BMFT zum Thema „Erarbeitung einer Forschungskonzeption für die ökologisch begründete Entwicklung von Bergbaufolgelandschaften in der Lausitz“. Förderkennzeichen 0339604A .
- Lischeid, G. (1995): Prozeßorientierte hydrologische Untersuchungen am Kleinen Gudenberg bei Zierenberg (Nordhessen) in verschiedenen Skalenbereichen; Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme der Universität Göttingen, Bd. 128, Reihe A, 132 S..
- Scherzer, J., Schaaf, W. und Hüttl, R.F. (1996): Eignung von FDR- und TDR- Sonden zur Erfassung der Bodenfeuchte in Kippsubstraten mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit; Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 80, 279 - 282.

## Entwicklung von Verfahren zur Sanierung verdichteter Kippböden im mitteldeutschen Braunkohlenrevier durch Tieflockerung und bodenschonende Folgenutzung

von

SCHMIDT,V.; LIPPMANN,R.; KREISCHE,E., DIEPENBROCK,W.

### Einleitung

In Mitteldeutschland werden im Anschluß an die Braunkohleförderung insgesamt ca. 22000 ha Bodenfläche wiederurbar gemacht, die in ökologisch stabile, multifunktionale Folgelandschaften überführt werden müssen. Bei ca. 80 % der Flächen liegen Decksubstrate aus Geschiebemergel und -lehm bzw. Gemische aus diesen mit pleistozänen Substraten vor. Diese Böden sind durch die Verkipfung und anschließende Planierung oder durch die Bewirtschaftung meist schadverdichtet, woraus eine ungenügende vertikale Wasserleitfähigkeit, ein gehemmter Gasaustausch und eine verringerte Durchwurzelbarkeit resultieren.

Die Verbesserung der bodenphysikalischen Eigenschaften stellt deshalb ein Hauptziel der Rekultivierungsmaßnahmen dar.

Für eine meliorative Unterbodenerschließung der oben angeführten Standorte gibt es bisher keine befriedigenden Lösungen. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes soll geklärt werden, inwieweit durch Tieflockerung mit neuen aktiven Werkzeugen und anschließender bodenschonender Bewirtschaftung, verbunden mit einer biologischen Stabilisierung der Bodenstruktur, eine nachhaltige Beseitigung der Unterbodenverdichtungen erreicht werden kann. Schwerpunkt der folgenden Darstellungen sollen erste Ergebnisse zur Veränderung der bodenphysikalischen Eigenschaften sein.

### Material und Methoden

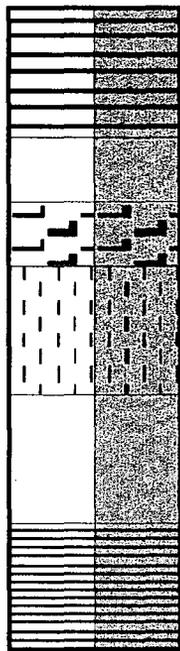
Aufgrund von Recherchen wurde auf einer im Jahre 1992 im Absetzerverfahren verkippten repräsentativen Rekultivierungsfläche im Tagebau Schleenhain der in Abb. 1 dargestellte Versuch angelegt. Als Kipp-Substrate liegen überwiegend Kipp-Kalklehme und Kipp-Lehme vor.

(Bodenart: stark lehmiger Sand)

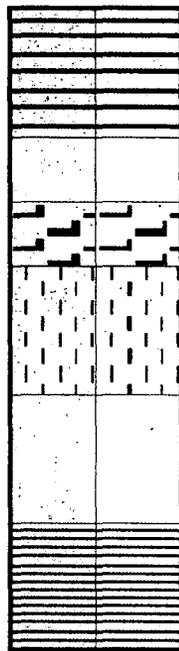
| geografische Lage:          | klimatische Bedingungen:                                   |
|-----------------------------|--|
| ➤ Landkreis: Leipziger Land | ➤ Jahresmittel des Niederschlages (Lippendorf-Kieritzsch): |
| ➤ Höhe über NN: 164 m       | 582 mm   |
| ➤ Relief: Verebnung         | ➤ Jahresmittel der Lufttemperatur (Schkeuditz): 8,6 °C     |

Die Tieflockerungen erfolgten (im Versuchsplan durch unterschiedliche Muster gekennzeichnet) durch die Firma Hoogen und die MIBRAG mbH mit den Geräten:

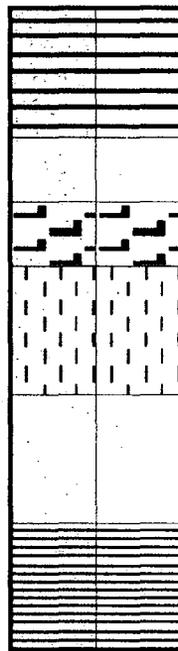
- MM100,
- Tiefspatenfräse der Firma Imants,
- TLG 12,
- TLG 470.



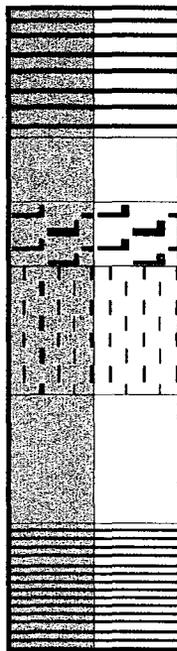
Luzerne Waldstaudenroggen



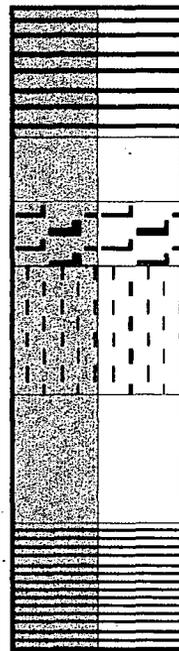
Winterraps Winterraps



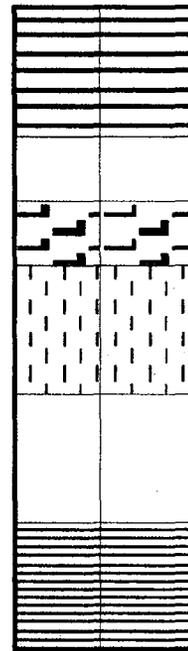
Winterraps Winterraps



Waldstaudenroggen Luzerne



Waldstaudenroggen Luzerne



Winterraps Winterraps

TLG 12

Standard

Tiefspatenfräse

MM 100

Standard

TLG 470

Als Fruchtfolgen zur Ermittlung der Auswirkungen der unterschiedlichen Bewirtschaftungssysteme und Wurzelsysteme der Pflanzen werden eingesetzt(im Versuchsplan durch unterschiedliche Grautöne gekennzeichnet):

- Phacelia/Luzerne (mehrjährig),
- Waldstaudenroggen (mehrjährig),
- Winterraps/Winterweizen (konventionell),
- Winterraps/Winterweizen (Mulchsaat).

Für die Charakterisierung des Ausgangszustandes des Bodens und der Veränderung nach der Lockerung und der Bewirtschaftung werden folgende Verfahren und Parameter angewandt:

- Bestimmung bodenphysikalischer Eigenschaften an ungestörten Proben
- Untersuchungen zur Veränderung im Wasserhaushalt
- vertikale und horizontale Penetrometermessungen
- Wurzeluntersuchungen mit der Profilwandmethode
- Sackungsmessungen nach der Tieflockerung

## Ergebnisse

*Ausgangszustand (Juli 1996):*

Mit einer mittleren Dichte von 1,85 g/cm<sup>3</sup>, einem Grobporenvolumen von durchschnittlich 7,9 V% und einer gesättigten Wasserleitfähigkeit von durchschnittlich 18 cm/d in dem Bereich von 40 bis 110 cm Tiefe erwies sich der Versuchsstandort als stark lockerungsbedürftig. Das Wurzelwachstum konzentrierte sich auf die gepflügte Schicht. Im Unterboden erfolgte das Wurzelwachstum nur in Klüften (Abb. 1).

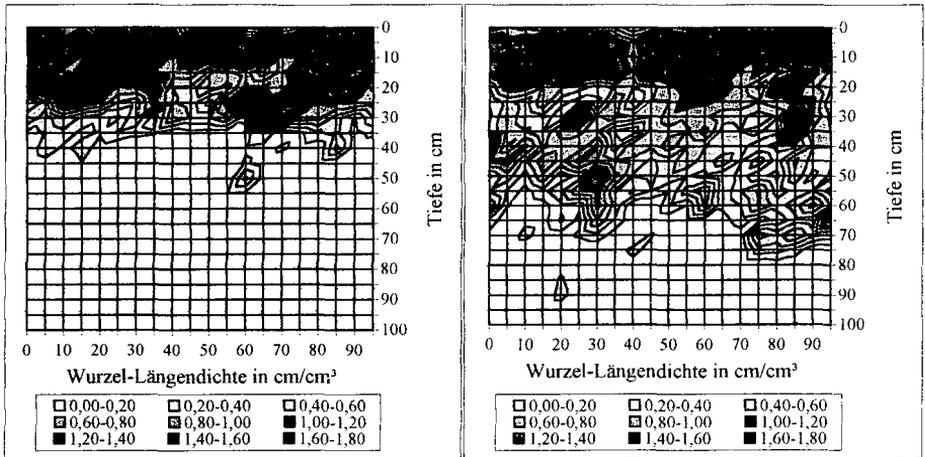


Abb. 1: Wurzelbild Waldstaudenroggen nach Tieflockerung mit dem TLG 12

Abb. 2: Wurzelbild Waldstaudenroggen ohne Tieflockerung (Standard)

*Tieflockerung (August/Oktober 1996):*

Die Geräte erreichten, bezogen auf das Ausgangsniveau, mittlere Lockerungstiefen zwischen 50 und 80 cm. Die bis 120 cm tief reichenden Verdichtungen konnten somit nicht vollständig beseitigt werden. Bei den Geräten TLG 470 und MM 100 blieben im Unterboden zwischen den Scharen ungelockerte Bodenbalken bis zur Pflugsohle erhalten. Die Tieflockerung mit der Imants-Fräse mußte abgebrochen werden, um eine Beschädigung des Geräts zu vermeiden.

*Lockerungsergebnis (Juni 1997):*

Bei allen Lockerungsvarianten zeigte sich eine deutliche Verbesserung der bodenphysikalischen Eigenschaften in den gelockerten Bereichen. Das Grobporenvolumen erhöhte sich auf 9 bis 18 V% (Abb. 3 und 4). Die mittleren Dichten sanken um  $0,2 \text{ g/cm}^3$  (Abb. 5), die Wasserleitfähigkeit stieg auf Werte, die als mittel bis hoch einzuschätzen sind (Abb. 6).

Nach Auswertung der ersten Wurzelbilder erfolgte die Durchwurzelung bei TLG 470 (Abb. 2) und MM 100 vorwiegend in den lockeren Bereichen; bei TLG 12 und Tiefspatenfräse wurde der Unterboden gleichmäßiger aber weniger intensiv durchwurzelt.

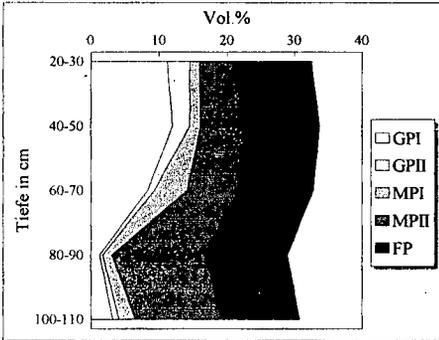


Abb. 3: Porengrößenverteilung in der Lockerungsvariante TLG 12

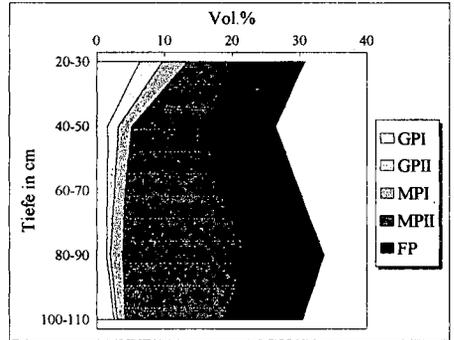


Abb. 4: Porengrößenverteilung in der ungelockerten Variante (Standard)

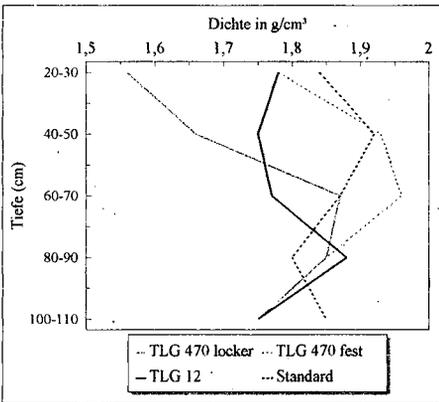


Abb. 5: Tiefenverlauf der Dichte

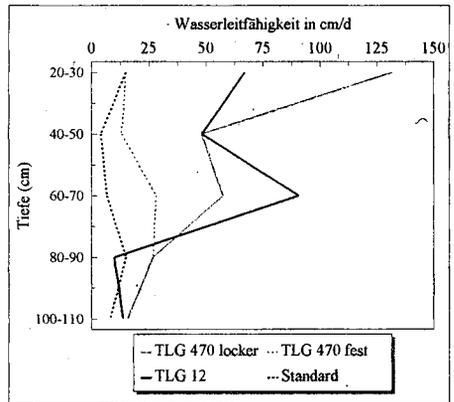


Abb. 6: Tiefenverlauf der Wasserleitfähigkeit

**Schlussfolgerungen**

Die Unterbodenverdichtungen können mit den eingesetzten Geräten bei einmaliger Lockerung nicht vollständig beseitigt werden, da die dafür erforderliche Tiefe nicht erreicht wird. Die gelockerten Bereiche zeigen eine deutliche Verbesserung der bodenphysikalischen Eigenschaften. Die Nachhaltigkeit der Lockerungswirkung kann zum momentanen Versuchszeitpunkt noch nicht beurteilt werden.

## Oberflächennaher Wasseraustrag durch Interflow aus einem bewaldeten Kleinzugsgebiet (Hoher Taunus)

von

SCHNEIDER, G.; MOLDENHAUER, K.-M.; NAGEL, G.

### Einleitung und Problemstellung:

Da in den deutschen Mittelgebirgen vorwiegend quartäre insbesondere periglaziäre Deckschichten den oberflächennahen Untergund bilden und damit das Ausgangssubstrat der Bodenentwicklung darstellen (vgl. SEMMEL 1964, 1994; BARGON et al. 1971; FETZER et al. 1995; VÖLKELE 1995) muß ihnen auch im Rahmen der Betrachtung des Wasser- und Stoffkreislaufes erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet werden. Aufgrund der in weiten Teilen der Mittelgebirge dominierenden Hanglagen ist dort verstärkt mit dem Auftreten lateraler Wasserbewegungen zu rechnen, die in Oberflächennähe als Interflow fast zwangsläufig durch die Eigenschaften und den Aufbau der quartären Deckschichten geprägt werden müssen. Ihr Einfluß auf die Wasserdynamik wurde im Hinblick auf die Entstehung von Interflow am Beispiel eines bewaldeten Kleinzugsgebietes im Hohen Taunus untersucht. Ausführliche Gebietsbeschreibungen sind bei MOLDENHAUER (1993) und BAUER (1993) zu finden.

### Methodik:

Im Vordergrund der Arbeit standen neben der Erfassung von Randbedingungen und Systemeigenschaften, die zum Interflow in den pleistozänen Lockergesteinen führen, auch die räumliche und zeitliche Abgrenzung des Interflow, sowie die Betrachtung seines Einflusses auf den Abflußprozeß im Vorfluter. Als Einflußgrößen auf den Interflow wurden die Inputfaktoren Freilandniederschlag und Kronendurchlaß über einen einjährigen Zeitraum ermittelt. Gleichzeitige kontinuierliche Abflußmessungen an dem im Meßfeld gelegenen perennierenden Fließgewässer dienten der Registrierung des Abflusses als Outputgröße. Die Untersuchungen systeminterner Prozesse erfolgten innerhalb ausgewählter Meßparzellen. Der Schwerpunkt lag auf bodenhydrologischen Untersuchungen an den weitverbreiteten mehrschichtigen Hangpseudogleyen (Hauptlage über dichtgelagerter Folge von Mittellagen). Von besonderer Bedeutung war die Bestimmung des Verlaufes der Wassergehalte und der Saugspannung im Boden. Die Erfassung der oberflächennahen lateralen Abflüsse in den Interflow-Gruben dienten ebenso wie Infiltrationsmessungen und Messungen des Oberflächenabflusses zur weiteren Klärung der Entstehungsbedingungen und Dynamik des Interflow.

\* Wiesenstr. 12, 65527 Niedernhausen

\*\* Inst. für Physische Geographie Universität Frankfurt, Senckenberganlage 36, 60054 Frankfurt a. M.

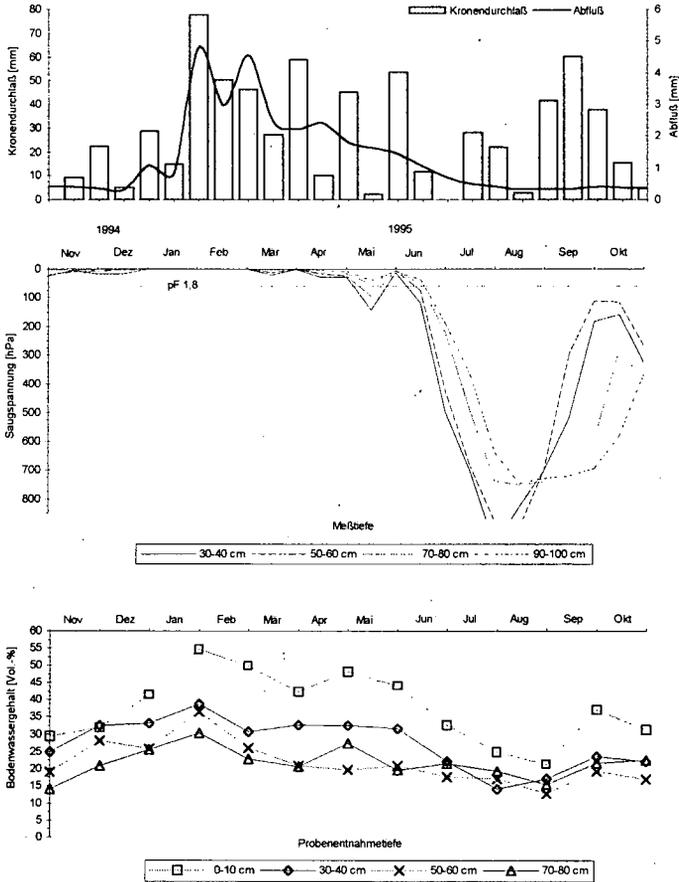


Abb. 1: Jahrgang der Saugspannung und Bodenwassergehalte im Parabraunerde-Hangpseudogley aus Hauptlage über Mittellage im Vergleich zum Kronendurchlaß und oberirdischen Abfluß unter Laubwald (vgl. SCHNEIDER 1997).

Durch die laterale oberflächennahe Wasserbewegung innerhalb der periglazialen Deckschichten verringert sich der Anteil der Niederschläge, der vertikal versickern kann und in dem gleichen Gebiet zur Grundwasserneubildung beiträgt. Die Berechnung der Grundwasserneubildungsrate nach dem MoMNQ<sub>r</sub>-Verfahren (vgl. ARBEITSKREIS GRUNDWASSERNEUBILDUNG 1977), bei der die Interflowkomponente miteinbezogen wird, ergab mit 197 mm (bzw. 6,2 l/s·km<sup>2</sup>) einen um 40 % niedrigeren Wert als nach dem MoMNQ-Verfahren.

Die Untersuchungen haben belegt, daß zum verbesserten Verständnis des Wasser- und Stoffumsatzes in Hanglagen, die Berücksichtigung der Interflowdynamik unabdingbar ist.

**Literatur:**

- ARBEITSKREIS GRUNDWASSERNEUBILDUNG DER FACHSEKTION HYDROGEOLOGIE DER DEUTSCHEN GEOLOGISCHEN GESELLSCHAFT (1977): Methoden zur Bestimmung der Grundwasserneubildungsrate.- Geol. Jb., C **19**: 3-98, 30 Abb., 9 Tab.; Hannover.
- BAUER, A. W. (1993): Bodenerosion in den Waldgebieten des östlichen Taunus in historischer und heutiger Zeit - Ausmaß, Ursachen und geökologische Auswirkungen.- Frankfurter geowiss. Arb., **D 14**: 194 S., 45 Abb.; Frankfurt a. M.
- BARGON, E. & FICKEL, W. & PLASS, W. & REICHMANN, H. & SEMMEL, A. & ZAKOSEK, H. (1971): Zur Genese und Nomenklatur braunerde- und parabraunerdeähnlicher Böden in Hessen.- Notizbl. hess. L.-Amt Bodenforsch., **99**: 361-372; Wiesbaden.
- FETZER, K. D. & LARRES, K. & SABEL, K.-J. & SPIES, E.-D. & WEIDENFELLER, M. (1995): Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland.- In: BENDA, L. [Hrsg.]: Das Quartär Deutschlands: 220-254, 10 Abb., 4 Tab.; Berlin, Stuttgart.
- MOLDENHAUER, K.-M. & NAGEL, G. (1989): Aktuelle Abtragungsvorgänge in Kerbtälchen und Runsen unter Wald.- Göttinger Geogr. Abh., **86**: 105-114, 5 Abb.; Göttingen.
- MOLDENHAUER, K.-M. (1993): Quantitative Untersuchungen zu aktuellen fluvial-morphodynamischen Prozessen in bewaldeten Kleinzugsgebieten von Odenwald und Taunus.- Frankfurter geowiss. Arb., **D 15**: 307 S., 108 Abb., 66 Tab.; Frankfurt a. M.
- SCHNEIDER, G. (1997): Bodenhydrologische Untersuchungen zum Versickerungs- und Abflußverhalten von Pseudogleyen aus quartären Deckschichten im Hangbereich des östl. Taunuskammes.- Geol. Jb. Hessen, **125** (im Druck).
- SEMMEL, A. (1964): Junge Schuttdecken in hessischen Mittelgebirgen.- Notizbl. Hess. L.-Amt Bodenforsch., **92**: 275-285, 3 Abb., 1 Tab.; Wiesbaden.
- (1994): Zur umweltgeologischen Bedeutung von Hangsedimenten in deutschen Mittelgebirgen.- Z. dt. geol. Ges., **145**: 225-232, 2 Abb., 3 Tab.; Hannover.
- VÖLKEL, J. (1995): Periglaziale Deckschichten und Böden im Bayerischen Wald und seinen Randgebieten.- Z. f. Geomorph., Suppl., **96**: 301 S., 50 Abb., 11 Tab.; Berlin, Stuttgart.

## Ergebnisse:

Der Freilandniederschlag lag im Meßzeitraum vom 1.7.1994-30.6.1995 mit 896 mm 15 % über dem fünfjährigen Mittelwert für das Untersuchungsgebiet. Als Kronendurchlaß wurden 623 mm erfaßt. Davon wurden 62 % im Winterhalbjahr registriert. Die Interzeption hat mit 174 mm 19,5 % vom Freilandniederschlag ausgemacht. In der Meßperiode sind im Vorfluter insgesamt 487 mm abgeflossen, wobei 72 % des Gesamtabflusses im Winterhalbjahr gemessen wurden. Die deutlichen Unterschiede in der Abflußführung der Quellgerinne im Untersuchungsgebiet wurden bereits von MOLDENHAUER & NAGEL (1989) hervorgehoben.

Am Ende der Vegetationsperiode erfolgte aufgrund der geringen Verdunstung und der erhöhten Niederschläge eine schnelle Aufsättigung der Böden bis zur Feldkapazität. Während die Bodenmatrix des Stauhizontes fast das gesamte Winterhalbjahr vollständig gesättigt war, erreichte der Oberboden diesen Zustand nur kurzfristig nach ergiebigen Niederschlägen (vgl. Abb. 1).

Es konnte ein schneller Interflow identifiziert werden, der weitgehend mit den Wasserbewegungen in den lateral ausgebildeten Makroporen gleichgesetzt werden kann und maximal noch einige Stunden nach dem Ende der Niederschläge anhält. Er verläuft überwiegend innerhalb der makroporenen Hauptlage, ist bedeutend an Abflußspitzen beteiligt und tritt bei stärkeren Niederschlägen das ganze Jahr auf. Im Gegensatz zum schnellen Interflow, der auch bei ungesättigten Böden festzustellen war, konnte ein verzögerter Interflow registriert werden, der überwiegend aus lateralen Wasserbewegungen im gesättigten Stauhizont (Mittellage) der Hangpseudogleye resultierte. Er hat nach ergiebigen Niederschlägen mehrere Tage angehalten und bedeutend zur Erhöhung des Basisabflusses und Gesamtabflusses beigetragen. Der jährliche Anteil des schnellen Interflow hat etwa 7 % vom Gesamtabfluß und 4 % vom Freilandniederschlag ausgemacht. Der Interflow kann über 90 % des Direktabflusses und mehr als 50 % des Gesamtabflusses bei Hochwasserereignissen ausmachen. Aufgrund des relativ geringen Retentionsvermögens der Böden bei weitgehender Sättigung ist mit einer erhöhten Häufigkeit der Interflowentstehung und einem größeren Ausmaß der Interflowspenden besonders in der vegetationsfreien Periode zu rechnen.

Besonders prädestiniert für das Vorkommen von Interflow sind steile Hanglagen. Er wurde jedoch auch schon bei einer mittleren Hangneigung (8°) registriert.

Bei weitgehend gesättigten Böden wurden größere Interflowspenden ab einem Kronendurchlaß von 20 mm innerhalb zwei aufeinanderfolgenden Tagen ausgelöst. Die nennenswerten lateralen Wasserbewegungen vollzogen sich dabei fast ausschließlich im obersten Abschnitt des Stauhizontes der Hangpseudogleye. Stärkere Interflowspenden im Oberboden ergaben sich erst ab einem Kronendurchlaß von über 30 mm.

Die größten Interflowereignisse wurden durch langanhaltende Niederschläge in Verbindung mit Schneeschmelze registriert. Der Interflow führte jeweils zu einer erheblichen Abflußerhöhung im Vorfluter. Die bedeutendsten Hochwasserereignisse im Untersuchungsgebiet (Jahrhunderthochwasser 1995) waren im wesentlichen auf erhöhte Interflowspenden zurückzuführen.

## Bestimmung der hydraulischen Eigenschaften von Bodenproben durch inverse Simulation instationärer Fließexperimente: Dynamische Effekte

von

SCHULTZE, B.; DURNER, W.

Die inverse Modellierung instationärer Ausfluß/Rückfluß-Experimente ist eine Methodik, die erlaubt, die hydraulischen Eigenschaften von ungestörten Bodenproben auf eine schnelle, genaue und effiziente Weise zu bestimmen (Kool et al., 1987, van Dam et al., 1994). Sie erfreut sich deshalb zunehmender Beliebtheit. Unsere Untersuchungen der jüngsten Vergangenheit zielten darauf ab, eine optimale Gestaltung der Randbedingungen in Hinblick auf eine möglichst eindeutige und umfassende Parameterbestimmung zu erreichen (Durner et al., 1996; Schultze et al., 1995; Schultze und Durner, 1996). Es hat sich gezeigt, daß bei Verwendung der sogenannten *Multistep-Methode* (schrittweise Veränderung des anliegenden hydraulischen Potentials) wie auch bei der sogenannten *kontinuierlichen Methode* (gleitender Potentialwechsel) alle Parameter der pF-WG-Funktion und der Leitfähigkeitsfunktion – mit Ausnahme der gesättigten Wasserleitfähigkeit  $K_s$  und eines gemessenen Referenzwassergehaltes – sicher und eindeutig bestimmt werden können (Zurmühl, 1996).

In der Vergangenheit zeigten Untersuchungen unterschiedlicher Autoren, daß hydraulische Eigenschaften möglicherweise nicht statische Materialkonstanten sind. Hinweise darauf, daß hydraulische Eigenschaften neben dem Bodentyp und der hydraulischen Vorgeschichte (Hysterese) auch von der Art der Randbedingungen und der Geschwindigkeit eines Wechsels abhängen, die einen Fließprozeß induzieren, finden sich seit längerem in der Literatur (z.B. Topp et al., 1967, Smiles et al., 1971, Vachaud et al., 1972). Plagge (1991) bestimmte in einer gestörten Bodensäule, die in mehreren Tiefen mit Tensiometern und TDR-Sonden ausgestattet war, simultan die Wassergehalte und Potentiale, die während eines Austrocknungsvorgangs auftraten. Er konnte zeigen, daß die pF-WG-Kurven, die sich für die unterschiedlichen Tiefen ergaben, trotz der Homogenität des Bodenmaterials signifikant unterschieden. Bestätigt wurden diese Ergebnisse durch systematische Untersuchungen von Lennartz (1992). Auch unsere eigenen Untersuchungen zur Hysterese der Retentionskurve ergaben klare Hinweise auf kinetische Ungleichgewichte zwischen Tensionen und Wassergehalten. Bei der Durchführung von Multistep-Experimenten ergab sich stets, daß im Feuchtebereich nahe des Lufteintrittspunktes die Gleichgewichtseinstellung für die Tensionen sehr schnell erfolgte, während die Ausflußmessungen (und damit die Wassergehalte) eine Drift aufwiesen, die sich über Zeiträume von 24 Stunden und länger hinzog (Schultze et al., 1996).

Wenn beim instationären Wasserfluß dynamische Ungleichgewichte zwischen Wassergehalt und Wasserspannung auftreten, so kann dieser mit der derzeit als Standard geltenden Simulationsmethode (Richardsgleichung mit konstanten pF-WG- und Leitfähigkeitskurven)

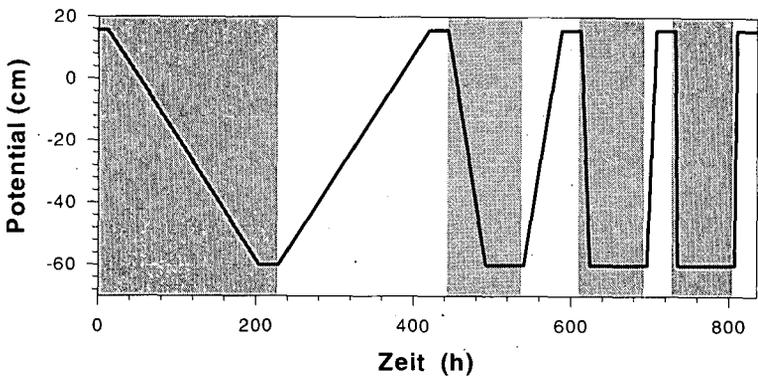
\* Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth. E-mail bernd.schultze@uni-bayreuth.de.

nicht gültig beschrieben werden. Je nachdem, ob die Wechsel der Randbedingungen auf schnelle oder auf langsame Art vonstatten gehen, müssen zur Simulation des Prozesses *verschiedene* pF-WG- und K-Kurven verwendet werden. Wir sprechen in diesem Fall von dynamischen pF-WG-Charakteristiken und dynamischen Leitfähigkeitscharakteristiken.

Ziel der in diesem Beitrag vorgestellten Arbeiten ist es, zu überprüfen, ob und ab welcher Zeitskala zur Beschreibung der Fließvorgänge in einer Bodensäule dynamische hydraulische Eigenschaften verwendet werden müssen. Dies wird durch die mehrfache Wiederholung eines Ausfluß/Rückflußexperimentes geprüft, wobei die Wiederholungen auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden. Die Auswertung der Ausfluß/Rückflußexperimente durch inverse Simulation erlaubt uns, das Ausmaß einer dynamischen Verschiebung der Retentionsfunktion zu quantifizieren, und die Bedeutung der dynamischen Effekte für die Fließvorgänge unter natürlichen Bedingungen abzuschätzen.

### Material und Methoden

Die Experimente bestehen aus Ausfluß- und Rückflußexperimenten mit einer kontinuierlichen Verschiebung des anliegenden Gradienten (Durnér et al., 1996), die an ungestörten Bodensäulen ( $1000 \text{ cm}^3$ ) durchgeführt werden. Der grundsätzliche Aufbau der Meßanlage ist bei Scheibke et al. (1991) beschrieben. Der in der Untersuchung verwendete Boden entstammt einem Waldstandort bei Forchheim. Es handelt sich um eine podsolierte Braunerde mit 95 % Sand, 1% Schluff und 4% Ton. Die Proben wurden dem Bvs-Horizont in 25-40 cm Tiefe entnommen. Um zu prüfen, ob der Zugang zur Luftphase die Ergebnisse beeinflusst, wurden die Versuche vergleichend mit geschlossenen sowie mit perforierten Säulenwandungen durchgeführt.



*Abb. 1: Untere Randbedingungen des Aus- und Rückflußexperimentes. Die Ausfluß- und Redistributionsphasen sind grau unterlegt. Es werden vier Phasen durchfahren, wobei die Geschwindigkeit der Potentialänderung jeweils verdoppelt wird. Um zu Beginn jedes Zyklus einen vergleichbaren Ausgangszustand zu haben, werden die Redistributionsphasen entsprechend verlängert.*

Die Randbedingungen für das Experiment sind in Abbildung 1 dargestellt. Ausgangspunkt ist die bis zum oberen Rand gesättigte Bodensäule, bei der am unteren Rand entsprechend der

Säulenlänge ein hydrostatischer Wasserdruck von  $\psi = +15.7\text{cm}$  anliegt. In jedem Zyklus wird der Druck linear von  $\psi = +15.7\text{cm}$  bis  $\psi = -60\text{cm}$  abgesenkt, verbleibt dort für eine Redistributionsphase von mindestens 24 Stunden, und wird dann wieder bis zur völligen Sättigung hochgefahren, worauf sich eine erneute Redistributionsphase anschließt. Dieser Zyklus wird das erste mal innerhalb von 432 Stunden durchfahren. Das Experiment wird im Anschluß an diesen ersten Zyklus dreimal mit einer jeweils auf ein Viertel verkürzten Zeitskala wiederholt, so daß sich die Geschwindigkeit des Wechsels der Randbedingungen insgesamt bis zum vierten Zyklus um den Faktor 64 beschleunigt. Die Randbedingungen werden durch Computersteuerung vorgegeben und kontrolliert; während des gesamten Experimentes werden der Ausfluß aus und der Rückfluß in die Bodensäule, sowie Tensionen und Wassergehalte (TDR) in zwei Tiefen kontinuierlich registriert.

Die Auswertung des Experiments erfolgt durch inverse Simulation der Fließvorgänge unter Vorgabe der Richardsgleichung und der Verwendung von hydraulischen Funktionen nach dem van Genuchten/Mualem - Modell. Durch getrennte Optimierung der Parameter für jeden Zyklus wird untersucht, ab welcher Zeitskala und in welchem Ausmaß eine Verschiebung der hydraulischen Eigenschaften eintritt.

### **Ergebnisse und Diskussion**

Unsere Messungen ergaben für die geschlossenen sowie die perforierten Säulen, daß die auf stark unterschiedlichen Zeitskalen induzierten Fließprozesse nur zu sehr kleinen Verschiebungen der invers bestimmten hydraulischen Funktionen führten. Die Auswertung der im Versuch simultan gemessenen Tensiometerpotentiale und Wassergehalte in der Bodensäule ergab jedoch signifikante Unterschiede zwischen geschlossenen und offenen Säulen. Bei den geschlossenen Säulen führten die schnelleren Drainageexperimente bei gleichem Tensiometerpotential zu höheren Wassergehalten, während bei den perforierten Säulen kein Unterschied nachzuweisen war.

Streng genommen muß jeder instationäre Wasserfluß in ungesättigten Böden als Zweiphasenfluß gesehen werden, da jede Wassergehaltsänderung durch das Nach- oder Wegströmen von Luft kompensiert werden muß. In der Regel wird jedoch davon ausgegangen, daß der Fließwiderstand im porösen Medium für die Gasphase vernachlässigbar klein ist, der Druck der Gasphase somit im gesamten Medium stets gleich dem Atmosphärendruck ist. Nahe Wassersättigung ist jedoch die Luftleitfähigkeit in einem porösen Medium so niedrig, daß von dieser Grundannahme nicht mehr ausgegangen werden kann. Zur Überprüfung dieser Hypothese haben wir unsere Experimente mit einem Zweiphasenmodell simuliert (Ippisch, 1996). Im Gegensatz zur Simulation mit der Richards-Gleichung wurden unsere Beobachtungen diesen Modellansatz gut wiedergegeben. Die Ausgangshypothese – daß Zweiphasenfluß sich bei der Beschreibung mit dem vereinfachten Prozeßmodell in Form „dynamischer Effekte“ der hydraulischen Funktionen äußert – wurde somit bestätigt. In welchem Ausmaß dies Konsequenzen für Meßauswertungen und Wassertransportsimulationen nach sich zieht, muß in weiteren Arbeiten geprüft werden.

### **Dank**

Dieses Forschungsvorhaben wird gefördert aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Forschung und Technologie (BMBF) im Rahmen des Bitök-Projektes.

## Literatur

- Durner W., Schultze B., Zurmühl T. (1996): Transient flow experiments for the determination of soil hydraulic properties - An evaluation of different boundary conditions. In: Durner W., Halbertsma J., Cislserova, M. (Hrsg.), *European Workshop on Advanced Methods to Determine Hydraulic Properties of Soils, Thurnau, June 10-12, 1996*, Department of Hydrology, University of Bayreuth, 85-88.
- Ippisch O. (1996): Modellentwicklung zum gekoppelten Transport von Wasser, Wärme und Gasen in Aбраum aus dem Braunkohletagebau. Diplomarbeit, Abt. Bodenphysik, Universität Bayreuth, unveröffentlicht.
- Kool J.B., Parker J.C., van Genuchten M.Th. (1987): Parameter estimation for unsaturated flow and transport models - A review. *J. Hydrol.* 91, 255-293.
- Lennartz F. (1992): Einfluß von instationären Fließzuständen auf die Wassergehalt-Wasserpotentialbeziehung. *Schriftenreihe des Instituts für Wasserwirtschaft und Landschaftsökologie der Christian-Albrechts-Universität Kiel*, Heft 20, Kiel.
- Plagge R. (1991): Bestimmung der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit im Boden. Bodenökologie und Bodengenese, *Schriftenreihe des FG Bodenkunde und Regionale Bodenkunde am Institut für Ökologie, TU Berlin*, Heft 3, Berlin.
- Scheibke R., Zurmühl T., Durner W. (1991): Hochauflösende Datenerfassung zur Bestimmung der hydraulischen Eigenschaften ungestörter Bodensäulen. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 66, 217-220.
- Schultze B., Durner W. (1996): Onestep, multistep and continuous transient flow experiments for the determination of soil hydraulic properties. Bitök Forschungsbericht 1995, *Bayreuther Forum Ökologie* 28, Universität Bayreuth, Germany, 194-197.
- Schultze B., Zurmühl T., Durner W. (1995): Ein Vergleich von Onestep-, Multistep- und Kontinuierlichen Gradientenverfahren zur Bestimmung hydraulischer Funktionen von Bodensäulen. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 76, 157-160.
- Schultze B., Zurmühl T., Durner W. (1996): Untersuchung der Hysterese hydraulischer Funktionen von Böden mittels inverser Simulation. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 80, 319-322.
- Smiles D.E., Vachaud G., Vauclin M. (1971): A test of the uniqueness of the soil moisture characteristic during transient, nonhysteretic flow of water in rigid. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, 534-539.
- Topp G.C., Klute A., Peters D.B. (1967): Comparison of water content-pressure head data obtained by equilibrium, steady state, and unsteady-state methods. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31, 312-314.
- Van Dam J.C., Stricker J.N.M., Droogers P. (1994): Inverse method to determine soil hydraulic functions from multi-step outflow experiments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 647-652.
- Vachaud G., Vauclin M., Wakil M. (1972): A study of the uniqueness of the soil moisture characteristic during desorption by vertical drainage. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, 531-532.
- Zurmühl T. (1994): Möglichkeiten und Grenzen der inversen Modellierung zur Bestimmung hydraulischer Kenngrößen von Bodensäulen. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 72, 139-142.
- Zurmühl T. (1996): Evaluation of different boundary conditions for independent determination of hydraulic parameters using outflow methods. In DuChateau P. and J. Gottlieb, *Parameter Identification and Inverse Problems in Hydrology, Geology and Ecology*, Water Science and Technology Library, Vol. 23, Kluwer, Dordrecht, 162-184.

## Beobachtungen zum dispersiven Wasser- und Soluttransport in Sandböden

von

SIEBNER,C.S.; BECKER,K.-W.; MEYER,B.

### 1. Fragestellung:

Die schnelle Infiltration von Niederschlagswasser erfolgt in Form von trichterförmigen Durchbrüchen in den Untergrund. Diese bevorzugten Fließbahnen, auch bypass-flow oder preferential-flow genannt, sind schon länger bekannt (EHWALD et al. 1961) und untersucht worden. Als Ursachen für bevorzugte Abflußbahnen werden Makroporen (WHITE 1985), Strukturunterschiede (BOOLTINK & BOUMA 1991), Texturunterschiede (KUNG 1990) und Wasserbenetzungshemmung (DEKKER & RITSEMA 1994) in Böden genannt. In homogen geschichteten Sanden ist die Ausprägung von horizontal verlaufenden Wasserlamellen (MOSCHREFI 1967) beobachtet worden. Hier soll die Bildung und zeitliche Entwicklung von präferentiellen Fließwegen in einem homogenen Sand untersucht werden.

### 2. Vorgehensweise:

Vorschüttungsand aus dem Drenthestadial wurde abgeschlämmt und in trockenem Zustand homogen in ein Glasbassin (Höhe 92,0 Breite 29,1 Tiefe 10,3 cm) gefüllt. Bewässert wurde mit einer Rate von 10 mm/d. Das Sickerwasser konnte frei durch eine Kiesschicht am Boden des Behälters ablaufen.

Nach 180 mm Bewässerung erfolgte ein Farbstoff-Puls von 10 mm (80 g Amaranth /m<sup>3</sup>), dannach wurde mit ungefärbten Wasser bewässert. Die Sickwassermenge wurde täglich, die Ausbreitung des Farbstoffes im Sandbassin wurde mehrmals graphisch erfaßt. Der Sand enthält 2 %-Gew. Grobsand, 36 %-Gew. Mittelsand, 55 %-Gew. Feinsand, sowie 5 %-Gew. Schluff und 2 %-Gew. Ton.

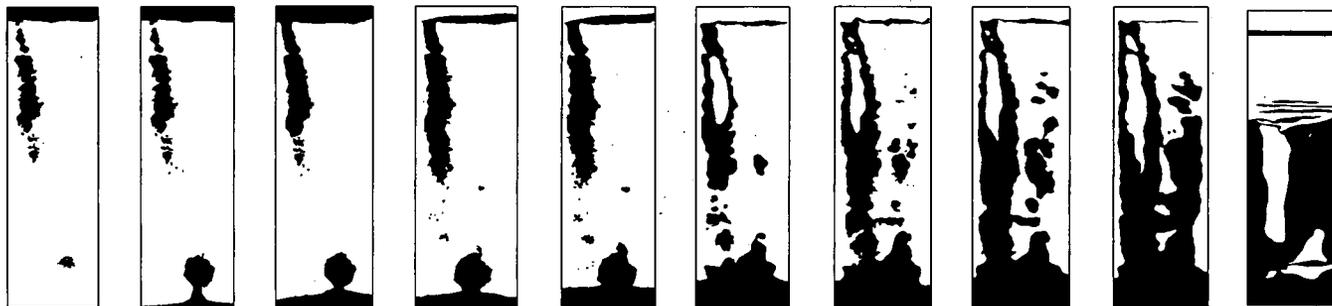
### 3. Beobachtungen und Erklärungsansätze:

Das angefärbte Beregnungswasser dringt zunächst frontal in den Boden ein, jedoch schon nach kurzer Zeit ist ein zungenförmiger Durchbruch der Farblösung bis in größere Tiefen zu erkennen (Abb. 1, Bild 1). Im weiteren Beregnungsverlauf (Bild 1-5) wandert die Zunge tiefer und wird dabei breiter. Ab Beregnungsgabe N=60 mm entfärbt sich die Zunge

---

\*Institut für Bodenwissenschaften, von-Siebold-Str. 4, 37075 Göttingen,  
EMail: csiebne@gwdg.de

Abbildung 1: Die räumliche Solutverteilung in einem Sandbassin im Verlauf eines Farbstoffinfiltrationsversuches. (N= Beregnungswasser nach dem Farbstoff-Puls in l/m<sup>2</sup>; S=Sickerwasser l/m<sup>2</sup>):



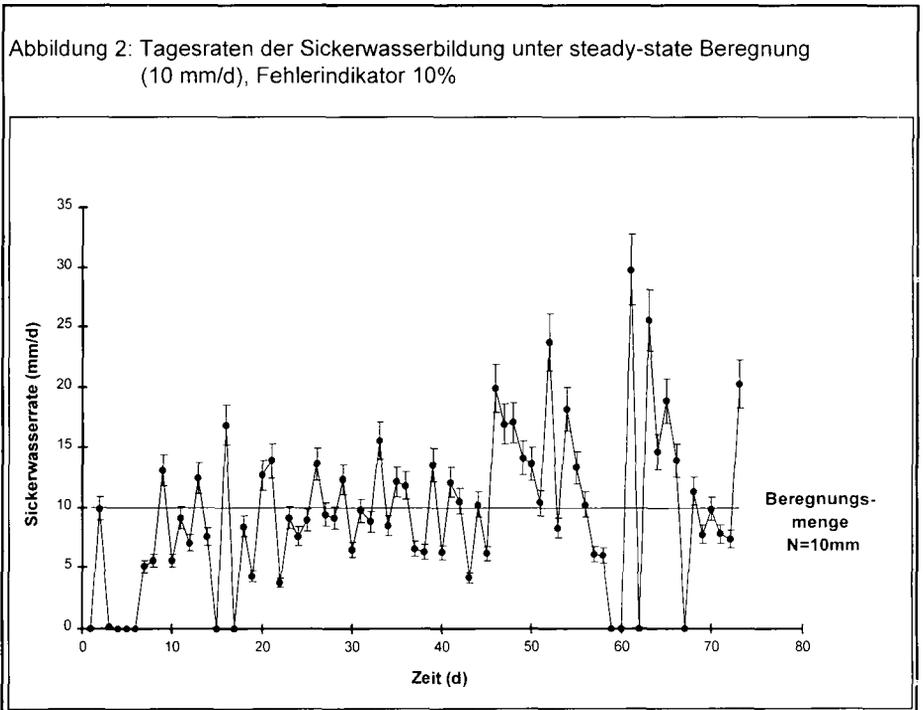
| Bild 1  | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8     | 9     | 10    |
|---------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| N= 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 | 60,0 | 90,0 | 120,0 | 230,0 | 710,0 |
| S= 9,4  | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 15,1 | 39,3 | 68,0 | 92,4  | 152,1 | 720,0 |

sich von Innen heraus. Das letzte Bild (Abb. 1, Bild 10) zeigt die bevorzugte Abflußbahn völlig, der daneben liegende Sand fast entfärbt (in Abb. 1 nicht zu erkennen, da keine Farbdifferenzierung vorgenommen worden ist). Oben sind einige Wasserlamellen sichtbar. Die Abbildung 2 zeigt die Tagesraten der Sickerwasserbildung. Die Beregnungsrate wird nur ausnahmsweise wiedergefunden (10 % Fehlerindex).

Zur Erklärung:

- 1.) In der bevorzugten Fließbahn findet eine longitudinale, in Fließrichtung verlaufende Dispersion statt, die nur ein geringes Bodenvolumen einnimmt.
- 2.) Der Tracer bewegt sich aus dem langsamer fließenden Randbereich der Fließbahnen transversal, also senkrecht zur Fließbahn. Nach Entfärbung der Fließbahn diffundiert Farblösung vom Randbereich in Richtung Fließbahnmitte. Die präferentielle Fließbahn bewirkt ein deutliches Vorseilen des Tracers, die transversale Dispersion ist für das ausgeprägte tailing verantwortlich.

Abbildung 2: Tagesraten der Sickerwasserbildung unter steady-state Beregnung (10 mm/d), Fehlerindikator 10%



#### 4. Schlußfolgerungen:

Der Wasserabflußraten in zungen- oder dochtartigen Abflußbahnen (Abb. 2) können nicht vorhergesagt werden. Dispersive Transportmodelle können bei fein texturierten Böden, z.B. aus Löss (BEESE et al. 1979) und in fein strukturierten Böden (SCHLINDWEIN 1992) angewendet werden.

Dispersions-Modelle für Sandböden müßten also zusätzlich zum herkömmlichen Ein-Region-Modell einen makroskopischen Ansatz beinhalten, der den schnellen Lösungsstranport in den Fließbahnen beschreibt, als auch Austausch mit der weniger mobilen Phase. Solche Zwei-Regionen-Ansätze werden schon auf Böden mit stark ungleichmäßiger Porengrößenverteilung angewendet (ZURMÜHL & DURNER 1996).

## 5. Literatur:

- BEESE, F. & PLOEG, R.R. VAN DER (1979): Simulation des Anionen-Transportes in ungestöten Bodensäulen unter stationären Bedingungen. *Z. Pflanzenern. Bodenk.* **142**: 69-85
- DEKKER, L.W. UND RITSEMA, C.J. (1994): How water moves in a water repellent sandy soil: 1. Potential and actual water repellency. *Water Resour. Res.* **30**, 2507-2517
- EHWALD, E., VETTERLEIN, E. & BUCHHOLZ, F. (1961): Das Eindringen von Niederschlägen und Wasserbewegungen in sandigen Waldböden. *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenk.* **93**, 202-209
- KUNG, K.-J.S. (1990): Preferential flow in a sandy vadose zone: 2. Mechanism and implications. *Geoderma* **46**: 59-71
- BOOLTINK, H.-W.-G. & BOUMA, J. (1991): Physical and morphological characterisation of bypass flow in a well-structured clay soil. *Soil Sci. Am. J.* **55**(5): 1249-1254
- MOSCHREFI, N. (1967): Modelluntersuchungen über die Ursachen, Größen und Wirkungen der Wasserbewegung im Boden bei ungesättigtem Feuchtezustand. *Diss., Inst. f. Bodenkundl., Univ. Göttingen*
- SCHLINDWEIN, S.L. (1992): Dispersiver Tracer- und Austauschionen-Transport bei geringem ungesättigtem Flux durch Aggregatpackungen des Basalt-Latosolo-Roxo Südbraziens. *Gött. Bodenkundl. Ber.* **101**: 1-152
- WHITE, R.E. (1985): The influence of macropores on the transport of dissolved and suspended matter through soil. *Adv. Soil Sci.* **3**: 95-120
- ZURMÜHL, T. & DURNER, W. (1996): Modeling transient water and solute transport in a biporous soil. *Water Resour. Res.* **32**(4): 819-829

## Estimation of the influence depth of the ground wave of ground-penetrating radar for the determination of the spatial distribution of soil water content

von

SPERL,C.; STANJEK,H.

### 1 Introduction

Accurate in-situ measurements of the volumetric soil water content ( $\theta_v$ ) are of utmost importance for agriculture, hydrology and environmental research. The standard gravimetric method of taking soil samples of known volume and recording their weight loss after oven drying is time consuming and destructive to a site.

Modern methods to investigate the water content are time domain reflectometry (TDR) (Topp et al., 1996), capacitance sensors (Nadler and Lapid, 1996), remote-sensing techniques (Ulaby et al., 1996) and others. Beside the universal gravimetric method, TDR has become a widely accepted method during the past decade. TDR has been designed as an instrument for an easy and rapid measurement of the shallow subsurface water content, which can either record at high spatial or temporal resolution. Because the sampling volume is several  $\text{cm}^3$ , TDR shows disadvantages concerning the evidence of this small amount of volume in large-scale field surveys. Remote-sensing techniques detect only the water content in the uppermost surface.

The presented way to use GPR for determination of  $\theta_v$  in the subsurface, overcomes the limitations mentioned above. This paper is concerned 1) with the estimation of the influence depth of the ground wave and 2) with the determination of the spatial distribution of the soil water content on large-field scales.

### 2 Method and Material

#### 2.1 Principle of ground-penetrating radar

GPR is the recording of high-frequency electromagnetic waves (Fig.1) which propagate on different travelling paths from a transmitting to a receiving antenna. In contrast to conventional applications of GPR, the ground wave (direct wave) can be used best for the determination of  $\theta_v$ . The ground wave travels in the subsurface along the air-earth interface. Therefore, the ground wave penetrates the zone of interest directly from the transmitting to the receiving antenna at a known travel path. Because the influence depth of the ground wave increase with the decreasing of the frequency, the vertical changes in  $\theta_v$  are determinable by varying the antenna frequency (Sperl et al., 1995).

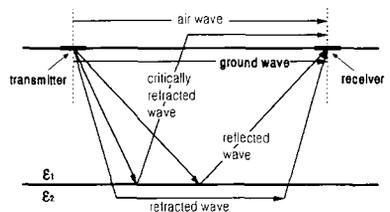


Figure 1. The travelling paths of different GPR waves

## 2.2 Relationship between ground wave velocity and volumetric water content

The velocity of the ground wave in low conductive materials depends mainly on the real part of the dielectric constant ( $\epsilon'$ ), which can be expressed by  $v = c/\epsilon'^{1/2}$ , where  $c$  is the speed of light in air. Since  $\theta_v$  correlates with  $\epsilon'$  of the material,  $\epsilon'$  can be calculated from the travel time of the ground wave, and therefore the water content can be estimated. The relationship between  $\theta_v$  and  $\epsilon'$  can be described either by empirical functional relationships or by mixing models, which take into account the physical and dielectrical properties of the soil components. In this study the following third-order polynomial published by Topp et al. (1980) was used.

$$\theta_v = -5,3 \cdot 10^{-2} + 2,9 \cdot 10^{-2} \epsilon' - 5,5 \cdot 10^{-4} \epsilon'^2 + 4,3 \cdot 10^{-6} \epsilon'^3$$

## 2.3 Field sites

Field model experiments were carried out on a sand-filled pit (6 x 8 x 1.5 m) with adjustable water levels for systematic studies of the ground wave behavior, its accuracy and its influence depth. Large-scale field measurements were carried out at the Scheyern Experimental Farm of the research network *Forschungsverbund Agrarökosysteme München* (FAM) in the Tertiary hills of southern Germany. A PulseEKKO GPR with antenna frequencies ranging from 900 - 100 MHz was used.

## 3. Results

### 3.1 Model experiments

Figure 2 shows the travel time variation when crossing the border of the sand pit, caused by differences in water content between the dry sand and the wet gravel. To identify the ground wave in the radar-gram, an improved technique is used (Du, 1995). In order to prevent the ground wave from not being detected, which is caused by superimposition through a reflected or critically refracted wave, a combination of a

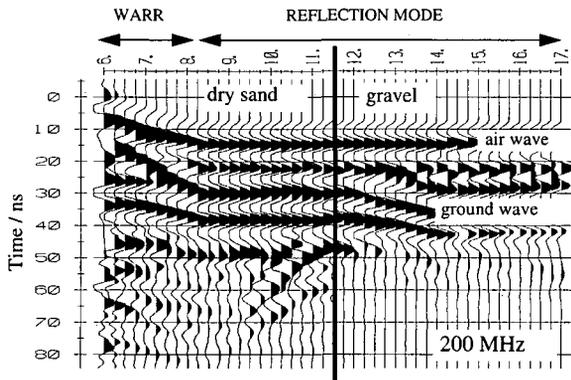


Figure 2. Profile across the border from a dry sand to a surrounding gravel.

WARR (Wide Angle Reflexion and Refraction) and a reflection mode with a common offset is used. Using the WARR mode, the optimal antenna offset and a reference velocity of the ground wave is determined which is then used to record and calculate the velocity variation along the profile. Subsequently, by using the equation of Topp et al., the variation of  $\theta_v$  can be calculated from travel time or wave velocity, respectively.

### 3.2 Frequency dependence of the influence depth of the ground wave

The water content was measured with all frequencies at different heights above the capillary fringe.

The top of the capillary fringe, determined with a TDR for every adjusted height of free water table, separates sharply the upper dry from the lower wet layer. Fig. 3 a-d show the GPR water content versus frequency for four different heights above capillary fringe (equivalent to thickness of the dry layer). In case a) that of the saturated sand, the same water content was measured for all frequencies, because of the homogeneous water distribution. Similar results were obtained in case d) when the height above the capillary fringe was sufficient to create a homogeneous dry layer for all frequencies. Therefore, all measured water contents were approximately  $0.1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ , the value of the dry sand. Only in case b) and c) we found different water contents depending on the antenna frequency.

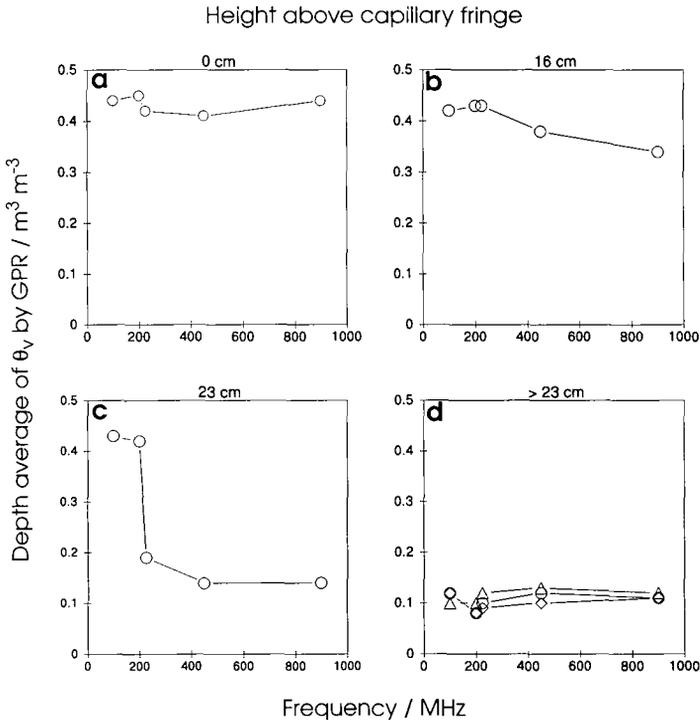


Figure 3. Average water content of GPR depending on frequencies for different heights above capillary fringe.

In case b) the water content decreases slowly with increasing the frequency. The reason is, that with a decreasing influence depth, the influence of the high water content in the capillary fringe on the ground wave velocity is continuously lessening. In case c) the influence depth of the 225, 450 and 900 MHz antennae is not sufficient to reach far enough into the capillary fringe. Subsequently the responding water contents converge to that of the dry sand.

### 3.3 Large-scale field survey

Seasonal variations of  $\theta_v$  were defined several times a year with different frequencies on a 1 ha field at approximately 1000 measuring points. The result of the 100 MHz antennae measurements from March (Fig. 4a) show a typically higher water content for the end of the winter than in autumn (Fig. 4b). In October the water content differed from that of March as well in absolute values as in their spatial distribution.

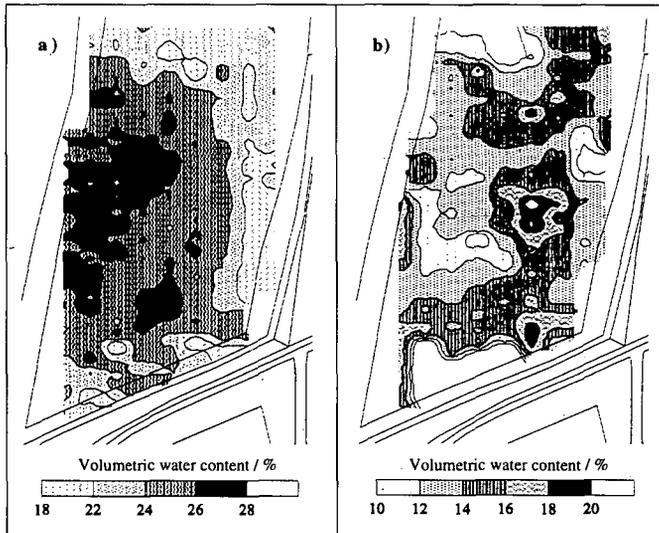


Figure 5. Comparison of the volumetric water content measured with GPR on a 1 ha field of March (a) and October (b) 1995 with 100 MHz antennae.

#### 4 Conclusion

Because the sampling volume is about 1 to 2 m<sup>3</sup>, GPR is a suitable method for estimating the soil water content on large field-scales. GPR allows a non-destructive, rapid determination of  $\theta_v$ . With measurements at different times and at different frequencies, both the temporal and spatial variation of  $\theta_v$  is detectable.

#### Acknowledgement

The scientific activities of the research network *Forschungsverbund Agrarökosysteme München (FAM)* are financially supported by the Federal Ministry of Education, Scientific, Research and Technology (BMBF 0339370). Rent and operation expenses of the experimental farm in Scheyern are paid by the Bavarian State Ministry for Education and Culture, Science and Art.

#### References

- Du, S. (1995) Determination of water content in the subsurface with the ground wave of ground-penetrating radar, Thesis, Institut für Allg. u. Angew. Geophysik, LMU München, Germany.
- Nadler, A. and Lapid, Y. (1996) An improved capacitance sensor for in-situ monitoring of soil moisture, *Aust. J. Soil Res.*, **34**, 361-368.
- Sperl, C., Du, S., Fuß, C. (1995) Erweiterung des Georadar-Verfahrens zur Erfassung der Bodenfeuchte vom 2-dimensionalen auf den 3-dimensionalen Raum. *Mittlg. Dtsch. Bodenkdl. Ges.* **76**, 1275-1278
- Topp, G.C., Davis, J.L. and Annan, A.P. (1980) Electromagnetic determination of soil water content: Measurements in coaxial transmission lines. *Water Resour. Res.*, **16** (3), 574-582.
- Topp, G.C., Watt, M. and Hayhoe, H.N. (1996) Point specific measurements and monitoring of soil water content with an emphasis on TDR, *Can. J. Soil. Sci.*, **76**, 307-316.
- Ulaby, F.T., Dubois, P.C. and van Zyl, J. (1996) Radar mapping of surface soil moisture, *J. Hydrol.*, **184**, 57-84.

## Regionale Verlagerung von Bromid in der ungesättigten Zone - Messung und Modellierung

von

STRECK,Th.; KUMKE,Th.; RICHTER,J.

### Einleitung

Bei regionalen Simulationen des Stofftransportes im Boden wird üblicherweise das Gebiet in (rechnerisch) homogene Blöcke unterteilt. Für jeden Block wird dann, fast immer mit der eindimensionalen Konvektions-Dispersions-Gleichung (KDG), die Verlagerung berechnet. Die Wahl der KDG setzt voraus, daß der Transportprozeß im Maßstab eines Blockes, der oft etwa dem sogenannten Feldmaßstab (ca. 0.5-10 ha) entspricht, konvektiv-dispersiv ist. Diese Annahme beinhaltet die vollständige laterale Durchmischung innerhalb eines Blocks (Flühler et al., 1996). Der KDG in dieser Hinsicht entgegengesetzt sind die stochastisch-konvektiven Modelle, deren bekanntester Vertreter das CLT-Modell von Jury (1982) ist. Zwischen diesen Extremen (in praxi meist recht nahe bei den stochastisch-konvektiven Modellen) liegen die Bodensäulen-(PSC)-Modelle, bei denen angenommen wird, daß sich ein Feld als Ensemble von isolierten Bodensäulen mit zufälligen Eigenschaften darstellen läßt. Die Durchbruchkurven im Feldmaßstab ergeben sich dann durch geeignete Mittelung der Durchbruchkurven der einzelnen Säulen. Die Berechnung erfolgt in der Regel durch Monte-Carlo Simulationen.

Neben der Wahl des geeigneten Modells besteht ein weiteres Problem in dessen Parametrisierung. Da die Modellparameter nur in den seltensten Fällen direkt (im Feldmaßstab) bestimmt werden können, müssen sie aus lokalen Messungen abgeleitet werden. Für die oben erwähnten Modellansätze (KDG, PSC und CLT) wurde hierfür ein Verfahren entwickelt und auf den Transport von Bromid in einem landwirtschaftlich genutzten Gebiet bei Nienwohde, Niedersachsen, angewendet (Streck et al., 1997). Den größten Teil des Gebietes bildet ein Zungenbecken aus der Saale-Kaltzeit mit meistens sandigen, im Norden zum Teil auch lehmigen Böden. Braunerden, im Westen und Norden auch Podsole und Gleye, sind der vorherrschende Bodentyp. Der Grundwasserflurabstand beträgt im Norden etwa 1 m und steigt nach Süden hin bis auf über 30 m an.

### Experimente

Im Untersuchungsgebiet wurden im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 179 lokale Verlagerungsexperimente mit KBr auf 4 Feinrastern (je 1 ha) und einem Grobraster (ca. 10 km<sup>2</sup>) durchgeführt. Auf den Feinrastern wurden im Winter 94/95 je 30 Konzentrationsprofile, auf dem Grobraster im Winter 95/96 48 Konzentrationsprofile aufgenommen. Außerdem wurden die Wassergehaltsprofile bestimmt. An die gemessenen Konzentrationsprofile wurden numerische Lösungen der KDG angepaßt. Dabei wurden drei Parameter (im weiteren Sinne) geschätzt: (a) die applizierte Masse pro Quadratmeter,  $m_0$ , (b) die Dispersionslänge  $\lambda$  und (c) der Faktor  $\zeta$ , der die zentral gemessene Infiltrationsrate auf einen lokalen Wert skaliert. Im wesentlichen bestimmt  $m_0$  die Fläche eines Konzentrationsprofils,  $\lambda$  die Spreizung und  $\zeta$  die Position des Peaks. Alle Parameter wurden innerhalb eines Profils als konstant angenommen. Die Mittelwerte aller 168 ausgewerteten Profile sind  $\zeta = 1.0$ ,  $\lambda = 1.8$  cm und  $m_0 = 91$  % der applizierten Masse, bei Variationskoeffizienten (VKs) von 46 ( $\zeta$  und  $m_0$ ) beziehungs-

<sup>1</sup>Institut für Geoökologie der TU, Langer Kamp 19c, 38106 Braunschweig

weise 263 % ( $\lambda$ ). Der über 1 m Bodentiefe gemittelte volumetrische Wassergehalt  $\theta$  beträgt im Mittel 0.21, bei einem VK von 40 %.

Die folgenden Ausführungen basieren auf den räumlichen Verteilungen von  $\zeta$ ,  $\theta$  und  $\lambda$ , die wir vereinfacht als gemessene Parameter bezeichnen werden. Die Variabilität der Applikation wird im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt. Die Variogramme der logtransformierten gemessenen Parameter sind in Abb. 1 dargestellt. Abb. 2 zeigt, daß  $\zeta$ ,  $\theta$  und  $\lambda$  auf den Feinrastern annähernd lognormal verteilt sind.

## Regionalisierung

Das Untersuchungsgebiet wurde in insgesamt 894 Blöcke (je 100 m x 100 m) diskretisiert. Für die Anwendung der oben eingeführten Modelle (KDG, PSC und CLT) werden die Verteilungen der lokalen Transportparameter  $V$  (Porenwasserfließgeschwindigkeit, m Tag<sup>-1</sup>) und  $D$  (Dispersionskoeffizient, m<sup>2</sup> Tag<sup>-1</sup>) auf jedem Block benötigt. Diese sind mit den gemessenen Parametern  $\zeta$ ,  $\theta$  und  $\lambda$  durch folgende einfache Beziehungen verknüpft:

$$V = \frac{\zeta I}{\theta \Delta t}$$

$$D = \lambda \frac{\zeta I}{\theta \Delta t}$$

wobei die übliche Annahme  $D = \lambda V$  getroffen wurde.  $I$  bezeichnet die lokale kumulative Infiltration während des betrachteten Zeitraumes  $\Delta t$ . Für die nachfolgend dargestellten Berechnungen wurden  $I = 300$  mm und  $\Delta t = 365$  Tage gesetzt. Entsprechend den Ergebnissen der Feinraaster-Experimente wurden die Verteilungen der gemessenen Parameter auf den Blöcken als lognormal angenommen. Dann sind auch  $V$  und  $D$  auf jedem Block lognormal verteilt (Morrison, 1967, Kap. 3.4). Die Parameter ihrer gemeinsamen Verteilung lassen sich aus den statistischen Parametern der Verteilung von  $\zeta$ ,  $\theta$  und  $\lambda$  berechnen. Diese wurden wie folgt geschätzt. Die Blockmittelwerte wurden durch Blockkriging interpoliert. Die Varianzen innerhalb der Blöcke wurden durch die Dispersionsvarianzen angenähert. Diese wurden anhand der in Abb. 1 gezeigten Variogramm-Modelle berechnet. Die Kovarianzen wurden über die Korrelationskoeffizienten geschätzt. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß die Kovarianzmatrix für alle Blöcke identisch ist. Aus den Verteilungen der lokalen Transportparameter wurden nach Salzmann und Richter (1995) effektive Transportparameter für die KDG ermittelt. Im Kern besteht das Verfahren darin, die Block-Mittel lokaler Konzentrationen als Lösungen der KDG zu interpretieren und die entsprechenden effektiven Parameter durch Kurvenanpassung zu ermitteln. Die lokalen Transportparameter dienen hierbei zur Charakterisierung der lokalen Konzentrationsprofile.

## Ergebnisse und Diskussion

Bei allen 894 Blöcken wurden die statistischen Momente der Laufzeitverteilung (auf die Einheitsfläche normierte Durchbruchkurve) für den jeweiligen Grundwasserflurabstand berechnet. Die mit den verschiedenen Modellen vorhergesagten mittleren Laufzeiten erwiesen sich, wie zu erwarten, als weitgehend identisch (Unterschiede bis max. 3 %). Ihr VK im Gebiet beträgt unabhängig vom Modell 57 %. Hinsichtlich der Varianzen weisen die Laufzeitverteilungen der Blöcke hingegen große Unterschiede auf. In Abb. 3 sind ihre VKs dargestellt. Die Abhängigkeit von der Transportstrecke spiegelt zunächst vor allem die bekannten Unterschiede zwischen konvektiv-dispersivem und stochastisch-konvektivem Transportprozeß wider. Daß die VKs des CLT-Modelles zudem konstant sind, hängt mit der oben erwähnten Näherung bei der Berechnung der Varianzen innerhalb der Blöcke zusammen. Außer bei kurzen Transportstrecken sind die Vorhersagen von PSC-Modell und CLT-Modell annähernd gleich, da der Einfluß der lokalen Dispersion mit der Transportstrecke schnell gering wird. Ab Transportstrecken von 1-2 m sind die VKs der KDG wesentlich geringer als jene der beiden anderen Modelle. Dieser Unterschied wirkt sich besonders auf die Vorhersage der ersten Ankunftszeit kleiner Konzentrationen eines Stoffes aus. Für „worst case“-Simulationen der Verlagerung umweltgefährdender Stoffe

ins Grundwasser sollten deshalb eher Bodensäulenmodelle (Monte-Carlo Simulationen) als die KDG verwendet werden.

Häufig zielen regionale Simulationen aber nur auf eine räumlich mittelnde Aussage ab. In diesem Fall tritt die Bedeutung der Modellwahl vor allem dann zurück, wenn die Blöcke in einem Untersuchungsgebiet sehr unterschiedliche mittlere Laufzeiten aufweisen. Solche Unterschiede können durch die Variabilität der Infiltration, des Wassergehaltes oder auch des Grundwasserflurabstandes bedingt sein. Im Untersuchungsgebiet tragen die Varianzen der Laufzeitverteilungen der Blöcke nur 2 (KDG), 13 (CLT) bzw. 14 % (PSC) zur Varianz der regionalen Laufzeitverteilung (Mittel über alle Blöcke) bei. Diese wird vor allem von der Variabilität des Grundwasserflurabstandes bestimmt.

Literatur: Flüher, H., W. Durner und M. Flury. Lateral solute mixing processes - a key to understanding field-scale transport of water and solutes. *Geoderma* 70:165-183. 1996. Jury, W. A. Simulation of solute transport using a transfer function model. *Water Resour. Res.* 18:363-368. 1982. Morrison, D. F. *Multivariate statistical methods*. New York, 1967. Salzmann, T., und J. Richter. Field scale vertical transport from horizontally variable local scale transport parameters. *Water Resour. Res.* 31:2453-2459. 1995. Streck, T., T. Kumke und J. Richter. Regional transport of nonsorbing tracer in unsaturated soil: Estimation and analysis of block-scale travel time moments. 1997. *Eingereicht*.

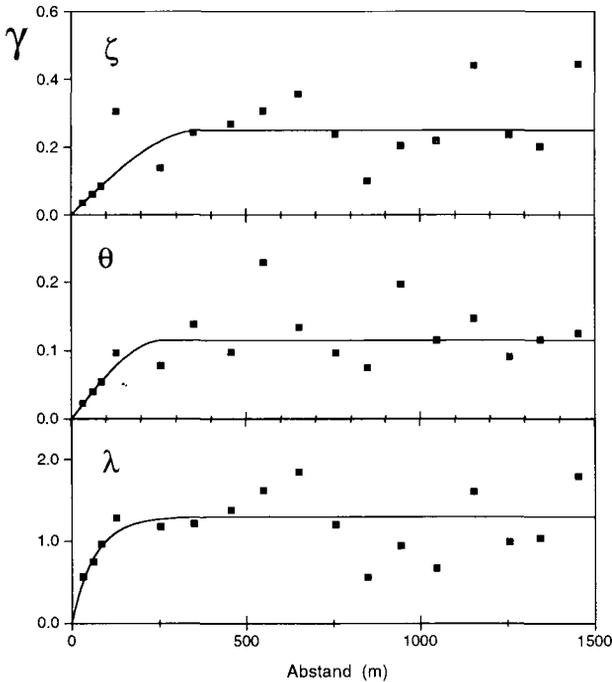


Abbildung 1: Variogramme der logtransformierten gemessenen Parameter.

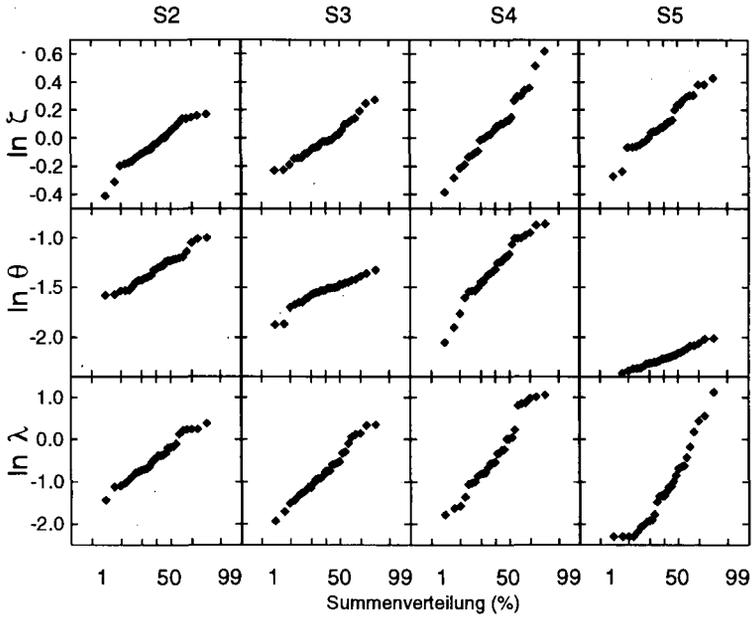


Abbildung 2: Verteilungen der logtransformierten gemessenen Parameter auf den vier Feinrastern S2, S3, S4 und S5.

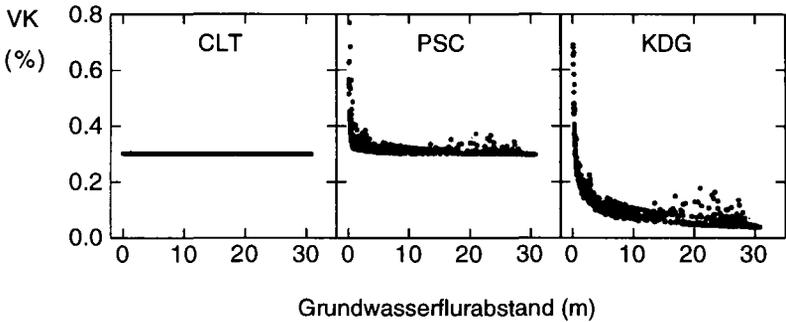


Abbildung 3: Mit den verschiedenen Transportmodellen (CLT, PSC, KDG) vorhergesagte Variationskoeffizienten der Laufzeiten aller Blöcke in Tiefe des Grundwasserspiegels.

## Modellierung der Porenstruktur aus morphologischen Daten zur Schätzung effektiver Materialfunktionen

von

VOGEL,H.-J.; ROTH,K.

Am Beispiel von 2 Horizonten einer Acker-Parabraunerde werden die effektiven Materialfunktionen  $\Theta(\psi)$  und  $K(\psi)$  sowohl experimentell bestimmt als auch aus der Porenstruktur abgeleitet. Aus Serienschnitten durch imprägnierte Bodenproben wird die 3-dimensionale Struktur des Porenraumes rekonstruiert. Die morphologische Porengrößenverteilung wird mit Methoden der mathematischen Morphologie gemessen und auf 3-dimensionale Netzmodelle abgebildet. Die hydraulischen Funktionen der Netzmodelle werden für verschiedene topologische Konfigurationen simuliert und mit experimentell bestimmten Funktionen verglichen.

### EINLEITUNG

Die Kapillardruck-Sättigungsbeziehung  $\Theta(\psi)$  und die Wasserleitfähigkeitsfunktion  $K(\psi)$  sind wesentliche Materialfunktionen von Böden. Sie charakterisieren die Verteilung und den Fluss des Bodenwassers in Abhängigkeit des Wasserpotentials und werden typischerweise an ungestörten Laborsäulen bestimmt. Phänomene des Transportes gelöster Stoffe wie „Preferential flow“ oder „Fingering“ sind quantitativ allerdings noch kaum verstanden. Ihre Ursache liegt in der subskaligen Heterogenität des Materials, welche auch als räumliche Struktur der hydraulischen Funktionen, bzw. deren Parameter innerhalb des betrachteten Bodenvolumens aufgefasst werden kann.

Die subskalige Heterogenität der Lagerungsdichte innerhalb von Laborsäulen kann mit röntgentomographischen Verfahren untersucht werden. Ein Beispiel aus dem Ap-Horizont einer Parabraunerde zeigt Abb. 1. Innerhalb dieser Probe lassen sich verschiedene Struktureinheiten deutlich unterscheiden. Als Arbeitshypothese gehen wir davon aus, dass die hydraulischen Funktionen mit den lokalen Lagerungsdichten skalieren, dass also im Röntgentomogram die Struktur der hydraulischen Funktionen sichtbar wird.

Die experimentelle Bestimmung der hydraulischen Funktionen für die kleinskaligen Struktureinheiten ist jedoch nicht praktikabel. In dieser Arbeit sollte geprüft werden, ob sich hydraulische Funktionen auch aus der Geometrie des Porenraumes ableiten lassen. Für zwei Horizonte wurde die mittlere Porengrößenverteilung morphometrisch bestimmt und auf einem Netzmodell abgebildet. An den Netzmodellen wurden die hydraulischen Funktionen für verschiedene topologische Konfigurationen der Netze simuliert und die Ergebnisse mit dem Experiment verglichen.

### METHODEN

**Experiment** Aus dem Ap- und Bt-Horizont einer Parabraunerde aus Löss wurden ungestörte Bodensäulen mit einem Durchmesser von 16 cm und einer Höhe von 10 cm entnommen. In einem

<sup>1</sup>Institut für Bodenkunde und Standortslehre, Universität Hohenheim, 70593 Stuttgart  
email: [hjvogel@uni-hohenheim.de](mailto:hjvogel@uni-hohenheim.de)

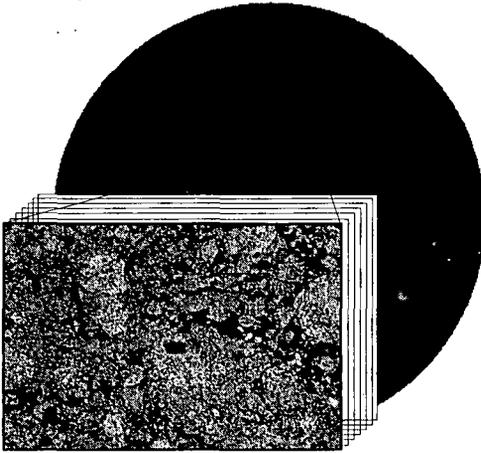


Abbildung 1: Röntgentomogramm (hinten) einer Bodensäule ( $d = 160$  mm) aus dem Ap-Horizont: Dichte Aggregate (hellgrau) liegen in einer lockern Matrix (dunkelgrau) mit wenigen grossen Poren (schwarz). Aus vertikalen Schnittserien durch imprägnierte Bodenproben (vorn) wurde bei einer Auflösung von  $13 \mu\text{m}/\text{Pixel}$  die 3-dimensionale Geometrie der Poren  $> 40 \mu\text{m}$  (schwarz) rekonstruiert.

instationären Multistep-Outflow-Experiment [Zurmühl, 1994] wurde der kumulative Ausfluss bei abnehmendem Wasserpotential am unteren Probenrand gemessen und über die Lösung des inversen Problems für die Richardsgleichung Parametrisierungen der hydraulischen Funktionen berechnet.

**Morphologie** Parallel zu den Bodensäulen wurden aus jedem Horizont 6 ungestörte Proben ( $8 \times 6 \times 4$  cm) entnommen und mit einem Polyesterharz imprägniert. Aus jeder Probe wurden zwei Serien von je 20 parallelen Schnitten ( $1523 \times 1011$  Pixel) hergestellt. Eine hochaufgelöste Serie mit  $\lambda = 13 \mu\text{m}/\text{Pixel}$  und einem Schnittabstand von  $d = 40 \mu\text{m}$ , ausserdem, zur repräsentativen Erfassung von grösseren Poren, eine schwächer aufgelöste Serie mit  $\lambda = 23 \mu\text{m}$  und  $d = 120 \mu\text{m}$ . Daraus konnte die 3-dimensionale Geometrie der Poren  $> 40 \mu\text{m}$  bzw.  $> 120 \mu\text{m}$  rekonstruiert werden.

Die Bestimmung der Porengössenverteilung erfolgte über die Erosion und Dilatation des Porenraumes mit kugelförmigen Strukturelementen [Vogel, 1997]. Dabei werden Poren herausgefiltert, deren hydraulischer Radius kleiner ist als der Radius des Strukturelementes. Die Anwendung von Strukturelementen mit Durchmessern von 40, 66, 92, 118, 162, 208, 254, 300 und  $346 \mu\text{m}$  führte direkt auf die morphologische Porengössenverteilung (Abb. 2).

**Netzmodelle** Als Grundstruktur für die Netzmodelle wurde ein flächenzentriertes Würfelgitter mit der Gitterkonstante  $\lambda$  gewählt. Die Verbindungen des Gitters repräsentieren dabei den Porenraum. Die Form der Verbindungen wurde als zylindrisch angenommen, ohne zusätzliches Volumen an den Gitterknoten. Durch die Verteilung verschiedener Radien auf die Verbindungen wurde die morphologisch gemessene Porengössenverteilung auf den Netzmodellen abgebildet. Dabei wurden 2 topologisch verschiedene Varianten realisiert: (i) Die Porengössen wurden zufällig verteilt und (ii) die Porengössen wurden so verteilt, dass sie einer vorgegebenen Autokovarianzfunktion (Korrelationslänge = 4 Knoten) genügen (Abb. 3). Je nach Gesamtporenvolumen  $> 40 \mu\text{m}$  wurde nur ein Teil der 12 möglichen Verbindungen pro Gitterknoten realisiert (im Ap ca. 6, im Bt ca. 4), sodass  $\lambda \approx 4r_{max}$ , wobei  $r_{max} = 173 \mu\text{m}$  den grössten Porenradius im Gitter darstellt.

Zur Simulation der Wasserdesorption wurden die Verbindungen der initial gesättigten Netzmodelle ( $64^3$  Knoten) bei verschiedenen Druckstufen  $\Delta p_i$  nach folgenden Regeln entwässert: (i) Der Radius  $r$  muss grösser sein als  $2\sigma_w(\rho_w g \Delta p_i)^{-1}$  und (ii) mindestens eine benachbarte Verbindung muss bereits entwässert sein. Diese Regeln wurden iterativ angewandt bis zum Erreichen des Gleichgewichtes für jede Druckstufe.

Zur Simulation der Leitfähigkeitsfunktion wurde auf jeder Entwässerungsstufe durch Anlegen eines Druckgradienten ein Fluss induziert. Als einfaches Fliessgesetz wurde das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz angenommen. Entwässerte Verbindungen wurden als nicht leitend betrachtet. Aufgrund der Massen-

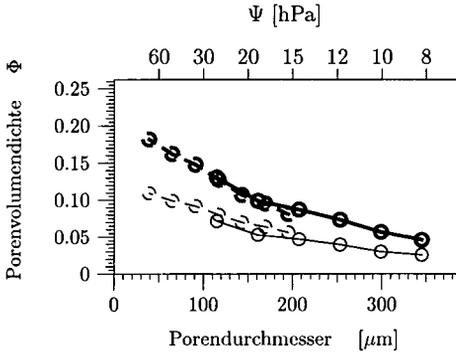


Abbildung 2: Morphologische Porengrößenverteilung im Ap- (fett) und Bt-Horizont bestimmt an Serienschritten mit hoher (gestrichelt) und schwächer (durchgezogen) Auflösung. Zum Vergleich mit der Desorptionscharakteristik (Abb. 4,5) können den verschiedenen Porengrößen „äquivalente Drücke“ zugeordnet werden, bei denen sie nach der kapillaren Steighöhengleichung entwässern würden.

erhaltung muss die Summe aller Flüsse an jedem Gitterknoten Null sein. Dies führt auf ein lineares Gleichungssystem, dessen Lösung die Druckverteilung auf die einzelnen Gitterknoten und damit das Fließfeld innerhalb des gesamten Gitters liefert.

### ERGEBNISSE

Die experimentell gemessenen hydraulischen Funktionen sowie die Simulationsergebnisse sind für die beiden Horizonte in Abb. 4 und 5 dargestellt. Die gemessenen Desorptionskurven zeigen eine charakteristische Abweichung von der Erwartung unter Annahme vollständiger Kontinuität der morphologisch bestimmten Porengrößen (Kapillarbündelmodell). Diese Abweichung kann mit Engstellen, also der Diskontinuität von Fließquerschnitten innerhalb des Porenraumes, leicht erklärt werden. Dieser Effekt kommt auch bei der Entwässerung der Netzmodelle zum Ausdruck. Sie zeigen einen deutlichen Luft Eintrittspunkt, der in den korrelierten Netzmodellen weniger ausgeprägt ist als in den zufälligen. Die Desorptionscharakteristik hängt nicht nur von der Porengrößenverteilung ab, sie ist ausserdem sehr sensitiv für die topologischen Eigenschaften des Porenraumes.

Die simulierten Leitfähigkeitsfunktionen, welche ausschliesslich auf morphologischen Daten beruhen, zeigen im Ap-Horizont eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen. Im

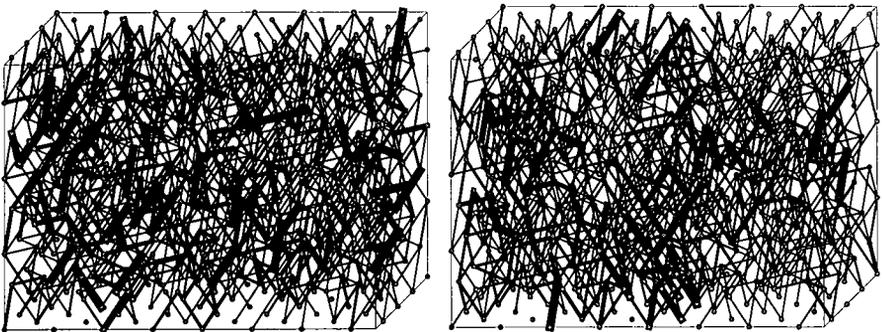


Abbildung 3: Netzmodelle zur Simulation der hydraulischen Funktionen mit zufälliger Verteilung der Porengrößen (links) und vorgegebener Autokorrelation (rechts).

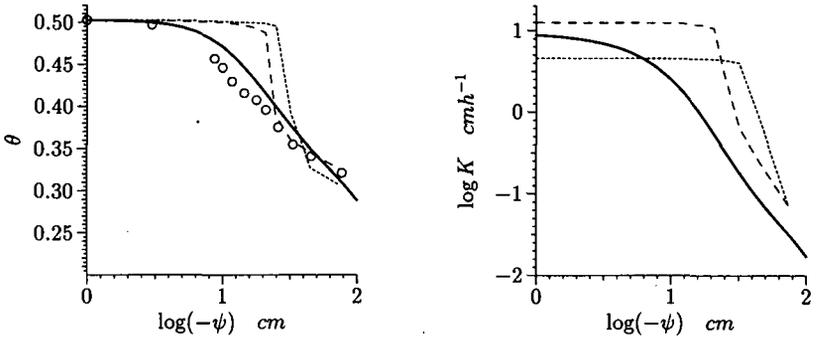


Abbildung 4: Links: Experimentell bestimmte Desorptionskurve (fette Linie) und Simulationsergebnisse in einem zufälligen (kurz gestrichelt) und einem korrelierten (lang gestrichelt) Gitter; die Symbole bezeichnen ein Kapillarbündelmodell unter Annahme der gemessenen morphologischen Porengrößenverteilung. Rechts: Experimentell bestimmte und simulierte Leitfähigkeitsfunktionen der verschiedenen Varianten.

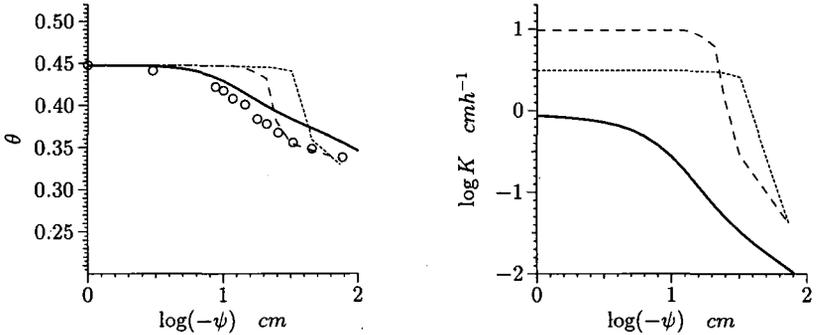


Abbildung 5: Wie Abbildung 4 aber für den Bt-Horizont

Bt-Horizont liegen die simulierten Werte deutlich höher als die gemessenen. Diese Diskrepanz kann damit erklärt werden, dass im Bt ein erheblicher Anteil der Poren  $> 40 \mu\text{m}$  isoliert, also nicht vernetzt vorliegt, wie in den Netzmodellen.

Die topologischen Eigenschaften des Porenraumes bestimmen die Form der hydraulischen Funktionen massgeblich und sollten daher in Poren-Modellen explizite berücksichtigt werden. Dies wird im nächsten Schritt quantitativ untersucht werden.

## Literatur

Vogel, H. J., 1997: Morphological determination of pore connectivity as a function of pore size using serial sections, *Europ. J. Soil Sci.*, **48**, 365-378.

Zurmühl, T., 1994, Validierung konvektiv-dispersiver Modelle zur Berechnung des instationären Stofftransports in ungestörten Bodensäulen, Bayreuther Bodenkundliche Berichte, Band 36.

Weitere Informationen: Beispiele von Bildern und Filme durch Böden unter, <http://www.uni-hohenheim.de/~hjvogel/home.html>.

## Räumlich verteilte Modellierung von Wasserhaushaltskomponenten

von

WEGEHENKEL, M.; KERSEBAUM, K. C.; PRIETZSCH, C., v. PONCET, F.

### 1.0 Einleitung

Die räumliche verteilte Modellierung von Wasserhaushaltskomponenten insbesondere des Sickerwasserabflusses aus der ungesättigten Bodenzone ist für eine ökosystemare Landschaftsanalyse ein unverzichtbarer Bestandteil. Im Rahmen einer derartigen Landschaftsanalyse werden vermehrt Modelle an Geographische Informationssysteme (=GIS) gekoppelt. Der folgende Beitrag stellt ein Beispiel für die Anwendung eines Modellierungssystems zur Berechnung von Wasserhaushaltskomponenten und die Anbindung dieses Systems an die Datenbasis eines GIS dar.

### 2.0 Untersuchungsgebiet

Das für die Berechnung ausgewählte Untersuchungsgebiet beinhaltet im südlichen Teil das Biospärenreservat "SCHORFHEIDE-CHORIN", weist eine Fläche von ca. 2500 km<sup>2</sup> auf und liegt in der Grundmoränenlandschaft NO-Brandenburgs. Die GIS-Datenbasis besteht aus einer detaillierten Satelliten-TM-Landnutzungsklassifikation (v. PONCET 1993), entsprechenden digitalen Karten der MMK (= Mittelmaßstäbige Landwirtschaftliche Standortkartierung (BGR 1994), quartärgeologischen Karten zur Grobklassifikation der Waldböden und einer digitalen Karte der Kreis- und Gemeindegrenzen. Diese digitalen Karten wurden im GIS überlagert und für die Simulationsrechnungen aufbereitet. Tageswerte von Lufttemperatur, Luftfeuchte, Globalstrahlung oder relative Sonnenscheindauer und Windgeschwindigkeit standen von 4 meteorologischen Stationen im Gebiet für die Simulationsperiode 1988-89 zur Verfügung. Diese vier Stationen wurden nach einer Gebieteinteilung und Kreiszuordnung von KRUMMBIEGEL & SCHWINGE 1990 über das Untersuchungsgebiet verteilt.

### 3.0 Modellrechnungen

Das Simulationsmodell wurde aus Modulen des Modellierungssystems MOBOWASI (WEGEHENKEL 1995) generiert und bestand aus

-Mehrschichtplattenmodell mit nichtlinearer Speicherkaskade zur Simulation des Bodenwasserhaushaltes in Verbindung mit einem Infiltrationsmodell nach HOLTAN

---

<sup>1</sup>Institut für Landschaftsmodellierung, ZALF e.V., Eberswalder Str.84, D-15374 Müncheberg

<sup>2</sup>GAF- Gesellschaft für angewandte Fernerkundung, Leonrodstr.68, D-80636 München

(1961) zur Berechnung des Oberflächenabflusses mit folgenden Eingangsdaten: Feldkapazität FK, permanenter Welkepunkt PWP, Parameter  $\lambda$  für die Speicherkaskade und gesättigte hydraulische Leitfähigkeit  $k_s$ ,  
 -TURC-Formel zur Ableitung der potentiellen Evapotranspiration basierend auf Globalstrahlung und Tagesmitteltemperatur  
 -semiempirisches Pflanzenmodell nach KOITSCH & GÜNTHER 1990 gekoppelt mit einem einfachenTemperatursummenmodell zur Anpassung an die aktuellen klimatischen Randbedingungen für die Berechnung von Evaporation, Interzeption und Transpiration. Parametrisierungen sind hier für ca. 20 landwirtschaftliche Fruchtarten sowie für Laub-, Nadel- und Mischwald verfügbar.

Die Eingangsgrößen in das Simulationsmodell wurden durch Datenmodelle abgeschätzt, die sowohl bodenphysikalische Kennwerte als auch Landnutzungsparameter aus den thematischen Inhalten der digitalen Karten im GIS ableiten können. Das Datenmodell Boden basiert im wesentlichen auf Zuordnung von Repräsentativprofilen zu den thematischen Inhalten der MMK nach WEISE 1977 und SCHINDLER ET AL 1996 über den Standortregionaltyp. Das Datenmodell für die bodenphysikalischen Parameter wird dabei in 4 Ableitungsschritten erstellt.

1. Zuordnung von Leitprofilen nach (Weise 1978 oder Schindler et al 1996 über das GIS-Attribut Standortregionaltyp z.B. D1a

| Standortregionaltyp = Bodenform MMK | Horiz. | Mächtigkeit (dm) | Ton (Gew%) | Schluff (Gew%) | Text. | Dichte (g cm <sup>-3</sup> ) |
|-------------------------------------|--------|------------------|------------|----------------|-------|------------------------------|
| D1a1=sR                             | AP     | 3                | 3          | 5              | Ss    | 1.55                         |
|                                     | Bsv    | 1                | 2          | 5              | Ss    | 1.58                         |
|                                     | C      | 6                | 2          | 5              | Ss    | 1.6                          |

2. Ableitung von FK und PWP nach der KA4-Tabelle 1 aus Dichte und Textur (AG Bodenkunde 1994)

| Text. | Dichte (g cm <sup>-3</sup> ) | FK(Vol%) | FK -PWP (Vol%) | GPV (Vol%) | PWP (Vol%) |
|-------|------------------------------|----------|----------------|------------|------------|
| Ss    | 1.55                         | 18.5     | 12             | 41         | 6.5        |

3. Ableitung von Ks (Ks in cm d<sup>-1</sup>) nach der KA4-Tabelle 2 (AG Bodenkunde 1994)

| Text. | Dichte (1.25-1.45 g cm <sup>-3</sup> ) | Dichte (1.45-1.65 g cm <sup>-3</sup> ) | Dichte ( $\geq 1.65$ g cm <sup>-3</sup> ) |
|-------|--|--|---|
| Ss    | 335                                    | 230                                    | 200                                       |

4. Zuordnung von VAN-GENUCHTEN(=VGN)-Parametern nach einer Tabelle nach BOHNE ET AL 1993

| Horiz. | Text. | Ks  | $\alpha_s$ | $\theta_s$ | $\theta_r$ | n       |
|--------|-------|-----|------------|------------|------------|---------|
| AP     | Ss    | 230 | 0.03283    | 0.411      | 0.05443    | 2.18568 |

Die hier skizzierte Datenableitung wird für jeden Standortregionaltyp in der Karte durchgeführt. Wie aus der Übersicht zur ersehen ist, können im Prinzip über das hier skizzierte Datenmodell auch komplexere Bodenwasserhaushaltsmodelle wie z.B. Darcy - oder Richards-Modelle parametrisiert werden, was aber bei Regionalsimulationen im Einzelfall genau geprüft werden sollte. Die Diskretisierung der Bodenprofile betrug 0.1m, die simulierte Profiltiefe lag je nach Bodentyp zwischen 130cm und 200cm. Die zeitliche Auflösung der Berechnungen lag bei einem Tag. Die Anfangswassergehalte im Profil zu Beginn der Simulationsrechnungen wurden auf Feldkapazität gesetzt. Das generelle Berechnungsschema bei der GIS-Modellierung zeigt Abb.1.

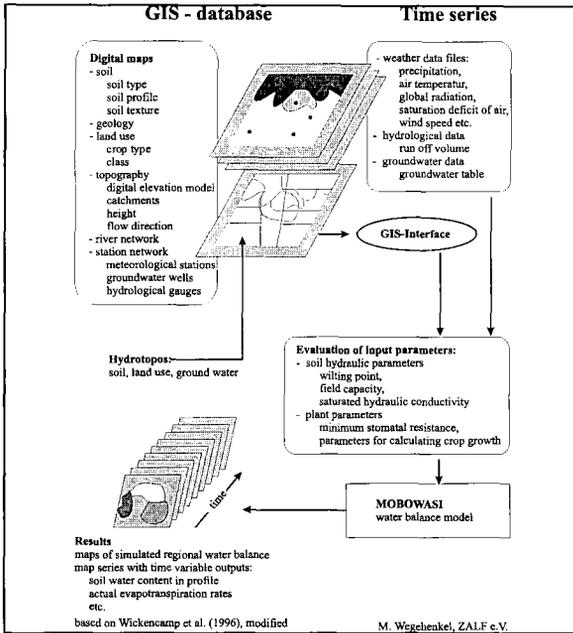


Abb.1: GIS-gestützte Wasserhaushaltsmodellierung (nach Wickencamp et al 1996)

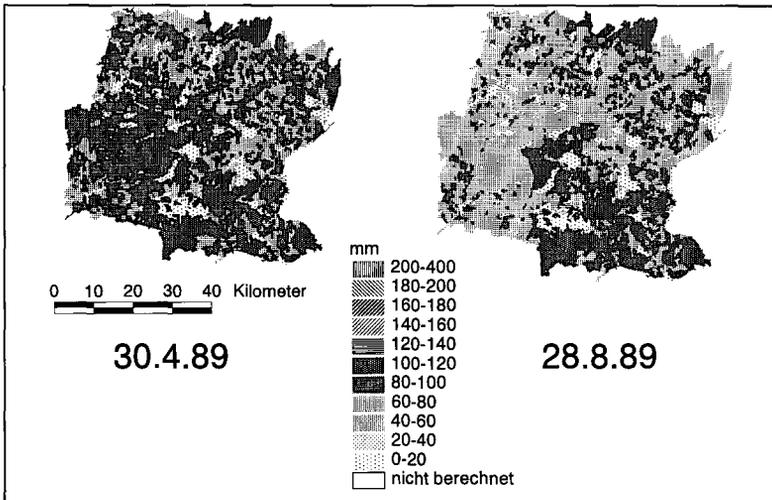


Abb.2: Simulierte Regionalverteilung Bodenwassergehalte (mm) 0-90cm von 2 Terminen

Ein Beispiel für ein mögliches Ergebnis der Modellrechnungen zeigt Abb.2. Die Simulationsgüte der hier vorgestellten GIS-Modellierung hängt im wesentlichen von den Datenmodellen Boden und Landnutzung sowie der Art der Regionalisierung der hydrometeorologischen Eingangsdaten wie z.B. Niederschlagsverteilung ab.

Die hier vorgestellte Methodik eignet sich zur Berechnung der aktuellen räumlichen Verteilung von Wasserhaushaltskomponenten. Zudem können durch Szenario-gestützte Manipulationen der digitalen Landnutzungsdatenbasis im GIS bzw. der Wetterdaten Einflüsse von Landnutzungsänderungen bzw. klimatologischer Randbedingungen auf den Landschaftswasserhaushalt abgeschätzt werden.

#### Literatur:

- AG BODENKUNDE (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung.- 3. Aufl. Schweizerbart Stuttgart
- BOHNE K., HORN R. AND BAUMGARTL TH. (1993): Bereitstellung von van Genuchten Parametern zur Charakterisierung der hydraulischen Bodeneigenschaften.- Zeitschrift für Pflanzen-ernähr. Bodenk.
- BGR (1994): Ergebnisse der Aufbereitung von Daten der Mittelmaßstäblichen Landwirtschaftlichen Standortkartierung (MMK) der ehemaligen DDR für länderübergreifende Bodenschutz.- BGR Berlin
- HOLTAN H.N. (1961): A concept for infiltration estimates in watershed engineering.- U.S. Dept. Agr. ARS, S.41-51
- KOITZSCH R. AND GÜNTHER R. (1990): Modell zur ganzjährigen Simulation der Verdunstung und der Bodenfeuchte landwirtschaftlicher Nutzflächen.- Arch. Acker-Pflanzenbau Bodenk. 24, S.717-725
- KRUMMBIEGEL D. & SCHWINGE W. (1991): Witterung-Klima, Datenzusammensetzung für Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg und Berlin.- Wettermat Potsdam, Eigenverlag des Deutschen Wetterdienstes
- TURC L. (1961): Evaluation des besoins en eau d'irrigation evapotranspiration potentielle.- Ann. Agron. 12, 13
- SCHINDLER U., WEGEHENKEL M., MÜLLER L. & EULENSTEIN F. (1996): Wirkung von Böden und Fruchtarten auf die Grundwasserneubildung jungpleistozäner Ackerstandorte Ostbrandenburgs.- Arch. Acker-, Pflanzenbau und Bodenkunde, 41, S.167-197
- VON PONCET F. (1993): Ökologisch orientierte Landnutzungsklassifikation des Biosphärenreservates "Schorfheide-Chorin" unter Verwendung zweier LANDSAT-TM-Aufnahmen.- Diplomarbeit am Institut für Physische Geographie Fachbereich Geowissenschaften Freie Universität Berlin
- WEGEHENKEL M. (1995): Modellierung des Wasserhaushaltes von landwirtschaftlichen Nutzflächen mit unterschiedlich komplexen Modellansätzen.- DGM 39 H.2, S.58-68
- WEISE K. (1977): Methodik und Ergebnisse der bodenhydrologischen Kennzeichnung von landwirtschaftlich genutzten Bodenformen mit Folgerungen für die Intensivierung der Pflanzenproduktion, insbesondere für die Melioration.- Forschungszentrum für Bodenfruchtbarkeit.- Diss. B.
- WICKENKAMP V., BEINS-FRANKE A., MOSIMANN TH. & DUTTMANN R. (1996): Ansätze zur GIS-gestützten Modellierung dynamischer Systeme und Simulation ökologischer Prozesse.- Salzburger Geographische Materialien Heft 24, Selbstverlag des Institutes der Geographie der Universität Salzburg

# Transport eines konservativen Tracers auf der Kleinzugsgebietsskala: Regionalisierungskonzept und erste Ergebnisse

von  
ZEHE, E.

## 1. Fragestellung

Die Infiltration spielt eine Schlüsselrolle beim Verständnis und bei der Modellierung des Verbleibs grundwassergefährdender Stoffe im Boden (Flury, 1995 a und b; Schmidt, 1996). Vor allem präferentielles Fließen erzeugt eine enorme kleinskalige Variabilität des Infiltrationsprozesses. Unterschiede auf der Hangskala werden durch räumliche Schwankungen im Makroporensystem, der Vorfeuchte und der Bodenbearbeitung erzeugt. Um die räumliche Variabilität der Infiltration im Testgebiet des Weiherbachprojekts zu untersuchen, wurden auf 12 Versuchsflächen im Weiherbachgebiet sowohl das Makroporensystem (Schmaland, 1996; Zehe, 1996) untersucht als auch Beregungsexperimente mit einem Tracermix aus Brilliant Blau und Bromid durchgeführt. Dabei standen folgende Fragen im Vordergrund:

- Wie gut wird der Infiltrationsprozeß im Feld durch den Fließvektor an einem Gitterpunkt in einem numerischen Modell (z.B. CATFLOW, Maurer, 1997) repräsentiert? Wie gut stimmen Modellskala und Probeßkala überein?
- Gibt es eine räumliche Systematik im Infiltrationsverhalten (strukturierte Variabilität) und wie ist diese Systematik begründet? Welche Bereiche zeigen klassische Infiltrationsfronten bzw. neigen zum präferentiellen Fließen?
- Läßt sich die kleinräumige Struktur eines Infiltrationsmusters mit einem einfachen Verfahren formalisieren? Können Infiltrationsmuster mit diesem Formalismus hinsichtlich ihrer "Präferentialität" verglichen werden?
- Kann hierdurch das Weiherbachgebiet in Flächen ähnlicher Infiltrationsneigung eingeteilt werden?

## 2. Das Makroporensystem im Weiherbachgebiet

Das Weiherbachgebiet liegt im Kraichgauer Hügelland (Löß auf Keuper) und ist intensiv landwirtschaftlich genutzt. Das Makroporensystem besteht aus den in guter Nahrung vertikalen Gängen anezischer Regenwürmer. Unterhalb der Pflugscholle ist das Gangsystem stationär, im Pflug-

horizont unterliegt es einer saisonalen Variation durch die Bodenbearbeitung. An 12 Standorten wurden die Wurgänge auf 2 Parallellinien von 0,25 m<sup>2</sup> abhängig von ihrem Radius und ihrer Tiefe gezählt. Dabei zeigen die Kolluvien systematisch eine höhere Zahl der Wurgänge mit Durchmesser 6 - 8 mm und über 8 mm. Die gleichmäßige Feuchte und der erhöhte Tonanteil in den Kolluvien führen zu besseren Lebensbedingungen für Regenwürmer (Ehrmann, 1996). Abbildung 1 zeigt die Beispielhaft die Verteilung der Regenwurgänge in einem Kolluvium (Leisherfuß am Hangfuß) und am Hangtop (Pararendzina am Meßpunkt 23). Durch Vernachlässigen der kinetischen Energie in der Bernoulligleichung, läßt sich die mittlere Flußdichte  $j$  in einer einzelnen Makropore durch das Gesetz von Hagen Poiseuille als Funktion des Penradius  $r$  annähern. Im wesentlichen gilt:

$$j \propto r^2$$

Durch Summation über alle Makroporen und Gewichtung mit dem Flächenanteil der Makroporen am Transportquerschnitt, ergibt sich der geschätzte Beitrag des gesamten Makroporensystem zur gesättigten Flußdichte und damit zur gesättigten Leitfähigkeit. Die gesättigte

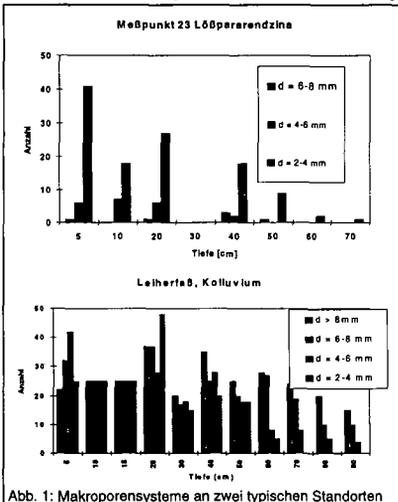


Abb. 1: Makroporensysteme an zwei typischen Standorten

Makroporensystem zur gesättigten Flußdichte und damit zur gesättigten Leitfähigkeit. Die gesättigte

Gesamtleitfähigkeit  $K_{smakro}$  nimmt in Relation zur Matrixleitfähigkeit  $K_{smatrix}$  des Makroporensystems hangabwärts deutlich zu. Die Relationen in Tab. 1 stimmen mit Untersuchungen von Schäfer (1996) und Delbrück (1996) überein.

| Hangposition           | $K_{smakro}/K_{smatrix}$ |
|------------------------|--------------------------|
| Hangtop (Pararendzina) | < 1                      |
| Hangmitte ?            | 1 - 3                    |
| Hangfuß (Kolluvium)    | > 10                     |

Tab. 1.: Verhältnis aus Makroporen- und Matrixleitfähigkeit an typischen Hangpositionen

Präferentielles Fließen beim Infiltrationsprozeß wird wesentlich durch das Makroporensystem, die Vorgeuchte und Bodenbearbeitung (Jahreszeit) beeinflusst und ist somit ein multivariates Problem. Sowohl die Leitfähigkeit des Makroporensystem als auch die Vorgeuchte sollten bei natürlichen Ereignissen einen starken Einfluß auf die Infiltration ausüben. Beide Größen werden durch die Topographie (Hangposition) systematisch beeinflusst. Daher ist die in Abb. 3. dargestellte Systematik bei natürlichen Infiltrationsereignissen denkbar.

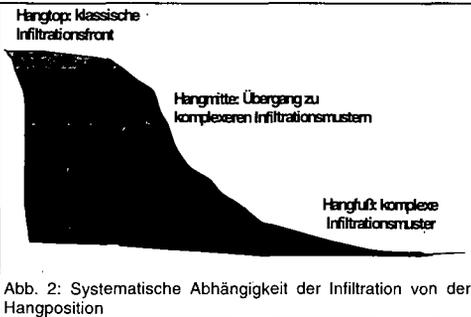


Abb. 2: Systematische Abhängigkeit der Infiltration von der Hangposition

### 3. Tracerversuche im Weiherbachgebiet

An 13 Standorten wurden ca. 2m<sup>2</sup> mit einem Tracermix aus Bromid (C = 0.165 g/L) und dem Lebensmittel Farbstoff Brilliant Blau (C= 4 g/L) mit ca. 24 mm in vier Stunden beregnet. Tabelle 2 zeigt die Hangposition der Beregnungsstandorte, die Bodentypen und die Vorbodenfeuchte in

den oberen 15 cm der Versuchsflächen.

|                  |              |              |               |              |               |
|------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| Versuchsfläche   | Mpkt. 1      | Mpkt. 23     | Weiherberg    | Mpkt. 21     | Leihertaß     |
| Hangposition     | Hangtop      | Hangtop      | Hangtop       | Oberhang     | Hangmitte     |
| Bodentyp         | Pararendzina | Pararendzina | Pararendzina  | Pararendzina | Parabraunerde |
| Bodenfeuchte (%) | 33.5         | 22.8         | 15.9          | 16.8         | 20.5          |
| Versuchsfläche   | Altenberg    | Mpkt. 5      | Mpkt. 3       | Rohrgrund    | Leihertaß     |
| Hangposition     | Hangmitte    | Hangmitte    | Unterhang     | Hangmitte    | Hangfuß       |
| Bodentyp         | ?            | Kolluvium    | Parabraunerde | Kolluvium    | Kolluvium     |
| Bodenfeuchte (%) | 18           | 17.1         | 22.8          | 24.3         | 23.6          |

Tab.: 2 Bodentyp, Hangposition und Vorgeuchte der Beregnungsstandorte

Einen Tag nach der Beregnung wurden 2 Vertikalschnitte in die Meßparzelle gegraben und die Infiltrationsmuster photographiert. Danach wurden mit einer Auflösung von 10 cm, 100 ccm Bodenproben aus den Schnitten entnommen (Fluy und Flüher, 1995 a und b). Die Fließmuster auf den Photos wurden auf einem Raster von 2,5 \* 2,5 cm in eine Grauwertverteilung umgerechnet. Der Grauwert einer Rasterzelle entspricht dem gefärbten Flächenanteil der Zelle. Die Bodenproben liefern mit ihrem Bromidgehalt die Konzentrationsverteilung des Bromids in einem Vertikalschnitt zu einer festen Zeit. Die Wiederfindung des Bromid liegt im Bereich von 70 - 105 %. Abbildung 3 zeigt zwei typische Fließmuster (Grauwertbilder). Die Infiltration am Hangtop (linkes Bild) entspricht durchaus dem klassischen Bild. Im Kolluvium hingegen zeigt sich ein wesentlich komplexeres Fließverhalten.

### 4. Vergleich der Infiltrationsmuster

Um die Infiltrationsmuster bzw. Bromidverteilungen der Beregnungsstandorte hinsichtlich ihrer räumlichen Struktur vergleichen zu können, müssen Begriffe wie „klassische Infiltrationsfront“ und

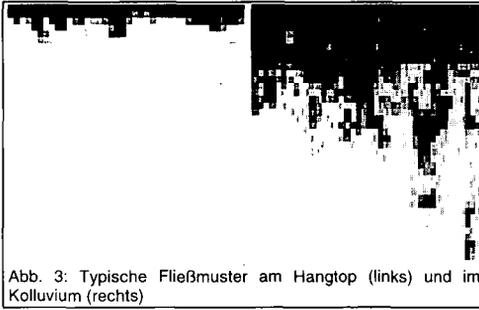


Abb. 3: Typische Fließmuster am Hangtop (links) und im Kolluvium (rechts)

„präferentiell“ formalisiert werden. Dies gelingt für die Grauwert- bzw. Bromidverteilungen bereits mit einfachen statistischen Hilfsmitteln. Die jeweilige Verteilung wird dazu in N vertikale Säulen eingeteilt und in jeder Säule wird die Tiefe (z - Koordinate) des (Grauwert/Bromid-) Schwerpunkts bestimmt. Für die Grauwertverteilung ist N=40 durch das Raster, für die Bromidverteilung N=10 durch die Dichte der Probenahme vorgegeben. Anhand dieser horizontalen Schwerpunktsverteilung werden folgende statistischen Kenngrößen geschätzt:

- *Der Mittelwert:* Er mißt die Schwerpunktsverlagerung im horizontalen Mittel.
- *Die Standardabweichung:* Sie mißt die Variabilität der Schwerpunktsverlagerung.
- *Das 3. Zentralmoment:* Es mißt die Asymmetrie der Schwerpunktverteilung. Ausreißer zu großen Tiefen führen zu positivem, Ausreißer zu kleinen Tiefen zu negativem 3. Zentralmoment.
- *Das 4. Zentralmoment:* Mißt ob sich die Variabilität eher im  $2\sigma$ -Bereich (negatives Moment) oder außerhalb des  $2\sigma$ -Bereichs stattfindet (positives Moment).

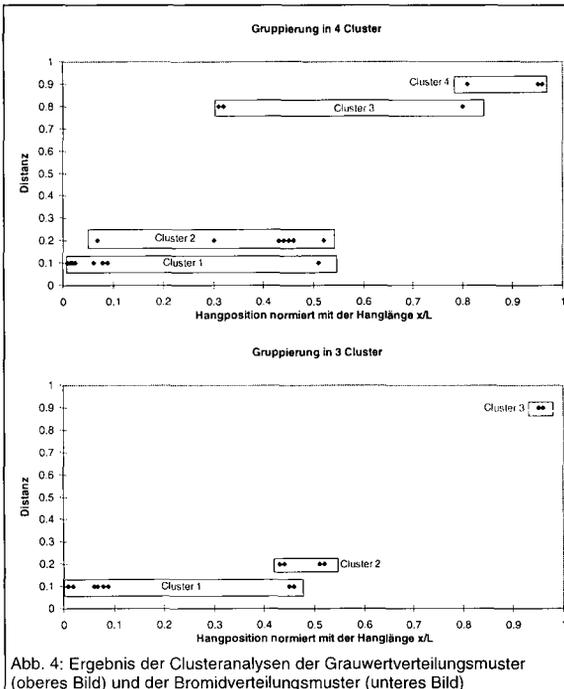


Abb. 4: Ergebnis der Clusteranalysen der Grauwertverteilungsmuster (oberes Bild) und der Bromidverteilungsmuster (unteres Bild)

Somit erhält jede (Grauwert/ Bromid-) Verteilung einen Code aus diesen 4 Momenten, der räumliche Aspekte der vertikalen Schwerpunktsverlagerung widerspiegelt. Faßt man diesen Code als verallgemeinerte Koordinaten in einem 4 dimensional Zustandsraum auf, ermöglicht eine Clusteranalyse ähnliche Objekte (Verteilungen mit geringem Abstand zueinander) zu Gruppen (Clustern) zusammenzufassen. Sämtliche Clusteranalysen wurden mit SAS durchgeführt. Als Clusterungsmethode wurde die Wards-Methode verwendet. Die Zahl der Cluster wurde entsprechend der in Abbildung 2 dargestellten Systematik auf 3 oder 4 festgesetzt. Der Anteil erklärter Varianz auf dieser Stufe betrug bei allen Analysen mehr als 90 %. Eine Standardisierung der Daten, oder ein Wechsel zu anderen Clusterungsmethoden hatte keinen wesentlichen Einfluß auf die Gruppierung der Verteilungen. Die Gruppierung der Bromidverteilungen in Abb. 4b spiegelt die, in Abb. 2 gezeigte, Systematik am Hang deutlich wider. Cluster 1 und Cluster 2 enthalten nur Bromidverteilungen vom Ober bzw. Mittelhang, die Distanz zwischen den Clustern ist gering, d.h. die Objekte (Verteilungen) sind sehr ähnlich. Die Bromidverteilungen am Hangfuß (Cluster 3) unterscheiden sich deutlich von den Objekten in Cluster 1 und 2. Die komplexe Struktur ist der Grund für den großen Abstand von Cluster 3 zu den anderen Clustern. Die Gruppierung der

Grauwertverteilungen in Abb. 4a liefert im wesentlichen das gleiche Ergebnis. Die einfachen Fließmuster am Ober- und Mittelhang (Cluster 1 und Cluster 2) unterscheiden sich deutlich von den komplexeren Mustern im unteren Hangbereich (Cluster 3 und Cluster 4). Cluster 3 enthält jedoch auch 2 Punkte (Muster) vom Meßpunkt 1 am Hangtop. Die hohe Vorfeuchte nach einem Starkniederschlag (33.5 %) hat zu komplexerem Infiltrationsverhalten geführt.

## 5. Zusammenschau

Die gesättigte Leitfähigkeit eines Wurmanges ist mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung als Funktion des Gangdurchmessers abschätzbar. Die Leitfähigkeit des Makroporensystems liegt in den feuchten und tonigen Hangfußlagen (Kolluvien) des Weiherbachgebiet deutlich über der Matrixleitfähigkeit, am Oberhang sind die Verhältnisse umgekehrt. Diese Systematik im Makroporensystem legt eine Systematik des Infiltrationsgeschehens nahe. Mit statistischen Hilfsmitteln gelingt die Formalisierung struktureller Aspekte von Fließmustern, wie z.B. klassische Infiltrationsfront oder präferentieller Fließweg. Infiltrationsmuster (Bromidverteilung oder Farbmuster) werden dadurch bezüglich ihrer strukturellen Aspekte vergleichbar, z.B. durch eine Clusteranalyse. Die Clusterung sowohl der Grauwertverteilungen als auch der Bromidverteilungen bestätigen die folgende Hypothese für landwirtschaftlich genutzte Lößstandorte:

Flächen gleicher Hangposition sind Flächen gleicher Infiltrationsneigung. Dabei nimmt die Komplexität der Infiltrationsmuster vom Hangtop zum Hangfuß (Kolluvien) systematisch zu. Ursache sind die besseren Lebensbedingungen für Regenwürmer am Hangfuß. Die Parametrisierung der subskaligen Infiltrationsvariabilität in einem numerischen Gebietsmodell ist vor allem im unteren Hangbereich nötig.

## 6. Literatur

- ANDENBERG, M. (1973): Clusteranalysis for applications. New York Acad. Press
- BEVEN, K. AND GERMANN, P. (1981): Water flow in soils with macropores II. A combined flow model. J. Soil. Sci., 32, 15 - 29
- BEVEN, K. AND GERMANN, P. (1985): Kinematic wave approximation to infiltration into soils with sorbing macropores. Water. Resour. Res., Vol. 21, 7, 990 - 996
- DELBRÜCK, M. (1997): Großflächiges Bromidexperiment zur Bestimmung der Variabilität des Wassertransports an einem Lößhang. Insitut für Umweltphysik, Uni Heidelberg, Dissertation
- DUFNER, J. UND SCHUMACHER, E. (1992): Statistik mit SAS. Teubner Stuttgart.
- ERHMANN, O. (1996): Regenwürmer in einigen südwestdeutschen Agrarlandschaften: Vorkommen, Entwicklung und Auswirkung auf das Bodengefüge. Hohenheimer Bodenkundl. Hefte, Nr. 35, Dissertation
- FLURY, M. AND FLÜHLER, H. (1995): Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy soil. Water. Resour. Res., Vol. 31, 4, 823 - 835
- FLURY, M. AND FLÜHLER, H. (1995): Susceptibility of soils to preferential flow of water: A field study. Water. Resour. Res., Vol. 30, 7, 1945 - 1954
- JURY, W. AND ROTH, K. (1990): Linear transport for adsorbing solutes. Water. Resour. Res., Vol. 29, 4, 1195 - 1203
- KAUFMAN, L. (1992): Finding Groups in Data. Wiley Series in Prob. and math Statistics, New York
- MAUER, T. (1997): Physikalisch basierte, zeitkontinuierliche Modellierung des Wassertransport in kleinen ländlichen Einzugsgebieten. Institut für Hydrologie und Wasserwirtschaft, Uni Karlsruhe, Dissertation, in press
- ROTH, K. AND HAMMEL, K. (1996): Transport of a conservative chemical through an unsaturated two-dimensional Miller-similar medium with steady state flow. Water. Resour. Res., Vol. 32, 6, 1653 - 1663
- SCHÄFER, D. (1996): Charakterisierung der hydraulischen Eigenschaften der Böden des Weiherbachgebiets. In E.J Plate (Hrsg.) Zwischenbericht 1996 Weiherbachprojekt
- SCHMALAND, G. (1996): Makroporen. In E.J Plate (Hrsg.) Zwischenbericht 1996 Weiherbachprojekt
- SCHMIDT, C. (1996): Untersuchungen zum Einfluß präferentieller Fließwege auf die Verlagerung des Herbizids Isoproturon im Boden. Diplomarbeit, 115 pp
- SCHÖNWIESE (1985): Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler. Berlin, Stuttgart, Borntraeger
- ZEHE, E. UND KÄMPF, C. (1996): Modelle zur Bilanzierung und Simulation. In E.J Plate (Hrsg.) Zwischenbericht 1996 Weiherbachprojekt

**BEITRÄGE**

**KOMMISSION II**

**Band 85**

**Heft I**

**1997**



## Vergleich unterschiedlicher Ansätze zur Bestimmung des Ladungsnullpunktes am Beispiel von Goethit

von

ALBRECHT, J.; FISCHER, W.R.; GALL, St.

### 0 Einleitung

Oberflächenladungen auf Bodenmineralen haben erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften eines Bodens; die Gefügestabilität und somit die Verschlämmungsgefahr wie auch der Ionenaustausch und damit die Fähigkeit eines Bodens, sowohl Pflanzennährstoffe als auch Schadstoffe zu speichern, hängen maßgeblich von ihnen ab.

Auf Eisenoxiden entstehen durch Anlagerung sogenannter potentialbestimmender Ionen 'variable' Ladungen. Für die hier beschriebenen Messungen wurde Goethit ( $\alpha$ -FeOOH) in Anlehnung an SCHWERTMANN und CORNELL<sup>1</sup> synthetisiert und eingehend charakterisiert.

Die Vielzahl der in der Literatur beschriebenen "Ladungsnullpunkte" – die z.T. sehr unterschiedlichen Modellvorstellungen oder einfach nur empirischen Beobachtungen entspringen – lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen: die elektrokinetisch bestimmten Ladungsnullpunkte und jene, die durch potentiometrische bzw. massenbilanzierende Methoden erhalten werden.

### 1 Potentiometrische Ladungsnullpunkte

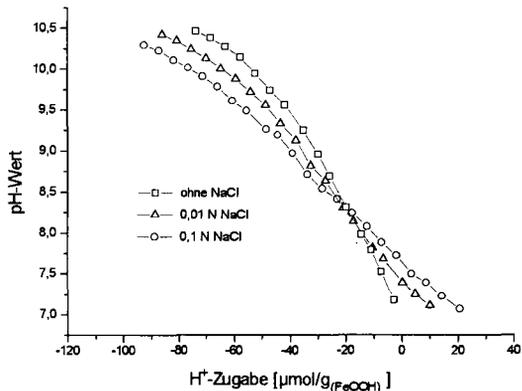
#### 1.1 Point of Zero Salteffect

##### (PZSE)

Salzeffekt bei der Säure/Base-Titration

Säure/Base-Titrationen einer Goethitdispersion bei unterschiedlichen Hintergrundelektrolytkonzentrationen.

Der Point of Zero Salteffect ist der Punkt, an dem der pH-Wert der Dispersion unabhängig von der Salzkonzentration ist<sup>2</sup>



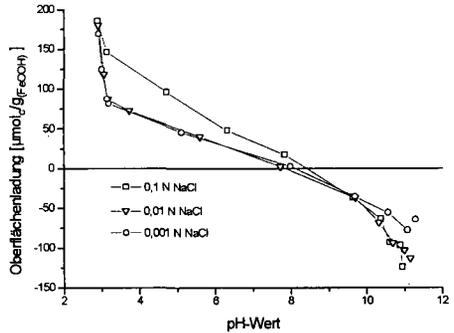
\* Institut für Bodenkunde Universität Hannover Herrenhäuserstr. 2 30419 Hannover  
e-mail: albrecht@mbox.ifbk.uni-hannover.de

\*\* Institut für Bodenkunde Universität Hannover Herrenhäuserstr. 2 30419 Hannover

## 1.2 Point of Zero Netprotoncharge (PZNPC)

Protonensorption nach der Rücktitrationsmethode

Oberflächenladungsdichte aus der Protonensorption zur Bestimmung des Point of Zero Netprotoncharge von Goethitdispersionen gemessen durch Rücktitration nach SCHULTHESS und SPARKS<sup>3</sup> bei verschiedenen Hintergrundelektrolytkonzentrationen.



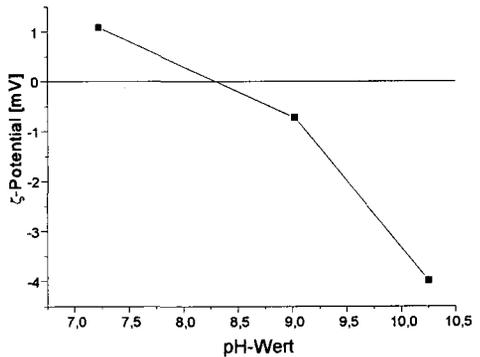
## 2 Elektrokinetische Ladungsnulldunkte

### 2.1 Der Isoelektrische Punkt (IEP)

Am Isoelektrischen Punkt ist das elektrokinetische Potential ( $\zeta$ -Potential) eines Partikels Null.

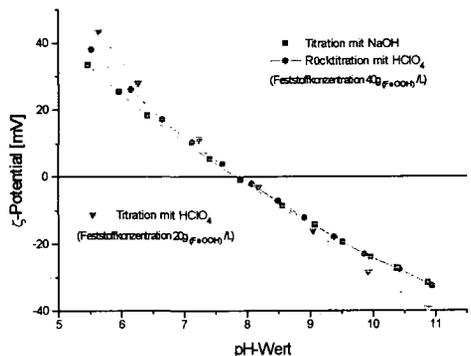
#### a) Kapillarelektrophorese

$\zeta$ -Potential von Goethitdispersionen in Abhängigkeit vom pH-Wert gemessen mit dem Kapillarelektrophoresegerät Beckman P/ACE-2100.



#### b) Der Elektroakustische Effekt

$\zeta$ -Potential von Goethitdispersionen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei zwei verschiedenen Feststoffkonzentrationen gemessen mit dem Acoustosizer von Matec Applied Sciences.

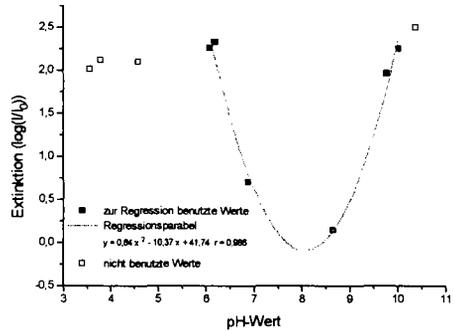


## 2.2 Point of Zero Charge (PZC)

### a) Optische Verfolgung der Flockung

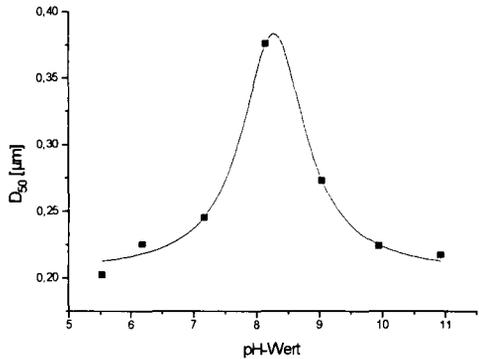
In einer pH-Reihe der Dispersion mit gleicher Ionenstärke wird die Flockung quantifiziert, indem 2 Stunden nach dem Ansatz die obersten 2 cm der Dispersion abgezogen werden. Um im Photometer die Extinktion zu messen, wird im Ultraschallbad erneut dispergiert. Aus den Werten der Proben, bei denen sichtbar Flockung eingesetzt hat, wird über Regressionsrechnung das Stabilitätsminimum ermittelt.

Am pH-Wert des PZC ist die Kolloidstabilität am geringsten.



### b) Flockung beobachtet mit dem Acoustosizer

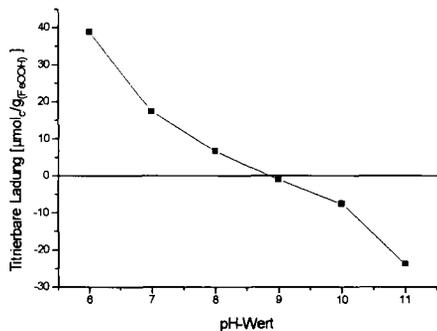
D<sub>50</sub>-Wert der Körngrößenverteilung einer Goethitdispersion in Abhängigkeit vom pH-Wert gemessen am Acoustosizer.



## 3 Der Particle Charge Detector (PCD) als mögliche Verbindung von Potentiometrie und Elektrokinetik?

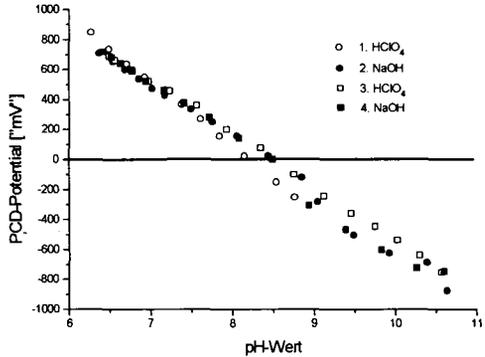
### 3.1 Polyelektrolyttitration

Am Particle Charge Detektor (PCD) wird das Strömungspotential von Goethitdispersionen verschiedener pH-Werte mit Polyelektrolyten auf Null titriert. Aus dem Verbrauch des Polyelektrolyten errechnet sich die Oberflächenladung der Partikel.



### 3.2 Säure/Base-Titration am PCD

Verlauf des PCD-Potentials in Abhängigkeit vom pH-Wert während einer Pendeltitration einer Goethitdispersion im System  $\text{HClO}_4/\text{NaOH}$ .



### 4 Ergebnisse

| Bezeichnung des Nullpunkts | Methode                            | pH-Wert |
|----------------------------|------------------------------------|---------|
| PZSE                       | Säure/Base-Titration               | 8,3     |
| PZNPC                      | Rücktitration                      | 8,0     |
| IEP                        | Kapillarelektrophorese             | 8,3     |
| IEP                        | Acoustosizer ( $\zeta$ -Potential) | 7,8     |
| PZC                        | Flockung                           | 8,1     |
| PZC                        | Acoustosizer (Korngröße)           | 8,3     |
| -                          | Polyelektrolyttitration            | 8,9     |
| -                          | Säure/Base-Titration am PCD        | 8,5     |

### 5 Diskussion der Ergebnisse

Auffällig sind die deutlich höheren pH-Werte bei den Nullpunktsbestimmungen mit dem PCD, für deren Ursache im Rahmen dieser Arbeiten keine Erklärung gefunden werden konnte.

Die potentiometrischen wie auch die elektrokinetischen Ladungsnullpunkte liegen für Goethit bei  $\text{pH } 8,1 \pm 0,3$ .

Trotz sehr unterschiedlicher phänomenologischer und theoretischer Ansätze ist also für Systeme mit ausschließlich variabler Ladung von einer Identität der Ladungsnullpunkte auszugehen.

Für die Beschreibung von komplexeren Bodensystemen ist es notwendig, nach der Zielsetzung zu differenzieren; bei Fragen der Gefügestabilität oder wenn es um die Verlagerbarkeit von Tonfraktionen in Böden geht, stehen elektrokinetische Methoden zur Verfügung. Zur Beurteilung von Sorptionsprozessen oder der Verlagerbarkeit von Schadstoffen im Boden liefert die Potentiometrie sicher aussagekräftigere Ergebnisse.

### 6 Literatur

- <sup>1</sup>Schwertmann U., Cornell R.M. (1990): Iron Oxides in the Laboratory; VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim.
- <sup>2</sup>Parker C.J., Zelazny L.W., Sampath S., Harris W.G. (1979): A Critical Evaluation of the Extension of Zero Point of Charge (ZPC) Theory to Soil Systems; Soil Sci. Soc. Am. J. **43**, 668-674.
- <sup>3</sup>Schulthess C.P., Sparks D.L. (1986): Backtitration Technique for Proton Isotherm Modeling of Oxid Surfaces; Soil Sci. Soc. Am. J. **50**, 1406-1411.

## Sorptionskinetik von Herbiziden im Laborexperiment: Methodik - Simulation

von

ALTFELDER,S.; STRECK,T.; RICHTER,J.

### Einleitung

Die Messung von Sorptions/Desorptions-Isothermen (SD-Isothermen) ist für die Charakterisierung von Herbizidsorptionseigenschaften in Böden gängige Praxis. Die hierbei häufig beobachtete Hysterese kann eine Reihe von Ursachen haben. Eine wahrscheinlich häufig zutreffende Erklärung ist ein Ungleichgewicht zwischen sorbierter und gelöster Phase nach Beendigung der Sorptions oder Desorptionsschritte. In diesem Fall bieten hysteretische SD-Isothermen die Möglichkeit, die kinetische Sorption eines Herbizids mit Hilfe eines Modells zu quantifizieren. Die ermittelten Sorptionsparameter können dann für die Modellierung von Transportprozessen verwendet werden, wie von Streck et al. (1995) demonstriert. Wichtige Voraussetzung ist jedoch die artefaktfreie Messung der SD-Isothermen. Durch Variation experimenteller Rahmenbedingungen in Anlehnung an dokumentierte Methoden (Boesten 1986, Poletika et al., 1995) werden Auswirkungen möglicher Artefakte auf den Isothermenverlauf und auf die berechnete Sorptionsparameter demonstriert.

### Material und Methoden

Für die Versuche wurden das Herbizid Chlortoluron (Wasserlöslichkeit: 70 mg/l) sowie eine Gleybraunerde (mittel lehmiger Sand,  $C_{org} = 1.1\%$ ) verwendet.

Zu Beginn eines SD-Experiments wurden 10 g Boden in 5 Teflonzentrifugengläser eingewogen. Danach erfolgte die Zugabe von 20 ml Herbizidlösung in 5 Konzentrationsstufen (0.2, 0.4, 0.6, 1.1, und 2.0 mg/l, in 0.01 M  $CaCl_2$ ). Nach einer Schütteldauer von 24 h wurden die Proben für 20 min bei 4500 x g zentrifugiert. Ein Aliquot von 10 ml wurde entnommen und durch 10 ml einer 0.01 m  $CaCl_2$  Lösung ersetzt. Die Herbizidkonzentration im Aliquot wurde gemessen und die Konzentration in der Festphase über eine Massenbilanzrechnung bestimmt. Insgesamt wurde diese Prozedur sechsmal wiederholt. In Tabelle 1 sind die Versuchsbedingungen der sechs bei verschiedenen Randbedingungen gemessenen SD-Isothermen dargestellt. In den drei ersten Experimenten (Referenz, B, C) wurden die

Tabelle 1: Versuchsbedingungen der unterschiedlichen SD-Experimente

| Experiment | Boden-<br>zustand,<br>Wassergehalt | Methanolgehalt in % der: |                        |
|------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------|
|            |                                    | Sorptions-<br>lösung     | Desorptions-<br>lösung |
| Referenz   | feldfeucht, 10%                    | 0                        | 0                      |
| B          | lufttrocken 1%                     | 0                        | 0                      |
| C          | wiederbefeuchtet, 10%              | 0                        | 0                      |
| D          | feldfeucht, 10%                    | 2                        | 2                      |
| E          | lufttrocken, 1%                    | 2                        | 2                      |
| F          | lufttrocken, 1%                    | 2                        | 0                      |

Auswirkungen unterschiedlicher Bodenzustände (feldfeucht, lufttrocken, wiederbefeuchtet) untersucht. Die Experimente D bis F dienen dagegen dazu, die Auswirkungen geringer Methanolkonzentrationen in Kombination mit unterschiedlichen Bodenzuständen zu demonstrieren. In der Literatur sind gelegentlich geringe Gehalte an organischem Lösungsmittel in den Sorptionslösungen dokumentiert. Sie sind meist Relikte einer Verdünnung des untersuchten Herbizids aus organischen Stammlösungen. In den Desorptionslösungen wird der Gehalt in der Regel nicht berücksichtigt. Ein Beispiel hierfür ist die Arbeit von Poletika et al. (1995), dessen Versuchsbedingungen durch Experiment F in Tabelle 1 repräsentiert werden. Die Referenzisotherme, mit der alle weiteren Versuche im folgenden verglichen werden, entspricht dagegen den Versuchsbedingungen von Boesten (1986).

\*Institut für Geoökologie der TU, Langer Kamp 19c, 38106 Braunschweig

## Ergebnisse

In Abbildung 1 werden die Experimente B bis F mit der Referenzisotherme verglichen. Die als durchgehende Linien dargestellten Simulationsergebnisse werden anschließend diskutiert.

Experiment B zeigt, daß lufttrockener Boden stärker als feldfrischer Boden (Referenzisotherme) sorbiert, die Hysterese aber schwächer ausgeprägt ist. Der wiederbefeuchtete Boden (Experiment C) hingegen zeigt ein dem feldfeuchten Boden äquivalentes Sorptionsverhalten. Die durch Trocknung hervorgerufene Änderung der Sorptionseigenschaften ist also bei Wiederbefeuchtung des Bodens reversibel. Allerdings dauert dieser Prozess für den hier beschriebenen Boden etwa 3 Wochen, was aus Abbildung 2 hervorgeht. Hier ist der Quotient aus dem Verteilungskoeffizienten des luftgetrockneten Bodens und dem Verteilungskoeffizienten des feldfeuchten Bodens nach 24 Stunden Schütteldauer ( $k'_{24}$ -Verhältnis) als Funktion der Wiederbefeuchtungsdauer dargestellt. Erst nach etwa 500 Stunden sind die ursprünglichen Sorptionseigenschaften wiederhergestellt. In Abbildung 3 sind die Verteilungskoeffizienten  $k'$  des feldfeuchten sowie des lufttrockenen Bodens bei drei Konzentrationen in Abhängigkeit von der Schütteldauer dargestellt. Es wird deutlich, daß der Wiederbefeuchtungsprozess in einer geschüttelten Suspension schneller abläuft, so daß nach etwa 170 Stunden die Sorptionseigenschaften wiederhergestellt sind (gleiche Verteilungskoeffizienten  $k'$  für beide Bodenzustände). Die Grafik zeigt weiterhin, daß sich auch nach 300 Stunden noch kein Gleichgewicht zwischen gelöster und sorbierter Phase eingestellt hat. Für SD-Isothermen an lufttrockenem Boden läßt sich aus diesen Ergebnissen folgern, daß neben der erhöhten Sorption im Sorptionsschritt auch eine Verringerung der Hysterese zu erwarten ist, da der Prozess der Wiederbefeuchtung und die dadurch bedingte Angleichung der Sorptionseigenschaften auf einer ähnlichen Zeitskala wie das komplette SD-Experiment ablaufen. Dieses Sorptionsverhalten wird durch Experiment B bestätigt. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Sorptionseigenschaften des lufttrockenen und feldfeuchten Bodens geben Burchill et al. (1980). Während der Trocknung orientieren sich die polaren Gruppen der im Boden enthaltenen organischen Substanz (der wichtigste Sorbent) nach innen, während sich die apolare Gruppen nach außen orientieren. Dieser Zustand ist relativ stabil, so daß es nach Wiederbefeuchtung einige Zeit dauert, bis sich der Ausgangszustand und damit die ursprünglichen Sorptionseigenschaften wieder eingestellt haben. Die nach außen gekehrten apolaren Gruppen erklären außerdem die höhere Initialsorption des lufttrockenen im Vergleich zum feldfeuchten Boden.

Experiment D zeigt die Auswirkungen einer konstanten Methanolkonzentration von 2 Prozent. Im Vergleich zur Referenzisotherme nimmt die Löslichkeit des Herbizids zu, wodurch sich die Sorption verringert. Die Hysterese in Experiment D bleibt im Vergleich zur Referenzisotherme unverändert, was darauf hinweist, daß die Kinetik der Sorption durch den geringen Methanolgehalt unbeeinflusst bleibt.

Experiment E demonstriert, wie sich die Wirkungen zweier Artefakte, bedingt durch die Gegenwart von Methanol sowie die Verwendung von lufttrockenem Boden, aufheben können und zu einer ähnlichen Herbizidverteilung wie im Sorptionsschritt der Referenzisotherme führen können. Allerdings ist die Hysterese von Experiment E durch die Wiederbefeuchtung des lufttrockenen Bodens schwächer ausgeprägt. Dieser Unterschied wird in Experiment F durch die Verwendung methanolfreier Desorptionenlösung ausgeglichen, da die Löslichkeit des Herbizids in jedem Desorptionsschritt herabgesetzt wird. Dadurch wird die durch den Prozess der Wiederbefeuchtung verringerte Hysterese kompensiert. Ein Unterschied zwischen Experiment F und dem Referenzexperiment ist nicht mehr zu erkennen.

Tabelle 2: Simulationsergebnisse mit dem nicht-linearen "two-stage one-rate model (2S1R-model)" von Streck et al. (1995).

| Experiment | $\alpha_2$<br>(pro Tag) | $k$<br>( $\text{mg}^{1-m} \cdot \text{L}^m \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | $m$   | $f$   |
|------------|-------------------------|--|-------|-------|
| Referenz   | 0.091                   | 5.462  | 0.776 | 0.444 |
| B          | 0.050                   | 7.377  | 0.786 | "     |
| C          | 0.104                   | 5.192  | 0.788 | "     |
| D          | 0.107                   | 4.242  | 0.786 | "     |
| E          | 0.038                   | 6.306  | 0.776 | "     |
| F          | 0.144                   | 5.086  | 0.771 | "     |

Die Ergebnisse der Parameterschätzung mit dem kinetischen Sorptionsmodell von Streck et al. (1995) sind in Tabelle 2 dargestellt. Der Parameter  $f$ , der den Anteil an Sorptionsplätzen mit schneller Sorption beschreibt, wurde für alle Simulationen auf den für die Referenzisotherme geschätzten Wert von 0.444 festgesetzt, um die Zahl der Parameter zu reduzieren und die Ergebnisse besser vergleichbar zu machen.

Die Tabelle zeigt, daß der Parameter  $m$ , welcher die Nichtlinearität der Sorption beschreibt, mit 0.771 bis 0.788 von den gewählten experimentellen Randbedingungen unbeeinflusst bleibt. Der

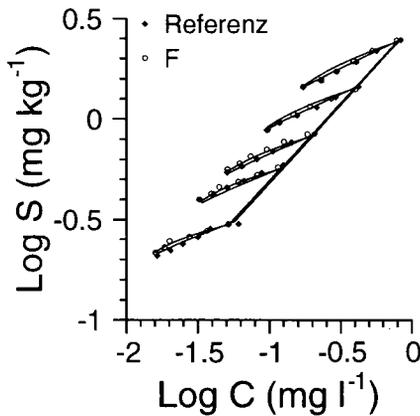
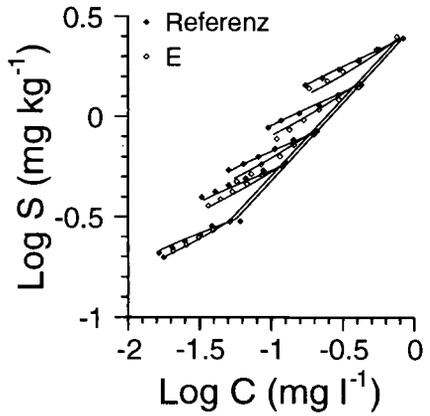
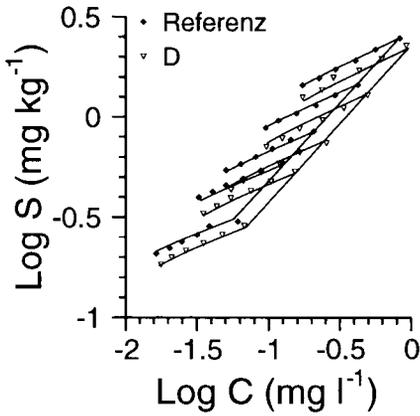
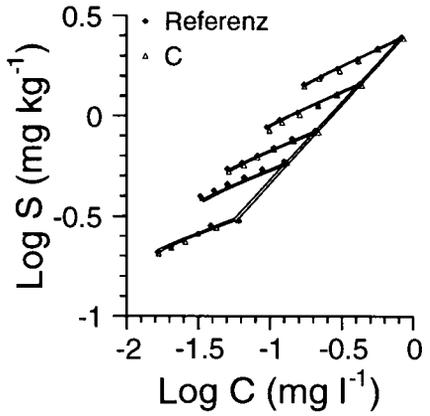
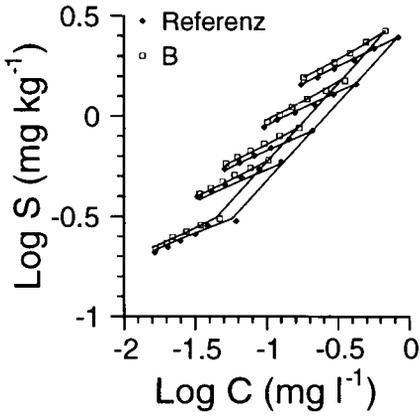


Abbildung 1: Vergleich der Referenz-SD-Isotherme mit den SD-Isothermen der in Tabelle 1 dargestellten Versuchsbedingungen B-F. Die durchgehenden Linien stellen die Ergebnisse der Simulationsrechnungen mit dem Modell von Streck et al. (1995) dar.

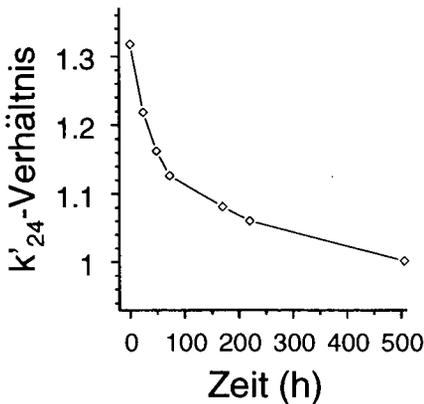


Abbildung 2: Der Verteilungskoeffizient des luftgetrockneten Bodens dividiert durch den Verteilungskoeffizienten des feldfeuchten Bodens nach 24 Stunden Schütteldauer ( $k_{24}$ -Verhältnis) als Funktion der Wiederbefeuchtungsdauer.

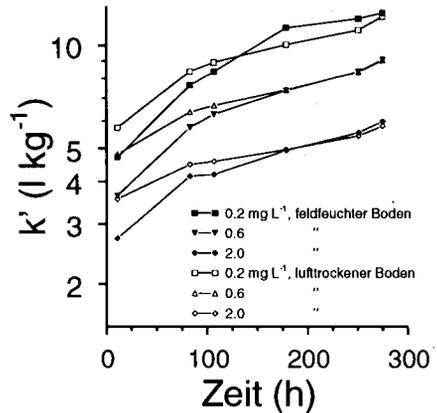


Abbildung 3: Änderung der Verteilungskoeffizienten für drei Chlortoluronkonzentrationen (0,2, 0,6 und 2,0 mg/l) bei Verwendung von lufttrockenem oder feldfeuchtem Boden in Abhängigkeit von der Schütteldauer.

Freundlich-Koeffizient  $k$  dagegen variiert zwischen 4,24 und 7,38, wobei der größte  $k$ -Wert für lufttrockenen Boden, der kleinste  $k$ -Wert für feldfeuchten Boden und 2% Methanol berechnet wird. Der Ratenparameter  $\alpha$  schwankt zwischen 0,038 und 0,144, wobei die kleinsten Werte für lufttrockenen Boden bei 0 und 2% Methanol berechnet werden. Hier spiegelt sich vermutlich die geringe Sorptionshysterese durch die Wiederbefeuchtung des Bodens wieder. Die berechneten Sorptionsparameter des Referenzexperimentes unterscheiden sich kaum von den Parametern des Experimentes F, was wie die gute grafische Übereinstimmung der Experimente den Schluß zuläßt, daß sich die experimentellen Artefakte in Experiment F gegenseitig aufgehoben haben. Die Versuchsbedingungen von Experiment F sind identisch mit den experimentellen Bedingungen von Poletika et al. (1995). Streck et al. (1995) konnte mit Sorptionsparametern, welche er anhand von Daten aus begleitenden SD-Experimenten ermittelte, ein Transportexperiment erfolgreich modellieren. Es ist zu vermuten, daß sich die methodisch bedingten Artefakte bei der Messung der SD-Isothermen von Poletika et al. (1995) ebenfalls gegenseitig aufgehoben haben.

Eine ausführlichere Darstellung zu den hier gezeigten Ergebnissen (erweitert auf zwei Böden), findet sich in Altfelder et al. (zur Veröffentlichung eingereicht).

### Schlußfolgerungen

In SD-Experimenten mit Herbiziden ist feldfeuchter Boden zu bevorzugen, da die durch Trocknung bedingte Veränderung der organischen Substanz eine Zunahme der Sorption sowie eine Abnahme der Desorptionshysterese bewirkt. Wird luftgetrockneter Boden eingesetzt, sollte er lange genug wiederbefeuchtet werden, um eine vollständige Wiederherstellung der Sorptionseigenschaften zu gewährleisten.

Die Gegenwart eines organischen Lösungsmittels in den Sorptions- bzw. Desorptionen sollte vermieden werden, damit es nicht zu einer Verringerung der Sorption durch die gestiegene Löslichkeit kommt. Ist der Einsatz eines organischen Lösungsmittels notwendig, sollte darauf geachtet werden, daß der Gehalt in *allen* Lösungen konstant ist, damit die Desorptionshysterese nicht beeinflusst wird.

ALTFELDER, S., STRECK, T. und RICHTER, J., Experimental artefacts in measuring sorption-desorption behaviour of herbicides in soils. (Zur Veröffentlichung eingereicht). BOESTEN, J. J. T. L., Behaviour of herbicides in soil: simulation and experimental assessment. Dissertation, Universität Wageningen, Niederlande, 1986 BURCHILL, S., HAYES, M. B. H. und GREENLAND, D. J. Adsorption, p. 221-400. In GREENLAND, D. J. und HAYES, M. B. H. (ed.) The chemistry of soil processes. Wiley, Chichester, 1981. POLETIKA, N. N., JURY, W. A. und YATES, M. V., Transport of brodifenofos, simazine, and ms-2 coliphage in a lysimeter containing undisturbed, unsaturated soil. Water. Resour. Res. 31:801-810, 1995. STRECK, T., POLETIKA, N. N., JURY, W. A. und FARMER, W. F., Description of simazine transport with rate-limited, two-stage, linear and nonlinear sorption. Water Resour. Res., 31:811-822, 1995.

## Zur Phosphatfreisetzung an einem staunassen Moormarschstandort

von

AUSBORN,R.; PIEZUNKA,T.; SCHEFFER,B.

**1. Einleitung und Problemstellung**

Aufgrund erhöhter Phosphat- Gehalte im oberflächennahen Grundwasser wurde die Phosphat- Bindung und -Mobilisierung unter den staunassen Bedingungen eines Moormarschstandorts untersucht.

Die Moormarschstandorte des nördlich von Bremen gelegenen Blocklands werden ausschließlich als Grünland genutzt. Sie entstanden durch Überschlickung von Niedermoortorfen. In der Schlickauflage lassen sich zwei Horizonte differenzieren. Der AaGo- Horizont (0-15cm unter GOF) mit einem pH- Wert von 4,4, einer Rohdichte<sub>rocken</sub> von 0,6g/cm<sup>3</sup> und einem Anteil an organischer Substanz von 30% weist ein Subpolyedergefüge auf. Die Bodenart ist Tu2. Darunter schließt sich bis ca. 30cm unter GOF der GoSd- Horizont mit einem pH- Wert von 4,6, einer Rohdichte<sub>rocken</sub> von 0,85g/cm<sup>3</sup> und einem Anteil organischer Substanz von 16% an. Bei der Bodenart Ton weist dieser Horizont ein Kohärentgefüge mit einzelnen Wurm- und Wurzelgängen auf. Im Winter in gequollenem Zustand zeichnet sich dieser Horizont durch sehr geringe Durchlässigkeit aus, so daß der darüber liegende AaGo- Horizont außerhalb der Vegetationsperiode häufig langfristig wassergesättigt ist. Darunter schließt sich der Niedermoortorf mit nach unten abnehmender Zersetzung an. Der mineralische Untergrund steht im Blockland bei ca. 1 - 4m unter GOF an.

Im Blockland wurden 15 Praxisvarianten regelmäßig u.a. auch auf DL- extrahierbares Phosphat beprobt. Die Phosphat- Gehalte lagen bei praxisüblicher Nutzung und Düngung mit Rindergülle im Mittel aus 3 Jahren nur bei ca. 2mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100ml Boden (Versorgungsstufe A). Lediglich bei zusätzlicher Phosphat- Mineraldüngung wurden Werte von 5-7mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100ml Boden erreicht.

Diese Werte stehen im Gegensatz zu den Phosphat- Gehalten im Aufwuchs. Bei praxisüblicher Bewirtschaftung enthielten die Pflanzen ca. 0,30 - 0,34% P i.d.TM, was auf eine gute Phosphat- Versorgung hindeutet. Bei den zusätzlich mineralisch gedüngten Varianten lagen die Pflanzengehalte sogar oberhalb von 0,42% P i. d. TM.

**2. Methoden**

Zur Charakterisierung der Phosphat- Mobilität wurde die Extraktion mit Doppellactat(DL)- Lösung an feldfrischem Bodenmaterial durchgeführt. Gesamtphosphat wurde nach salzsaurem Aufschluß, Gesamteisen im Königswasseraufschluß und Fe<sub>(o)</sub> und Fe<sub>(d)</sub> nach SCHWERTMANN (1964) bestimmt.

In Laborversuchen wurde Bodenmaterial des AaGo- und GoSd- Horizonts wiederholt mit DL- Lösung extrahiert (fünfmalige diskontinuierliche Extraktion). Das Material wurde außerdem unter oxidativen und reduktiven Bedingungen bei 20°C bebrütet. Unter reduktiven Bedingungen wurde ergänzend bei 6°C bebrütet. Die oxidative Bebrütung erfolgte bei einem Wassergehalt von 80% Wk<sub>max</sub> in Einweckgläsern. Zur Herbeiführung reduktiver Verhältnisse wurden jeweils 10ml Bodenmaterial in ein verschließbares 25ml Rollrandglas eingewogen und mit 12ml H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> überstaut. Jedes Rollrandglas stellt eine einzelne Laborprobe dar, die zur Bestimmung des extrahierbaren Anteils vollständig mit DL- Lösung ins Schüttelgefäß überspült wurde. Redoxpotentialmessungen wurden direkt in der Bodensuspension in den Rollrandgläsern durchgeführt. Die Ergebnisse wurden als rH- Werte dargestellt.

Anschriften: \* ULV „Große Aue“  
Lange Straße 2-4  
27232 Sulingen  
04271/2475

\*\* Nds. Landesamt f. Bodenforschung  
Bodentechnologisches Institut  
Friedrich- Mißler-Straße 46-48  
28211 Bremen

### 3. Ergebnisse

Die Phosphat- Gesamtgehalte des Bodenmaterials lagen in der Größenordnung, wie sie auch im effektiven Wurzelraum von mittel versorgten Ackerstandorten angetroffen werden. Im AaGo- Horizont wurden in Abhängigkeit von der Düngung ca. 1100 - 1600 kgP/ha (0,12 - 0,20% P i.d.TM bzw. 74 - 122mg P/100ml Boden) gebunden. Bis in die Tiefe von 30cm u. GOF enthielten die Standorte ca. 1600 - 2400kg P/ha.

Unter den Bodenbedingungen des Blocklandes kommt den Eisenverbindungen als möglicher Bindungspartner eine herausragende Bedeutung für die Phosphat- Mobilität zu. Die Horizonte der Schlickauflage weisen hohe Gesamteisenhalte von ca. 3% i.d.TM auf. Das Eisen kann fast zur Hälfte als pedogene Eisenoxide ( $Fe_{(a)}$ ) angesprochen werden. Die Bestimmung des oxalatlöslichen Anteils ergab, daß der größte Teil der pedogenen Eisenoxide in wenig kristalliner Form als Ferrihydrit vorlag.

Die wiederholte Extraktion mit DL- Lösung (Abbildung 1) im Laborversuch zeigte, daß die extrahierbare Phosphat- Menge bei allen Extraktionen konstant blieb. Das normale Absinken der extrahierbaren Phosphat- Mengen bei der 3. bzw. 4. Extraktion konnte nicht beobachtet werden. Das AaGo- Material wies zwar nur geringe DL- Gehalte auf, es kann aber auf ein ungewöhnlich hohes Nachlieferungsvermögen geschlossen werden. Das GoSd- Material wies bei noch niedrigeren DL- Gehalten (0,2 - 1, mg  $P_2O_5/100ml$  Boden) die gleiche Tendenz bezüglich des Nachlieferungsvermögens auf.

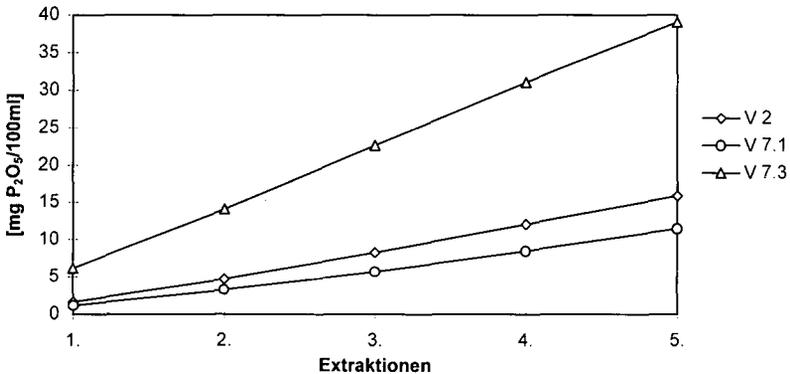


Abb. 1: Phosphat- Freisetzung des AaGo- Horizonts bei wiederholter DL- Extraktion (Summenkurve)

Im Rahmen der aeroben Bebrütung wurde das Bodenmaterial nach 2, 6 und 12 Wochen auf DL- extrahierbare Phosphat- Gehalte untersucht (Abbildung 2). Generell wurden im AaGo- Material nach 2 Wochen geringfügig niedrigere Phosphat- Gehalte bestimmt. Nach 12 Wochen Bebrütung lagen die DL- Gehalte allerdings wieder in der Größenordnung wie zu Beginn der Bebrütung. Dies gilt auch für Bodenmaterial des GoSd- Horizonts. Eine veränderte Phosphat-Mobilität konnte während der aeroben Bebrütung nicht festgestellt werden.

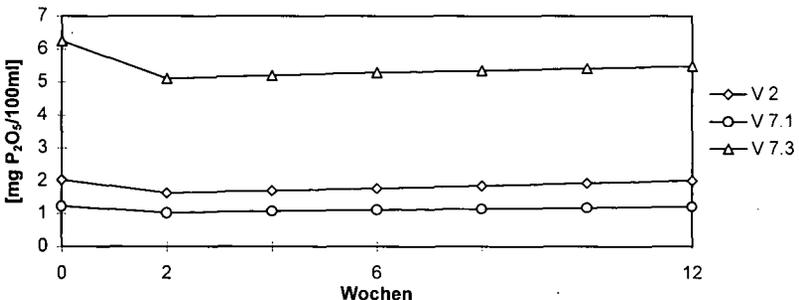


Abb. 2: DL- Gehalte des AaGo- Horizonts bei der aeroben Bebrütung

Grundsätzlich anders ist die Phosphat- Mobilität unter reduktiven Versuchsbedingungen zu bewerten. Abbildung 3 zeigt, daß beim AaGo- Material bereits nach 2 Wochen eine deutliche Phosphat- Mobilisierung eingetreten ist. Der Anstieg setzte sich bis zur 12. Woche fort, so daß bis zu diesem Zeitpunkt bei allen 3 Varianten ein um den Faktor 3,5 - 7 höherer DL- Gehalt festgestellt wurde. Im GoSd- Material konnte lediglich bei der am höchsten versorgten Variante (V 7.3) ein leichter Anstieg der Phosphat- Mobilität durch reduktive Bebrütung festgestellt werden.

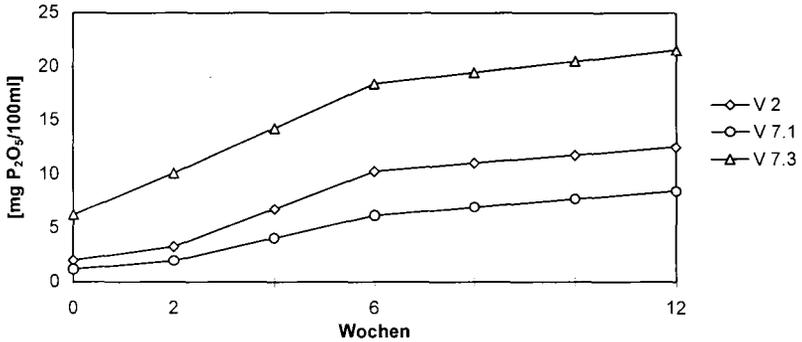


Abb. 3: DL- Gehalte des AaGo- Horizonts bei der reduktiven Bebrütung

Um den Temperatureinfluß auf die Phosphat- Remobilisierung zu untersuchen, wurde AaGo- Material der Variante V 7.3 zusätzlich bei 6°C bebrütet. Abbildung 4 zeigt, daß unter diesen Bedingungen erst sehr viel später, nämlich zwischen der 6. und 12. Woche ein Anstieg der DL- Gehalte gemessen werden konnte. Parallel durchgeführte Messungen des Redoxpotentials zeigten, daß dies erwartungsgemäß bei 20°C sehr viel schneller absank als bei 6°C. Abbildung 4 verdeutlicht außerdem, daß sich der rH- Wert von 20mV (gestrichelte Linie) bei 20°C bereits binnen der ersten 2 Wochen einstellte, während dieser Wert bei verminderter biologischer Aktivität bei 6°C erst zwischen der 6. und 12. Woche erreicht wurde. Bei diesem Redoxpotential kann allgemein von einer Reduktion von Fe(III)- Oxiden zu Fe(II)- Oxiden ausgegangen werden.

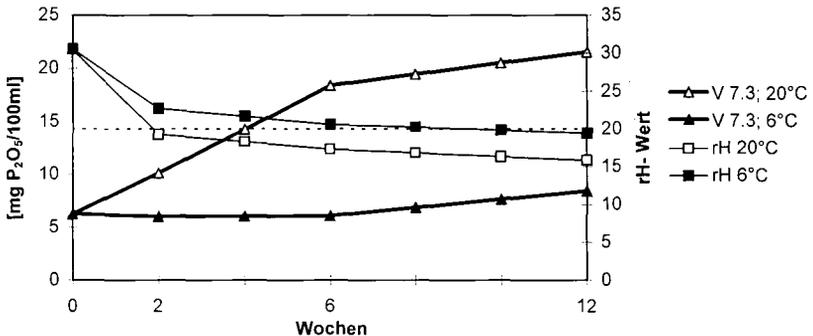


Abb. 4: Temperatureinfluß auf das Redoxpotential und die Phosphat- Remobilisierung

#### 4. Diskussion und Zusammenfassung

Der hohe Anteil wenig kristalliner Eisenoxide (Ferrihydrite) besonders im AaGo- Horizont des untersuchten Standorts kann durch die extremen Redoxpotentialschwankungen innerhalb dieses Horizonts erklärt werden. Auch der hohe Anteil organischer Substanz dürfte zu einer verminderten Auskristallisierung (Alterung) beitragen (SCHWERTMANN 1991). Ferrihydrite sind durch ihre große Oberfläche besonders zur adsorptiven Phosphat- Bindung befähigt. Diese Bindung ist durchaus fest (SCHEFFER et al. 1980, 1982), was die niedrigen DL- Gehalte der Moormaschstandorte erklärt. Das hohe Nachlieferungsvermögen bei wiederholter Extraktion spricht ebenfalls dafür, daß ein beträchtlicher Anteil des Phosphats adsorptiv gebunden ist, da Phosphat aus dieser Bindung zwar nur in geringer aber gleichmäßiger Rate in Lösung geht. Die gute Phosphat- Versorgung der Pflanzen steht in Zusammenhang mit diesem hohen Nachlieferungsvermögen.

Auch die Phosphat- Remobilisierung ist eng mit der Eisendynamik gekoppelt. Die zeitliche Parallelität zwischen dem Absinken des Redoxpotentials unter den rH- Wert von 20mV und dem Anstieg der Phosphat- Mobilität belegen, daß die Phosphat- Freisetzung mit der Reduktion der Fe(III)- Oxide in Zusammenhang steht. Im Blockland bei langanhaltender Überstauung im Winterhalbjahr dürfte dieser Prozeß der Phosphat- Remobilisierung aus Eisen(III)phosphaten für die erhöhten Phosphat- Gehalte des Interflows und des oberflächennahen Grundwassers verantwortlich sein.

Die Phosphat- Remobilisierung unter reduktiven Bedingungen ist bekannt und wurde bereits von BRÜMMER (1974) und bei eingestauten Niedermoorböden von DIAZ et al. (1993) beschrieben.

Von allgemeiner ökologischer Bedeutung sind die Ergebnisse im Zusammenhang mit der Wiedervernässung von Feucht- und Niedermoorgrünland mit vergleichbaren Standortfaktoren. Bei landwirtschaftlich genutzten Flächen ist eine Wassersättigung bis in den phosphatangereicherten Krumenbereich i.d.R. nur im Winter vorhanden. Bei niedrigen Temperaturen ist nur bei langfristiger Wassersättigung mit einem so starken Absinken des Redoxpotentials zu rechnen, daß eine Phosphat- Remobilisierung zu erwarten ist. Wird eine ganzjährige Vernässung bis in den Krumenbereich angestrebt, kommt es jedoch im Zuge der sommerlichen Erwärmung bereits kurzfristig zu einem Absinken des Redoxpotentials und damit zumindest anfänglich zu einem verstärkten Phosphat- Austrag.

Das Risiko einer kurz- bis mittelfristigen Phosphat- Remobilisierung durch Wiedervernässung läßt sich durch Bebrütung unter reduktiven Verhältnisse abschätzen. Die Bebrütung überstauter Bodenproben in kleinen, verschleißbaren Rollrandgläsern war auf einfache Weise geeignet, reduktive Verhältnisse herbeizuführen.

#### 5. Literatur

- BRÜMMER, G. (1974): Phosphatmobilisierung unter reduzierenden Bedingungen - Ein Beitrag zum Problem der Gewässereutrophierung. - Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., Bd. 18, S.175-177.
- DIAZ, A., ANDERSON, D. L., HANLON, E.A. (1993): Phosphorus mineralization from histosols of the everglades agricultural area. - Soil Sci. 156, S. 178-185.
- SCHEFFER, K., SCHREIBER, A., KICKUTH, R. (1980): Die sorptive Bindung von Düngerphosphaten im Boden und die phosphatmobilisierende Wirkung der Kieselsäure - Übersichtsbeitrag- 1. Mitteilung, Arch. Acker- u. Pflanzenbau u. Bodenk., Bd. 24, S. 799-814.
- SCHEFFER, K., SCHREIBER, A., KICKUTH, R. (1982): Die sorptive Bindung von Düngerphosphaten im Boden und die phosphatmobilisierende Wirkung der Kieselsäure, 2. Mitteilung, Arch. Acker- u. Pflanzenbau u. Bodenk., Bd. 26, S. 143-152.
- SCHWERTMANN, U. (1964): Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat- Lösung, Z. f. Pflanzenernährung u. Bodenk., Bd. 105, S. 194-201.
- SCHWERTMANN, U. (1991): Solubility and dissolution of iron oxides, Plant and Soil, Bd. 130, S.1-25.

## Pyritverwitterung in einem Braunkohletagebau-Haldensediment: Zeitliche Änderungen der Festphasen- und Lösungschemie

von

BALKENHOF, R.; LUDWIG, B.

### Einleitung

In Folge der Pyritverwitterung in Braunkohletagebausedimenten kommt es in Sickerwässern zu stark erniedrigten pH-Werten und erhöhten Fe-, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> und Al-Konzentrationen. In der Festphase finden Umwandlungen sekundärer Mineralphasen (carbonatisch, hydroxidisch, sulfatisch, silikatisch) und Kationenaustausch statt (Kölling, 1990; Wisotzky, 1994).

Modellierungen der Änderungen der Lösungschemie durch die Folgereaktionen der Pyritverwitterung wurden schon für einige Standorte (Strömberg and Banwart, 1994) und Laborexperimente (Ludwig et al., 1997) durchgeführt, aber die Anzahl der jeweils notwendigen Parameter zeigt, daß noch ein weiterer Bedarf an Laboruntersuchungen bezüglich der Änderungen der Festphasen- und Lösungszusammensetzungen notwendig ist.

Zielsetzung dieser Arbeit war es, ein besseres Verständnis der Folgereaktionen der Pyritoxidation zu erhalten.

### Material und Methoden

An Sedimentproben aus dem Tagebau Garzweiler (Neurather Sand 6D, Pyritschwefelgehalt vor der Oxidation: 0.8 Gew.% S) verschiedenen Oxidationsgrades wurden sequentielle Sorptionsexperimente mit Wasser als Extraktionslösung durchgeführt. Hierzu wurde im 1. Schritt 100 ml Wasser zu 100 g Sedimentprobe gegeben, geschüttelt und 24 h zur Gleichgewichtseinstellung gewartet. Nach dem Absaugen wurde 50 ml der Lösung zur Analyse (ICP-AES, pH) gegeben, die andere Hälfte wurde zusammen mit 50 ml H<sub>2</sub>O dem Filtrationsrückstand wieder zugesetzt. Nach weiteren 24 h wurde erneut abgesaugt. Die Extraktion wurde über 8 Versuchsschritte fortgesetzt. Eingesetzte Proben waren: (A) unverwitterte Probe, (B) zu 15 % und (C) zu 60 % verwitterte Probe. Ionenaktivitätsberechnungen erfolgten mit dem Programm WAKO (Prenzel, 1990).

### Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn der Verwitterung (0 bis 15 %) findet man zunächst nur einen starken Anstieg der Ca- und SO<sub>4</sub>-Konzentrationen und eine leichte pH-Senkung in den Gleichgewichtssedimentlösungen (Tab. 1). Nach Erschöpfung der Carbonat- und Kationenaustausch-Puffer kommt es zu einem drastischen Anstieg der M<sub>a</sub> (H, Fe, Al)- Kationen (Tab. 1).

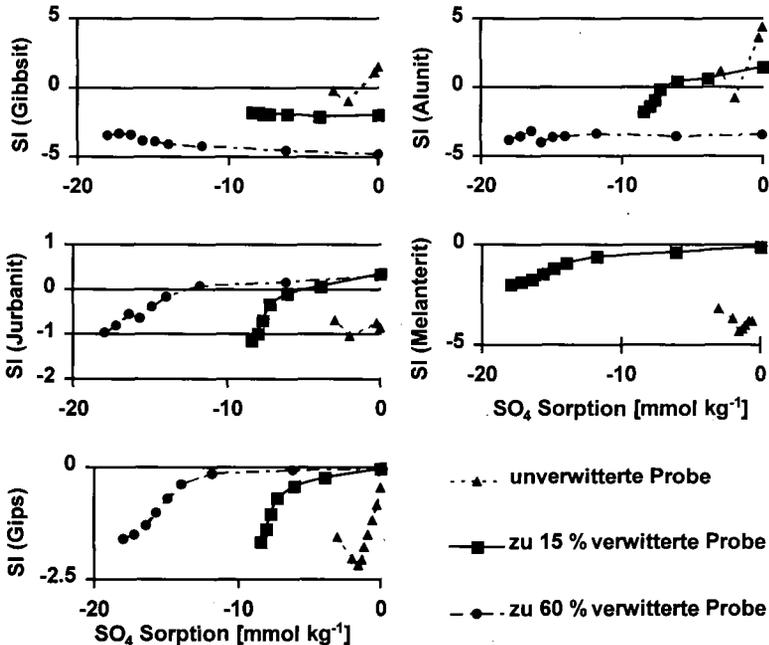
In Abb. 1 sind die Sulfatsorptionen der sequentiellen Extraktionen in Abhängigkeit der Sättigungsindizes verschiedener Salze dargestellt. Mit jedem Extraktionsschritt erfolgt eine zunehmende SO<sub>4</sub>-Desorption.

Schrittweise Extraktion mit Wasser führt nur zu einer geringen  $\text{SO}_4$ -Mobilisierung bei der unverwitterten Probe (Abb. 1). Sämtliche Sedimentlösungen der unverwitterten Probe sind untersättigt an Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Jurbanit ( $\text{AlOHSO}_4$ ) und Melanerit ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Für Alunit ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) und Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) scheint Sättigung vorzuliegen.

| Probe | pe  | pH  | Ca  | Na  | K   | Mg  | Fe  | Al  | $\text{SO}_4$ |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|
| A     | 7.7 | 5.9 | 6.0 | 0.3 | 0.5 | 1.5 | 0.0 | 0.0 | 8.0           |
| B     | nb  | 3.7 | 13  | 0.3 | 1.4 | 4.0 | 2.0 | 0.2 | 21            |
| C     | 11  | 2.3 | 12  | 0.5 | 0.4 | 5.7 | 11  | 5.3 | 40            |

**Tab. 1:** Zusammensetzung der Gleichgewichtssedimentlösungen der Proben A (unverwittert), B (15 % verwittert) und C (60 % verwittert). Konzentrationen in  $\text{mmol l}^{-1}$ . nb: nicht bestimmt.

Die Ca- und  $\text{SO}_4$ -Konzentrationen ab dem Verwitterungsgrad von 15 % sind durch das Gipsgleichgewicht bestimmt (Abb. 1). Allerdings werden durch Gipsauflösung nur geringe Mengen  $\text{SO}_4$  mobilisiert, denn schon beim zweiten Extraktionsschritt liegt Untersättigung vor (Abb. 1). Weitere  $\text{SO}_4$ -Quellen bei der zu 15 % verwitterten Probe, die insgesamt  $8.4 \text{ mmol SO}_4 \text{ kg}^{-1}$  liefern (Abb. 1), könnten Jurbanit und Alunit sein.



**Abb. 1:** Sättigungsindices diverser Salze in Abhängigkeit der Sulfatsorption ( $\text{mmol kg}^{-1}$ ) bei schrittweiser Extraktion verschieden stark verwitterter Sedimentproben.

Bei der zu 60 % verwitterten Probe C scheinen ca.  $12 \text{ mmol SO}_4 \text{ kg}^{-1}$  als Gips und Jurbanit vorzuliegen. Melanerit trägt nur zu einem kleinen Teil zur  $\text{SO}_4$ -Mobilisierung bei (Abb. 1). Für Alunit liegt eine deutliche Untersättigung vor. Die Zunahme der  $\text{SO}_4$ -Konzentrationen (Tab. 1) trotz Gips-

gleichgewicht bei steigender Verwitterung lässt sich aufgrund der erhöhten H-, Fe- und Al-Konzentrationen (zunehmende SO<sub>4</sub>-Komplexierung) verstehen.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit wurden im rheinischen Braunkohlerevier Melanerit und Gips als sekundäre Mineralphasen bei Pyritverwitterung nachgewiesen (Wisotzky, 1994). Weiterhin beschreibt Wisotzky (1994) u.a. das Vorkommen von Eisenhydroxosulfaten und Aluminiumsulfaten. Ein Vorteil bei den Laborexperimenten dieser Arbeit ist in der Quantifizierbarkeit verschiedener Salzmengen aufgrund der sequentiellen Extraktion zu sehen.

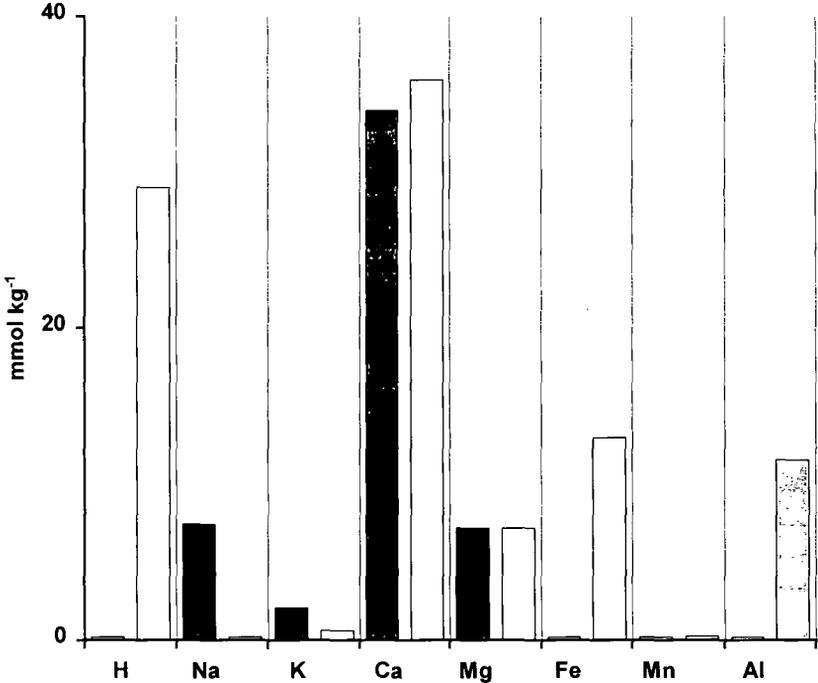
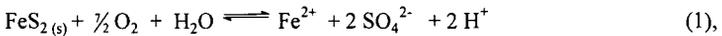


Abb. 2: NH<sub>4</sub>Cl extrahierbare Kationen (mmol kg<sup>-1</sup>) der unverwitterten (dunkel) und der zu 60 % verwitterten (hell) Sedimentproben.

Betrachtet man nur den 1. Reaktionsschritt der Pyritverwitterung (Stumm and Morgan, 1981) und vernachlässigt die Weiteroxidation des Fe<sup>2+</sup> und Fe(OH)<sub>3</sub>-Fällung:



so erhält man, daß bei 60%iger Verwitterung aus dem Ausgangsmaterial (0.8 Gew.% Pyrit-S) 147 mmol kg<sup>-1</sup> SO<sub>4</sub> und H und 73 mmol kg<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> freigesetzt wurden. Vollständige Extraktion der unverwitterten und der zu 60 % verwitterten Probe mit NH<sub>4</sub>Cl ergab aber nur eine Netto-Mobilisierung von 29 mmol H kg<sup>-1</sup> und 13 mmol Fe kg<sup>-1</sup> (Abb. 2). Über 80 % der aus der Pyritoxidation freigesetzten Protonen sind folglich durch Folgereaktionen umgesetzt wurden.

Die  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -extrahierbaren Mengen an Ca und Mg änderten sich nur geringfügig mit zunehmender Verwitterung, während signifikante Mengen an Na und K festgelegt wurden (Abb. 2).

### **Danksagung**

Wir danken Prof. Obermann für die zur Verfügung gestellten Sedimentproben. Die Arbeiten zu dieser Veröffentlichung wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms 546 "Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser" gefördert.

### **Literatur**

- Kölling, M., (1990): Modellierung geochemischer Prozesse im Sickerwasser und Grundwasser. Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen 8.
- Ludwig, B., Prenzel, J. und Balkenhol, R. (1997): Chemische Eigenschaften eines Braunkohletagebau-Haldensediments nach der Pyritoxdation: Untersuchungen und thermodynamische Modellierungen. Mitt. Dt. Bodenk. Ges., im Druck.
- Prenzel, J. (1990). WAKO - A program for the calculation of complexation equilibria in aqueous solution: Introduction and example. Ber. Forschungszentrum Waldökosysteme Univ. Göttingen, Reihe B 16.
- Strömberg, B. and Banwart, S. (1994): Kinetic modelling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden. Appl. Geochem. 9, 583-595.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981). Aquatic Chemistry. An Introduction emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. Wiley and Sons. New York.
- Wisotzky, F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. Besondere Mitteilungen zum Dtsch. Gewässerkd. Jb. 58.

## Passivsammler zum Pestizid-Monitoring

von

BISCHOFF, W.-A.; KRAM, M.; KAUPENJOHANN, M.

### **Problematik**

Trotz eines differenzierten Zulassungsverfahrens (*BBA-Richtlinie IV*) werden Pflanzenschutzmittel (PSM) aus Böden ausgewaschen (Überblick z.B. *Ma & Spalding*, 1997) und überschreiten die gesetzlichen Grundwassergrenzwerte. Um dies zu verhindern, muß das Zulassungsverfahren verbessert oder die Gefährdung durch Feldbeobachtung vorsorgend überwacht werden. Für letzteres sind die gängigen Methoden - Lysimeter oder Saugkerzen - wegen des zu großen Aufwandes nicht in größerem Maßstab geeignet (s. a. Kritik bei *Brandi-Dohrn et al*; 1996).

**Gesamt-Ziel** war daher, ein Meßsystem zu entwickeln, das über lange Zeit PSM-Transport im Boden beobachtbar macht, robust ist und in großer Stückzahl im Feld ausgebracht werden kann. Die angestrebte **Lösung** ist eine Monitoring-Box (Abb. 1):

Ein Zylinder wird mit einer Mischung aus Adsorbermaterial und bodenähnlichem Material gefüllt (**Abb.1**) und so in den Boden eingebaut, daß die natürliche Lagerung des Bodens über der Monitoring-Box nicht gestört wird.

Das Bodenwasser fließt den natürlichen Gradienten folgend ungehindert durch den Zylinder. Die PSM werden dabei quantitativ an die Oberfläche der Adsorber gebunden. Sie können nach Ausbau der Monitoring-Box im Labor bestimmt werden (s. a. *Kukowski et al.*; 1997).

Das hier vorgestellte **Teilziel** bei der Entwicklung des Meßsystems ist die **Auswahl geeigneter Adsorbermaterialien für PSM**.

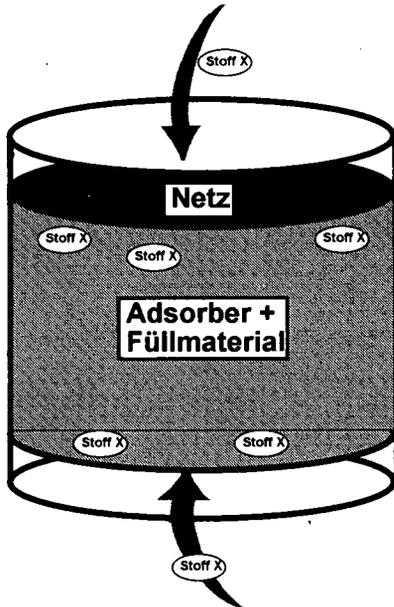


Abb. 1: Monitoring-Box (Erläuterung s. Text)

## **Material und Methoden**

### **1. Batch-Versuche:**

Es wurden 12 Adsorbermaterialien nach Preis, Molekulargewicht und Vorerfahrung ausgewählt. Die Eignung wurde in Batch-Versuchen mit H<sub>2</sub>O und den PSM Isoproturon, Terbutylazin, Metolachlor und Pendimethalin bei niedrigen Konzentrationen (ca. 3 und 5 µg/l) getestet. Daneben wurde der Einfluß von DOC (10 mg/l) auf die Wiederfindung der PSM getestet.

### **2. Transportversuche:**

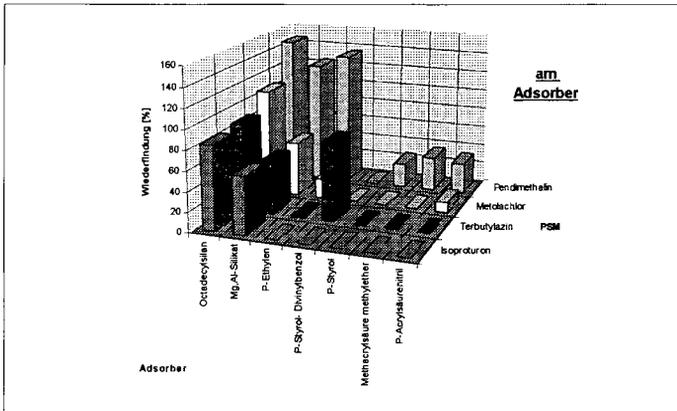
Nach Auswahl eines geeigneten Adsorbers wurden die mit Sand-Adsorbergemisch gefüllten Monitoring-Boxen getestet: Sie wurden mit 60 mm H<sub>2</sub>O, das 25 µg/l PSM enthielt, beregnet. Die ungesättigten und gesättigten Leitfähigkeiten wurden bestimmt.

## **Ergebnisse und Diskussion**

### **1. Auswahl des Adsorbers**

Es haben sich nur zwei Adsorber als geeignet erwiesen, der Bodenlösung quantitativ PSM zu entziehen: **Octadecylsilanol** und **Mg,Al-Silikat**. In den wäßrigen Lösungen konnten bei diesen

beiden keine oder geringe Mengen PSM nachgewiesen werden. Aber nur bei Octadecylsilanol lassen sich alle PSM befriedigend reextrahieren (**Abb. 2**).



**Abb. 2: Wiederfindung von vier PSM an den getesteten Adsorbentien** (Mittelwerte aus Ansätzen mit zwei Konzentrationen à 4 Wdh.)

Octadecylsilanol und Mg,Al-Silikat haben beide hohe spezifische Oberflächen ( $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und keine oder eine geringe Oberflächenladung. Alle anderen Adsorbentien waren ungeeignet, was möglicherweise an der deutlich geringeren Oberflächen ( $< 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ) liegt. Eine Ausnahme war Styrol-Divinylbenzol, das eine spezifische Oberfläche von  $> 700 \text{ m}^2/\text{g}$  besitzt, bei dem aber erhebliche Verunreinigungen mit extrahiert wurden, die zu Meßproblemen führten.

## 2. Transportversuche

Die gesättigte Leitfähigkeit der Monitoring-Boxen lag bei  $> 400 \text{ l}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ , die ungesättigte LF im Bereich von  $0,5 \text{ l}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$  bei  $\sim 300 \text{ hPa}$ . Selbst bei hohem Fluß mit hoher PSM-Beladung konnten 70-100% der PSM in den Monitoring-Boxen wiedergefunden werden (**Abb. 4**).

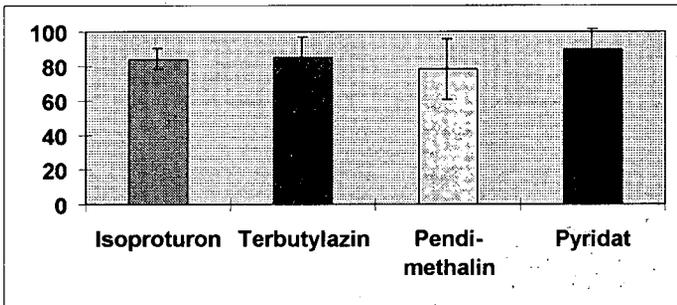


Abb. 4: Wiederfindung [%] in den Monitoring-Boxen bei hoher Flußrate (60 mm/h) und hoher PSM-Konzentration (25 µg/l) (Mittelwerte aus 6 Wdh. mit Standardabweichung)

### Schlußfolgerungen

- Octadecylsilanol ist ein geeigneter PSM-Adsorber für den Einsatz in der Monitoring-Box.
- Die Adsorber-Sand-Schluff-Mischung ist geeignet, große Mengen von PSM bei hohen Fließgeschwindigkeiten quantitativ zu extrahieren.
- Die in ersten Messungen bestimmte gesättigte und ungesättigte Leitfähigkeit der Monitoring-Box ist so hoch, daß sie auch in gut leitenden Böden, die anfällig für PSM-Leaching sind, die wesentlichen Flüsse erfassen kann.

**Ausblick:** Als weiterer Test der Methode werden derzeit die vollständigen Bilanzen der Wasser- und PSM-Flüsse in ungestörten Bodensäulen unterschiedlicher Bodentypen mit eingebauten Monitoring-Boxen aufgestellt.

Sind die Bilanzen korrekt, kann die Methode als ausgereift betrachtet werden. Es ist geplant, sie dann in Zusammenarbeit mit Wasserwerken in gefährdeten Trinkwassergewinnungsgebieten anzuwenden. Weiterhin ist daran gedacht, das mit dieser Methode erfäßbare Stoffspektrum zu erweitern.

#### Literatur:

- Brandt-Dohrn, F; Dick, R; Hess, M; Selker, J (1996): Suction cup sampler bias in leaching characterization of an undisturbed field soil; *Water Res. Research* 32: S. 1173-1182
- Kukowski, H; Meier, M; Kaupenjohann, M (1997): Einsatz einer einfachen Ionenaustauschertechnik zur Erfassung der Nitratausträge landwirtschaftlicher Nutzflächen; Poster 47; Kommission IV
- Ma, L; Spalding, R (1997): Herbicide persistence and mobility in recharge lake watershed in York, Nebraska; *J. Environ. Qual.* 26: S.115-125
- Biol. Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (1986): Richtlinien für die amtliche Prüfung von PSM, Teil IV, „Versickerungsverhalten von PSM“

## Einfluß der elektrokinetischen Oberflächenladung auf das Flockungsverhalten der Tonfraktion von Schwarzerden

von

BÖCKENHOFF, K.; FISCHER, W. R.

### Einleitung

In Schwarzerden setzt unter fehlenden Erhaltungsbedingungen eine vertikale Verlagerung der dunkel gefärbten Ton-Humuspartikel (Lessivierung) aus den A-Horizonten ein<sup>[2]</sup>. In diesem Zusammenhang sind die Prozesse, die für die Verlagerung notwendige Dispergierbarkeit beeinflussen, von besonderer Bedeutung. Es stellt sich die Frage, inwieweit elektrostatische Abstoßungskräfte, bedingt durch die Ladungseigenschaften der Bodenkolloide, für die erhöhte Mobilität verantwortlich sind. Aus der Kolloidchemie ist bekannt, daß Ladungen an Oberflächen im wäßrigen Milieu ein elektrochemisches Potential erzeugen, wodurch sich gleichsinnig geladene Partikel abstoßen<sup>[5]</sup>. Durch Veränderung der Ionenzusammensetzung der Gleichgewichtslösung kann dieses Potential durch Sorption fest haftender Ionen unmittelbar an der Oberfläche verändert werden<sup>[3]</sup>.

Eine Veränderung der Ionenzusammensetzung der Bodenlösung ist insbesondere nach der Entkalkung der Schwarzerden zu erwarten. Der Einfluß der Ca-Konzentration und des pH-Wertes auf die Oberflächenladung und dem Flockungsverhalten ist daher unter natürlichen Bedingungen von besonderem Interesse<sup>[1]</sup>.

### Material und Methoden

Untersucht wurden Tonfraktionen aus Schwarzerden des östlichen Harzer Vorlandes, etwa 30 km südwestlich von Halle/Saale. Die Böden wurden vor der Fraktionierung entkalkt und zur Dispergierung mit Na-Ionen belegt.

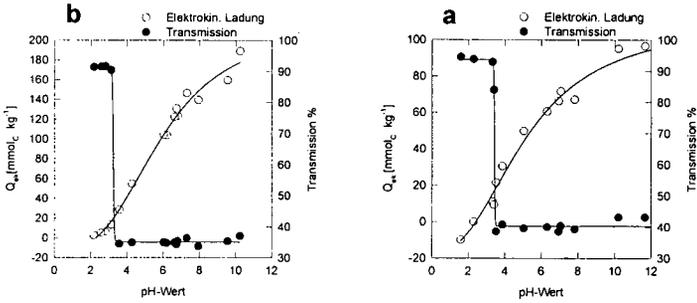
Die elektrokinetische Oberflächenladung ( $Q_{ek}$ ) wurde mit einem Particle Charge Detector (PCD 03, Fa. MÜTEC) bestimmt. Das Gerät erzeugt durch die oszillierende Bewegungen eines Kolbens in einer Meßzelle eine Verschiebung des Ladungsschwerpunktes zwischen Partikel und den umgebenden diffus angeordneten Gegenionen. Hierdurch wird ein elektrokinetisches Signal erzeugt, das durch zwei Elektroden aufgenommen wird. Bei gleichzeitiger Titration mit einem dem Partikel entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten (Poly-DADMAC), kann die Ladung quantitativ bestimmt werden.

Das Flockungsverhalten wurde nach zweistündiger Sedimentationszeit anhand der Transmission der obersten 2 cm der Suspension bei 600 nm bestimmt.

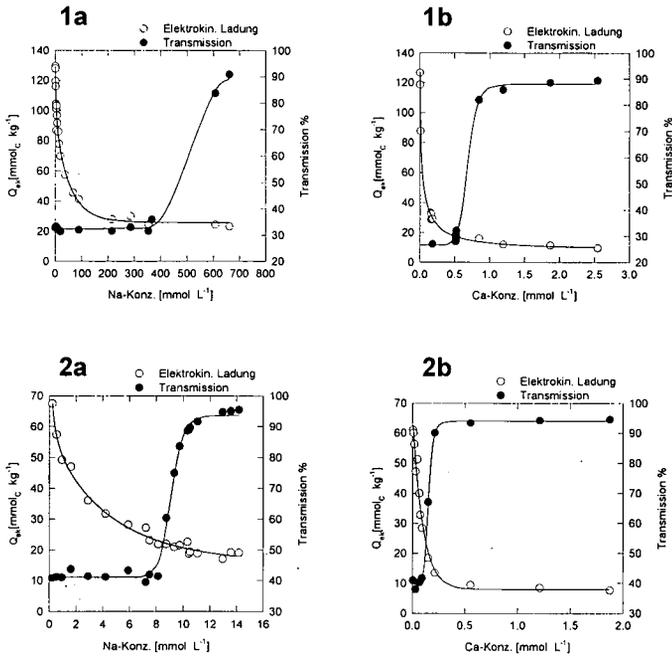
### Ergebnisse

Die mit dem PCD bestimmte negative Oberflächenladung  $Q_{ek}$  nimmt mit sinkendem pH-Wert über einen weiten Bereich (pH 2-9) nahezu linear ab (**Abb. 1**). Ein Anstieg der Transmission und somit eine deutliche Flockung der Suspension tritt erst bei einem pH-Wert unterhalb von 4 auf. Die Oberflächenladung ist bei Einsetzen der Flockung auf ca.  $20 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  reduziert.

\* Institut für Bodenkunde der Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, 30419 Hannover

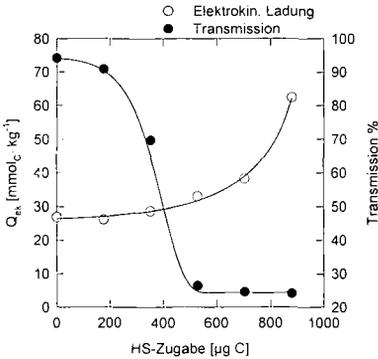


**Abb. 1:** Elektrokinetische Oberflächenladung  $Q_e$  als Funktion des pH-Wertes eines A-Horizontes (a) und eines C-Horizontes (b) einer Schwarzerde



**Abb.2:** Elektrokinetische Oberflächenladung und Transmission als Funktion von NaCl (a) und CaCl<sub>2</sub> (b) einer Tonfraktion aus dem A-Horizont (1) und aus dem C-Horizont (2) einer Schwarzerde

Steigende NaCl- oder CaCl<sub>2</sub>-Konzentrationen verringern die Oberflächenladung exponentiell (Abb. 2). Eine deutliche Flockung der Suspension tritt erst auf wenn die Oberflächenladung nahezu auf 20 mmol<sub>c</sub>·kg<sup>-1</sup> reduziert ist. Dazu sind wesentlich höhere Na- als Ca-Konzentrationen notwendig. Weiterhin ist aus Abbildung 2 ersichtlich, daß zur Flockung der Tonfraktion des A-Horizontes höhere Elektrolytkonzentrationen erforderlich sind als zur Flockung der Tonfraktion des C-Horizontes derselben Schwarzerde.



**Abb. 3:** Verbrauch an kationischem DADMAC und Transmission als Funktion von Huminsäurezugabe bei konstanter Elektrolytkonzentration einer Tonfraktion aus dem C-Horizont einer Schwarzerde.

Der Tonfraktion aus dem C-Horizont wurden steigende Mengen Huminsäuren zugesetzt, die aus dem A-Horizont extrahiert wurden. Dabei wurde die Elektrolytkonzentration konstant oberhalb der Konzentration gehalten, die ohne Huminsäurezugabe zur Flockung führt. Die Oberflächenladung (gemessen am Verbrauch an kationischem Poly-DADMAC) steigt zunächst geringfügig, mit zunehmender Menge an Huminsäuren stark an (Abb. 3). Die zunächst hohe Transmission, bedingt durch die Sedimentation des geflockten Tons, nimmt durch die Dispergierung des Tons ab. Die Oberflächenladung des reinen Tons wird stärker durch den Elektrolyten verringert als die Oberflächenladung der Huminsäuren (Tab. 1).

**Tab. 1:** Verlust an Oberflächenladung durch Elektrolytzugabe (NaCl) eines Tons aus dem C-Horizont und von extrahierten Huminsäuren aus dem A-Horizont einer Schwarzerde.

|  | Tonfraktion aus dem C-Horizont | Huminsäuren aus dem A-Horizont |
|--|--------------------------------|--------------------------------|
| Verbrauch Poly-DADMAC [mL] ohne Elektrolyt                       | 1.27                           | 0.94                           |
| Verbrauch Poly-DADMAC [mL] mit Elektrolyt                        | 0.54                           | 0.73                           |
| prozentualer Verlust an Oberflächenladung durch den Elektrolyten | 57.5                           | 21.9                           |

### Diskussion

Die exponentielle Abnahme der negativen Oberflächenladung mit linear steigender Elektrolytkonzentration kann mit der Sorption festhaftender Kationen begründet werden<sup>[1]</sup>. Protonen und Calciumen sind besonders wirksam, Flockung herbeizuführen, da sie die negative Ladung von Tonen nahe der Oberfläche neutralisieren und somit die Abstoßungskräfte verringern.

Die höheren Na- und Ca-Konzentrationen, die zur Flockung der Tonfraktion des A-Horizontes notwendig sind, können ebenfalls durch einen Ladungseffekt erklärt werden<sup>[4]</sup>. Dabei ist vermutlich die Eigenschaft der Huminsäuren von Bedeutung, deren Oberflächenladung weniger stark vom Elektrolyten verringert wird als die Oberflächenladung der Tone.

### **Zusammenfassung**

- Der Einfluß unterschiedlicher Kationen auf das Flockungsverhalten der Tonfraktion aus Schwarzerden kann mit ihrem Einfluß auf die Oberflächenladung erklärt werden.
- Die Ca-Ionen und die Protonen sind sehr wirksam die Oberflächenladung zu reduzieren und Flockung herbeizuführen.
- Auf Grund der geringen Versauerung der Schwarzerden kommt den Ca-Ionen in diesem Zusammenhang eine besondere Bedeutung zu.
- Kalk verringert die Wahrscheinlichkeit, daß Ton-Humuspartikel dispergiert werden, da durch die Nachlieferung von Ca-Ionen die Oberflächenladung gering gehalten wird.
- Die Bildung von Ton-Humuskomplexen verändert die Ladungseigenschaften des Tons in der Form, daß höhere Elektrolytkonzentrationen notwendig sind um die Oberflächenladung auf den Wert zu reduzieren, an dem eine schnelle Flockung auftritt.

### **Literatur**

- [1] BÖCKENHOFF, K., S. GALL und W.R. FISCHER, 1997: Die Oberflächenladung der Tonfraktion aus Schwarzerden als Funktion von pH und Ca-Konzentration. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., **160**, 341-346.
- [2] GEHRT, E., B. MEYER, T. BECKMANN und F. SCHWONKE, 1995: Schwarzerden, Grauerden und Pararendzinen - Die Frühholozäne Bodengesellschaft der Börden. Mittlg. Dtsch. Bodenkundl. Ges., **76**, 1037-1040.
- [3] HUNTER, R., 1993: Introduction to modern colloid science. Oxford Science Publication, 1-338.
- [4] KRETZSCHMAR, R., W.P. ROBARGE und S.W. WEED, 1993: Flocculation of kaolinite soil clays: Effects of humic substances and iron oxides. J. Soil Sci. Soc. Am., **57**, 1277-1283.
- [5] VAN OLPHEN, H., 1963. An introduction to clay colloid chemistry. Interscience Publishers, 210-238.

## Variabilität der Sulfatsorption in Sand-Podsolen unter Kiefernforst

von

BÖTTCHER, J.; PUHLMANN, M.; SPRINGOB, G.

### Einleitung

In sauren Waldböden Mitteleuropas ist Sulfat aufgrund dessen atmosphärischer Deposition i.d.R. das in der Bodenlösung mengenmäßig dominierende Anion. In solchen Böden kommt dem "mobilen" Sulfat eine Schlüsselrolle beim Transport von Azidität in tiefere Bodenbereiche bzw. in Oberflächen- und Grundwasser zu. Wengleich Sulfat in Böden weitgehend mobil ist, kann es doch unter sauren Bedingungen physiko-chemisch gespeichert und wieder mobilisiert werden. Als Prozesse kommen dafür Adsorption/Desorption (z.B. an Oxiden) und Fällung/Lösung (z.B. als Al-Hydroxo-Sulfat) in Betracht. Zwischen Adsorption und Fällung sind dabei fließende Übergänge zu erwarten; nach *Farley et al. (1985)* dürfte bei steigender Sulfatkonzentration der Bodenlösung mit der Sequenz Adsorption - Oberflächenfällung - Fällung zu rechnen sein. Für eine möglichst umfassende Beschreibung der Sulfat-Dynamik saurer Böden (exkl. biol. Umsetzungen) sollten daher neben Kenntnissen über Fällungs-/Lösungsprozesse (vgl. *Puhmann et al. 1997*) auch Kenntnisse über Adsorptions-/Desorptionsprozesse, die bei Sulfatkonzentrationen unterhalb der Löslichkeitsprodukte fester Sulfatverbindungen von Bedeutung sind, vorhanden sein.

Die Sulfat-Adsorption/Desorption von sauren Böden, im Folgenden kurz Sulfatsorption genannt, läßt sich experimentell durch Sorptionsisothermen erfassen. Zu deren mathematischer Beschreibung eignen sich 2-parametrische Funktionen wie die Freundlich- (ohne -) oder Langmuir-Gleichung (mit Sorptionsmaximum).

In Waldböden ist unter Standortbedingungen sowohl wegen der räumlichen Heterogenität der Bestandesdeposition (*Böttcher et al. 1997*) als auch wegen der Heterogenität von Bodeneigenschaften mit einer mehr oder weniger großen räumlichen Variabilität der Sulfatsorption zu rechnen. Diese Variabilität muß bei Analyse und Prognose des Bodenzustands und bei Stoffbilanzen auf Ökosystemebene berücksichtigt werden. Dies ist jedoch bei Bodenprozessen, die durch nicht-lineare, mehr-parametrische Funktionen beschrieben werden, erst dann sinnvoll und quantitativ möglich, wenn die Variabilität der Funktionen in einen Parameter reduziert wird. Dafür eignen sich oft Skalierungsverfahren (vgl. auch *Deurer et al. 1997*).

Ziel dieser Arbeit ist es, die horizontale räumliche Variabilität der Sulfatsorption in einer Bodentiefe durch Skalierung in einen Parameter (Skalierungsfaktor) zu reduzieren, mit stochastischen Verfahren zu analysieren und Erklärungsansätze für Variabilitätsmuster zu suchen.

### Untersuchungsstandort und Probenahme

Die Untersuchungen wurden in einem Kiefernforst im Fuhrberger Feld durchgeführt. Der Standort ist durch einen Gley-Podsol aus Talsand geprägt. Weitere Angaben sind bei *Teichert et al. (1997)* zu finden.

Die Probenahme erfolgte als Transektbeprobung. Mit einem Bohrstock wurden 25 Bodenproben aus der Tiefe 35-50 cm (Übergang Ae/Bh-Horizont) mit einem Abstand von jeweils 5 m entnommen. Zudem wurde an den Beprobungspunkten die Sulfatdeposition mit dem Bestandesniederschlag vom 10.11.1995 bis 26.4.1996 gemessen.

---

\*) Institut für Bodenkunde der Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, 30419 Hannover

## Analytik und Datenauswertung

An den getrockneten Bodenproben wurden nach Standardverfahren organisch gebundener Kohlenstoff ( $C_{org}$ ), pH in  $CaCl_2$  (pH) und oxalatlösliches Eisen und Aluminium ( $Fe_{ox}$ ,  $Al_{ox}$ ) bestimmt. Zur Messung der Sulfatsorption wurden konventionelle Isothermen im Batchversuch erstellt. Der Adsorptionsast wurde durch gestaffelte Zugabe von  $Na_2SO_4$  in 0.0005 M  $CaCl_2$ -Lösung bestimmt, der Desorptionsast durch schrittweise Sulfat-Extraktion mit 0.0005 M  $CaCl_2$ -Lösung. An alle Isothermen wurde als stetige Funktion die Freundlich-Gleichung angepaßt.

Als erster Schritt der Datenauswertung wurden die gemessenen Isothermen nach dem von Böttcher (1997) entwickelten Skalierungsverfahren zur Reduzierung der Variabilität in einem Parameter (Skalierungsfaktoren) skaliert. Unter Anwendung der Skalierungsregel  $C^* = \alpha^2 C$  ( $C^*$ : Referenzkonzentration;  $C$ : gemessene Konzentration) wurden die Skalierungsfaktoren  $\alpha_r$  ( $r=1, \dots, R$ ; mit  $R=25$  Isothermen) durch Minimierung der Summe der Abweichungsquadrate zwischen  $\ln(C^*)$  und  $\ln(\alpha^2 C)$  und unter Berücksichtigung der Bedingung  $\sum \alpha_r R^{-1} = 1$  berechnet. Die Referenzkonzentrationen  $C^*$  wurden dabei als 'scale means' (Böttcher 1997) ermittelt.

Zur stochastischen Auswertung bzw. Analyse der Variabilität der Skalierungsfaktoren wurden neben üblichen Verfahren der deskriptiven Statistik Methoden der Geostatistik und Zeitreihenanalyse eingesetzt, die bei Böttcher and Strebek (1988) zusammenfassend beschrieben sind.

## Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Bodeneigenschaften sind in der Probenahmetiefe 35-50 cm sehr heterogen. Der pH-Wert schwankt zwischen 4.37 - 3.41, der Boden ist also als stark versauert anzusprechen. Der  $C_{org}$ -Gehalt streut mit einem Variationskoeffizient (VK) von 60% um den Mittelwert  $m=0.84$  Gew.%, für  $Fe_{ox}$  ist  $m=13.5$  mg/100 g (VK=110%) und für  $Al_{ox}$  ist  $m=90.6$  mg/100 g (VK=93%). Eine Ursache für diese Heterogenität ist in der metrischen Probenahme zu sehen, durch die Bodenmaterial unterschiedlicher Horizonte (Ae und Bh) in die Proben gelangte. Jedoch entspricht diese Vorgehensweise üblichen Flächenbeprobungen, der methodisch bedingte Anteil der Variabilität der Bodeneigenschaften hat somit typischen Charakter.

Die 25 Sulfat-Sorptionsisothermen sind in Abb. 1a dargestellt. Neben den Meßpunkten sind die Verläufe der Freundlich-Gleichungen eingezeichnet. Die Spanne der Isothermen ist ziemlich groß, es läßt sich aber eine Häufung von Isothermen im Bereich niedriger Sorptionsintensitäten erkennen. Abb. 1b zeigt die Meßpunkte der Isothermen nach Skalierung (log-geteilte Achsen!). Diese streuen eng um die aus den Referenzkonzentrationen berechnete Freundlich-Referenzisotherme. Die Summe der Abweichungsquadrate wurde um ca. 80% von  $SS=232$  vor Skalierung auf  $SS=52$  nach Skalierung reduziert. Damit wurde die Variabilität der Sulfat-Sorptionsisothermen durch Skalierung erfolgreich in die Skalierungsfaktoren übertragen.

Die berechneten Skalierungsfaktoren  $\alpha_r$  sind log-normal um den Mittelwert 1 verteilt. Ihre Darstellung entlang des Meßtransekts (Abb. 2) verdeutlicht die räumlichen Unterschiede der Sulfat-Sorptionsintensitäten in der Meßtiefe. Aus dem berechneten Variogramm der Skalierungsfaktoren (ohne Abb.) lassen sich keine Hinweise auf räumliche Ähnlichkeitsstrukturen ablesen, da alle Semivarianzen etwa um die Stichprobenvarianz streuen. Einen klaren Hinweis auf eine regelmäßige, quasi-zyklische Struktur mit einer Periodenlänge ( $p$ ) von ca. 17 m (Frequenz  $f$  ca.  $0.06 \text{ m}^{-1}$ ) ergibt die spektrale Varianzanalyse der Skalierungsfaktoren anhand des signifikanten Peaks im Varianzspektrum (Abb. 3). Ein entsprechender Peak wurde auch in den Varianzspektren von  $Fe_{ox}$ ,  $Al_{ox}$  und Sulfatdeposition gefunden, jedoch nicht bei  $C_{org}$  und pH. D.h.,  $\alpha_r$ , Oxidgehalte im Boden und Sulfatdeposition variieren entlang des Transekts mit regelmäßigen Schwingungen von  $p \approx 17$  m, was sich auch in Abb. 2 für die Skalierungsfaktoren erkennen läßt. Daß diese Struktur im Variogramm nicht auffällig wurde, liegt hauptsächlich an dem im Verhältniss zur Periodenlänge der Schwingung großen Beprobungsabstand. Um noch mehr Aufschluß über die gemeinsamen Variabilitätsstrukturen zu erhalten, wurden für  $\alpha_r$  und  $Fe_{ox}$ ,  $\alpha_r$  und  $Al_{ox}$  und  $\alpha_r$  und Sulfatdeposition Kreuzspektren berechnet. Diese ergaben für  $\alpha_r$  und Oxidgehalte je einen positiven, jedoch für  $\alpha_r$  und Sulfatdeposition einen negativen Peak bei  $f \approx 0.06 \text{ m}^{-1}$  (Kohärenz  $K^2(f) \approx 0.8$ ). Das zeigt, daß Oxidgehalte und Skalierungsfaktoren gleichläufig schwingen, Skalierungsfaktoren und Sulfatdeposition jedoch gegenläufig. Anders ausgedrückt heißt das, wo hohe Sulfatdeposition den Boden erreicht, ist die Sulfat-Sorptionsintensität und der Oxidgehalt des Bodens in der Meßtiefe gering. Dies kann so interpretiert werden, daß durch reichsweise hohe Deposition die Oxide im Boden verarmt wurden und dort somit weniger Sorptionsplätze für Sulfat verfügbar sind.

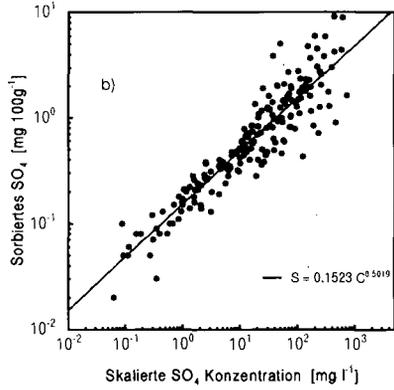
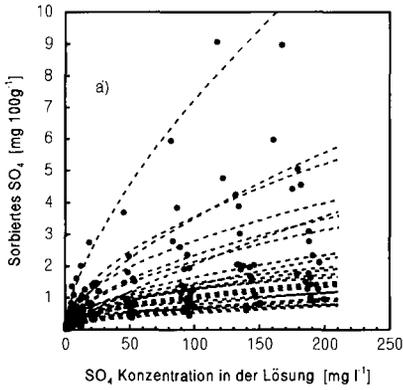


Abb. 1: Gemessene Sulfat-Sorptionsisothermen und Verläufe der angepassten Freundlich-Gleichungen für 25 Meßpunkte (a); skalierte Sorptionsisothermen und Freundlich-Referenzisotherme (b)

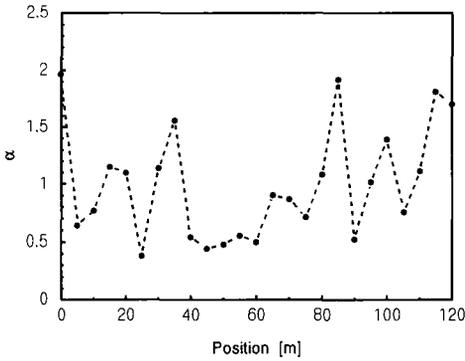


Abb. 2: Räumliche Verteilung der Skalierungsfaktoren entlang des Meßtransekts

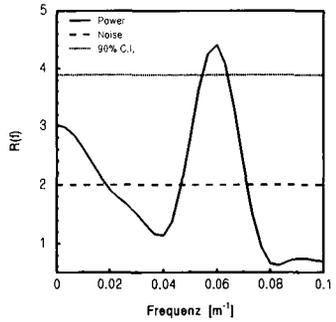


Abb. 3: Varianzspektrum der Skalierungsfaktoren

Die gefundenen regelmäßigen Muster der Sulfatdeposition sind im Prinzip für Kiefernforsten bekannt, jedoch haben bisherige Untersuchungen im Fuhrberger Feld immer Periodenlängen von 3 - 4 m ( $f \approx 0.23 \text{ m}^{-1}$ ) ergeben (Böttcher *et al.* 1997). Solch hohe Frequenzen wären bei dem hier gewählten Probenahmeabstand von 5 m nicht nachweisbar (Nyquist Frequenz  $f_N = 0.1 \text{ m}^{-1}$ , vgl. Jenkins and Watts). Es ist aber durchaus wahrscheinlich, daß an dem beprobten Transekt die Sulfatdeposition und dadurch die Oxidgehalte im Boden und die Sulfat-Sorptionsintensität mit  $p \approx 3 - 4$  m schwingen. Werden solche Schwingungen mit 5 m-Schritten beprobt, dann resultiert daraus eine scheinbare Schwingung mit  $p \approx 15 - 20$  m. Dieses Phänomen wird 'Aliasing' genannt (Jenkins and Watts 1968). Die zitierten bisherigen Befunde zu Variabilitätsstrukturen in Kiefernforsten und das in der Zeitreihenanalyse bekannte Aliasing stützen die Annahme, daß die Schwingungen von Skalierungsfaktoren, Oxidgehalten und Sulfatdeposition nur scheinbar eine Periodenlänge von ca. 17 m haben, die tatsächliche dürfte bei  $p \approx 3 - 4$  m liegen.

## Schlußfolgerungen

Die Sulfatsorption kann in Sandböden unter Kiefernforst eine erhebliche räumliche Variabilität aufweisen. Skalierung ist dabei eine geeignete Methode, um die Variabilität von Sorptionsisothermen in einen Parameter, die Skalierungsfaktoren, zu reduzieren. Regelmäßige Muster der Sulfatdeposition im Kiefernforst finden sich sowohl in der Sulfat-Sorptionsintensität (sprich den Skalierungsfaktoren) als auch in den Oxidgehalten des Bodens wieder. Dabei sind Bereiche mit hoher Sulfatdeposition durch geringe Oxidgehalte und geringe Sorptionsintensität gekennzeichnet. Es liegt die Annahme nahe, daß überdurchschnittliche Sulfatdeposition, zwangsläufig mit erhöhter Aziditätsdeposition verbunden, zur Mobilisierung und Verlagerung von Oxiden geführt hat und dadurch bereichsweise weniger Sorptionsplätze für Sulfat vorhanden sind. Dieses läßt die Schlußfolgerung zu, daß auch hinsichtlich der Sulfat- bzw. Anionensorption ein direkter ungünstiger Effekt saurer atmosphärischer Depositionen auf Bodenfunktionen erkennbar ist.

## Danksagung

Die Autoren danken Herrn Christoph Heymer, Hannover, für die Probenahmen und die Messung der Sulfat-Sorptionsisothermen.

## Literatur

- Böttcher, J., 1997: Use of scaling to quantify variability of heavy metal sorption isotherms. *European J. Soil Sci.*, **48** [in press].
- Böttcher, J. and O. Strebel, 1988: Spatial variability of groundwater solute concentrations at the water table under arable land and coniferous forest. Part 1: Methods for quantifying spatial variability (geostatistics, time series analysis, Fourier transform smoothing). *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **151**, 185-190.
- Böttcher, J., S. Lauer, O. Strebel and M. Puhlmann, 1997: Spatial variability of canopy throughfall and groundwater sulfate concentrations under a pine stand. *J. Environ. Qual.*, **26**, 503-510.
- Deurer, M., W.H.M. Duijnsveld, J. Böttcher and H. Evermann, 1997: Die Struktur der räumlichen Variabilität der Wassercharakteristik als transportrelevanter Eigenschaft. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* [dieser Band].
- Farley, K.J., D.A. Dzombak and F.M.M. Morel, 1985: A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *J. Colloid Interface Sci.*, **106**, 226-242.
- Jenkins, G.M. and D.G. Watts, 1968: Spectral Analysis and its Application. Holden-Day, San Francisco.
- Puhlmann, M., J. Böttcher und W.H.M. Duijnsveld, 1997: Stoffkonzentrationsänderungen in Sand-Podsolen unter Kiefernforst bei unterschiedlichen Depositionssituationen: Ergebnisse aus einem Säulenversuch und Erklärungsansätze. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* [dieser Band].
- Teichert, A., 1997: Räumliche Variabilität bodenchemischer Eigenschaften am Beispiel eines Gley-Podsols aus Sand unter Kiefernwald. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* [dieser Band].

## Vorräte und Mobilität von Selen in Böden

von

BRUSS,A.; BECKER,K.-W.; BERGMANN,H.; MACHELETT,B.; MEYER,B.

### 1. Einleitung

Das Spurenelement Selen, das 1817 von J. J. Berzelius in Schweden entdeckt wurde, ist für Mensch und Säugetier essentiell. Es ist Bestandteil der Glutathionperoxidase. Diese hat eine dem Vitamin E ähnliche antioxidative Wirkung, indem sie zur Reduktion von Peroxiden beiträgt.

Für Pflanzen konnte bisher keine Essentialität des Selen nachgewiesen werden. Aus diesem Grunde sicherlich hat das Selen bisher die Pflanzenbauer und Bodenkundler wenig interessiert. In der Human- und Tiermedizin sind jedoch Se-Mangel- und Toxizitätsprobleme bekannt, und man kann davon ausgehen, daß ein Zusammenhang zwischen dem Selengehalt des Bodens und den Se-Gehalten in den Futter- und Nahrungsmitteln besteht.

Die wesentlichen Formen von Selen im Boden sind Selenat ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ), Selenit ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ), elementares Selen, Selenid ( $\text{Se}^{2-}$ ) und organische Verbindungen. Unter zunehmend oxidierenden Bedingungen und steigendem pH liegt im Boden verstärkt Selenat vor, was die mobilste und am besten pflanzenverfügbare Form des Selen ist. Als organische Selenverbindungen im Boden sind Seleno-Aminosäuren und organische Selenide, wie z. B. die flüchtigen Verbindungen Dimethylselenid und Dimethyldiselenid bekannt.

Selenit wird im Boden aufgrund von Ligandenaustausch vergleichbar mit Phosphat und Arsenat sorbiert. Selenat dagegen wird ähnlich wie Sulfat und Nitrat in einer unspezifischen Weise sorbiert. Wie auch die Anionensorption im allgemeinen, so nimmt die Sorption von Selen, mit steigendem pH ab (NEAL, 1995). Für die Anionensorption im Boden wird folgende Affinitätsreihenfolge vorgeschlagen: Phosphat > Arsenat  $\geq$  Selenit  $\geq$  Silikat  $\gg$  Sulfat  $\geq$  Selenat > Nitrat > Chlorid.

Die Pflanze kann Selenat, Selenit und Selenomethionin aufnehmen. Der Selengehalt in Pflanzen wird durch die Pflanzenart, den Selengehalt im Boden und durch dessen Pflanzenverfügbarkeit bestimmt. Die Pflanzenverfügbarkeit wiederum wird maßgeblich beeinflusst durch die im Boden vorherrschende Form des Selen, den pH, die Bodenart, den  $C_1$ -Gehalt und die Konzentration der Konkurrenzionen.

Im folgenden sollen nun die Ergebnisse eigener Untersuchungen zu Se-Gehalten im Boden sowie eine Se-Bilanzrechnung vorgestellt werden.

Die Bestimmung der Gesamt-Selengehalte wurde dabei mit Hilfe der Hydrid-AAS durchgeführt. Zuvor erfolgte ein Aufschluß der Proben in einem Mikrowellen-Hochtemperatur-Druckaufschlußsystem mit HCl und  $\text{HNO}_3$  und Vorreduktion des Selenats zu Selenit mit HCl im Wasserbad. Zur Qualitätssicherung des Verfahrens wurden als Referenzmaterialien Boden- und Pflanzenproben untersucht.

### 2. Selengehalte in verschiedenen Böden

Als mittlerer Se-Gehalt im mineralischen Oberboden gelten weltweit 400 ng/g. Die mittleren Selengehalte in den deutschen Böden sind mit 123 ng Se/g Boden (BAHNERS, 1987), 149 ng Se/g

\* Institut f. Ernährung und Umwelt der Universität Jena, Naumburger Str. 98, D-07743 Jena

\*\* Institut f. Bodenkunde der Universität Göttingen, Von Siebold-Str. 4, D-37075 Göttingen, kbecker@gwdg.de

Boden (SCHWEDER et al., 1996) und 188 ng Se/g Boden (eigene Untersuchungen) nicht höher als in Skandinavien, wo wegen der geringen Gehalte seit langem mit Se supplementierte P-Dünger verwendet werden.

**Tabelle 1: Untersuchte Ackerkrumen**

| Standort (Lage)          | Bodentyp                                   | Bodenart | pH  | Ct (%) | KAK (mval/100g Boden) | ng Se/g Boden |
|--------------------------|--|----------|-----|--------|-----------------------|---------------|
| Groß Kreuzz (Potsdam)    | Tieflehm-Fahlerde/<br>Bändersand-Braunerde | IS       | 5,6 | 0,6    | 2,3                   | 74            |
| Müncheberg               | Sand-Braunerde /<br>Sandtieflehm-Fahlerde  | S        | 5,3 | 0,5    | 3,8                   | 79            |
| Göttingen                | Sandbraunerde                              | IS       | 5,9 | 1,0    | 10,1                  | 84            |
| Göttingen                | Griserde                                   | tU       | 6,1 | 1,2    | 11,6                  | 110           |
| Hannover                 | Eisen-Humus-Podsol                         | S        | 5,8 | 2,2    | 12,0                  | 115           |
| Heide (SH)               | See-Marsch                                 | IS       | 6,8 | 1,4    | 13,2                  | 121           |
| Göttingen                | Pelosol                                    | uT       | 7,5 | 1,9    | 21,9                  | 122           |
| Göttingen                | Kalksteinbraunlehm                         | uT       | 7,7 | 1,3    | 21,5                  | 150           |
| Oldenburg                | Eisen-Humus-Podsol                         | hS       | 5,0 | 2,4    | 17,5                  | 158           |
| Göttingen                | Auenlehm                                   | uT       | 7,7 | 1,3    | 19,8                  | 209           |
| Seehausen (Kr. Leipzig)  | Sandlöß-Tieflehm-<br>Braunstaugley         | sL       | 6,8 | 1,0    | 10,9                  | 227           |
| Hildesheim               | Schwarzerde                                | tU       | 7,2 | 1,7    | 22,4                  | 231           |
| Lauterbach (Erzgebirge)  | Berglehm-Braunerde<br>aus Gneis            | L        | 5,5 | 2,9    | 25,4                  | 289           |
| Lauchstädt               | Löß-Schwarzerde                            | L        | 6,2 | 2,1    | 29,4                  | 341           |
| Halle (Ewiger Roggenbau) | Salm-Griserde aus<br>Sandlöß               | IS       | 6,3 | 1,3    | 11,0                  | 561           |

In Tabelle 1 sind nach aufsteigendem Selengehalt geordnet und mit weiteren bekannten Parametern versehen die untersuchten Böden aufgelistet. Tendenziell weisen Sandböden eher einen geringen Selengehalt auf (Groß Kreuzz, Müncheberg, Göttingen), was jedoch nicht für humusreiche Sande (Hannover, Oldenburg) gilt. Es verwundert zunächst, daß am Standort Halle der höchste Selengehalt gefunden werden konnte, da dies aufgrund des Ton- und C<sub>1</sub>-Gehaltes des Bodens nicht vermutet werden kann. Für das Versuchsfeld des "Ewigen Roggenbaus" am Stadtrand von Halle sind jedoch erhebliche Flugstaubbelastungen dokumentiert (AKADEMIE DER LANDWIRTSCHAFTSWISSENSCHAFTEN, 1990), so daß atmosphärische Einträge die in diesem Vergleich hohen Selengehalte in Halle im wesentlichen mitbegründen können. Klammert man nun einmal den Standort Halle, der offensichtlich und begründbar aus der Reihe fällt, aus, so kann man für die Beziehung Selengehalt - C<sub>1</sub>-Gehalt einen Korrelationskoeffizienten von 0,6 bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 2,5% und

**Tabelle 2: Gesamt-Selen-Gehalte und C<sub>1</sub>-Gehalte der Ackerkrume verschiedener Düngungsvarianten aus Dauerfeldversuchen**

| Standort    | Boden-Selengehalt (ng Se/g) |                    |     |                    | Differenz | Ct-Gehalt (%) |         | Differenz |
|-------------|-----------------------------|--------------------|-----|--------------------|-----------|---------------|---------|-----------|
|             | mineralische Düngung        | organische Düngung |     | organische Düngung |           |               |         |           |
|             |                             | ohne               | mit | ohne               |           | mit           |         |           |
| Groß Kreuzz | ohne                        | 76                 | 81  | +6,6 %             | 0,47      | 0,57          | +21,3 % |           |
|             | mit                         | 74                 | 75  | +1,4 %             | 0,50      | 0,59          | +18,0 % |           |
| Müncheberg  | ohne                        | 73                 | 81  | +11,0 %            | 0,57      | 0,62          | +8,8 %  |           |
|             | mit                         | 79                 | 84  | +6,3 %             | 0,58      | 0,65          | +12,1 % |           |
| Oldenburg   | mit                         | 158                | 168 | +6,3 %             |           |               |         |           |
| Lauchstädt  | mit                         | 341                | 364 | +6,7 %             | 1,93      | 2,40          | +24,4 % |           |
| Halle       | ohne                        | 526                | 561 | +6,7 %             | 1,26      | 1,86          | +47,6 % |           |

für die Beziehung Selengehalt - Sorptionskapazität bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,1% einen Korrelationskoeffizienten von 0,8 finden.

Bodenproben aus statischen Dauerfeldversuchen sind in Tabelle 2 dargestellt. In allen Fällen wird durch organische Düngung eine Erhöhung des Boden-Selengehaltes erreicht. Diese bewegte sich zwischen 1% und 12% und lag durchschnittlich bei 6%. Dieses Ergebnis konnte durch eine zweifaktorielle Varianzanalyse mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit  $p < 1\%$  statistisch gesichert werden. Im Vergleich dazu bewegte sich die erreichte Erhöhung des  $C_1$ -Gehaltes zwischen 9% und 48% und lag durchschnittlich bei 22%. Der Selengehalt ist demnach in geringerem Maße als der Gehalt an organischer Substanz gestiegen.

### 3. Bilanzierung des Selen für den Feldversuchsstandort "Ewiger Roggenbau" in Halle

Die Bilanz eines Elementes in der Ackerkrume ergibt sich aus seinen Einträgen und seinen Austrägen. Grundlage der Selen-Bilanz für den statischen Dauerfeldversuch "Ewiger Roggenbau" in Halle sind die Analyse des Erntegutes von 1996, die Angaben der Versuchsansteller bezüglich Düngung und Literaturangaben zu Selengehalten in Düngemitteln und Einträgen durch Deposition. Die Auswaschung wird vernachlässigt.

**Tabelle 3: Ein- und Austräge von Selen und Bilanzen für den Feldversuch "Ewiger Roggenbau" in Halle**

|                 |             | ohne Düngung<br>(g Se / ha p.a.) | mineralische Düngung<br>(g Se / ha p.a.) | organische Düngung<br>(g Se / ha p.a.) |
|-----------------|-------------|----------------------------------|--|--|
| <b>Einträge</b> | Deposition  | +3,00                            | +3,00                                    | +3,00                                  |
|                 | Düngung     | +0,00                            | +0,60                                    | +0,50                                  |
| <b>Austräge</b> | Auswaschung | - 0,00                           | - 0,00                                   | - 0,00                                 |
|                 | Entzug      | - 0,38                           | - 0,47                                   | - 0,58                                 |
| <b>Bilanz</b>   |             | <b>+2,62</b>                     | <b>+3,13</b>                             | <b>+2,92</b>                           |

Die Bilanz ist in allen so untersuchten Varianten positiv und liegt bei durchschnittlich + 3 g Se/ha p.a. bzw. + 350 g Se/ha in 118 Jahren Versuchsdauer.

Bei einem Se-Gehalt von  $\varnothing$  516 ng/g Boden, einer Bodendichte von 1,5 g/cm<sup>3</sup> und 20 cm Krumentiefe beträgt der Vorrat 1550 g Se/ha. Entzogen werden jedoch pro Jahr nur etwa 0,5 g Se/ha und damit 0,03%. Für die gesamte Versuchsdauer errechnet sich ein Entzug von 41 g Se/ha oder 2,68% des Vorrates aus dem Jahr 1996.

Die hier vorgestellte Bilanz basiert auf der gegenwärtig nur spärlich verfügbaren Datengrundlage. Die Variabilität der zugrunde gelegten Daten ist groß. Für die Nettoposition werden Werte von 0,1 bis 4,75 g Se/ha p.a. (HAYGARTH et al., 1993; LAHMANN, 1990) in Europa angegeben, wobei sich die hohen Werte von 3,0 bis 4,75 g Se/ha (LAHMANN, 1990) auf den städtischen Bereich beziehen, zu dem auch das Versuchsfeld des Ewigen Roggenbaus in Halle zu rechnen ist.

Für Phosphatdünger werden in der Literatur Werte von 0,03 bis 25 mg Se/kg angegeben (GISSEL-NIELSEN, 1971; CHARTER et al., 1995; HAYGARTH, 1994; ADRIANO, 1986), hierbei beziehen sich jedoch nur Werte bis 8 mg Se/kg auf Superphosphat. Für jährliche Schwankungen von Selengehalten im Weizenkorn eines Untersuchungsgebietes in Schweden wird ein Variationskoeffizient von 51-62 % zwischen den Jahren angegeben (JOHNSON, 1991).

Aufgrund der spärlichen Datengrundlage und der erläuterten Variabilität der zugrunde gelegten Daten wird deutlich, daß die vorgestellte Bilanz nur Größenordnungen liefern kann.

Aufgrund dieser Bilanz errechnet sich ein Selengehalt von  $\approx$ 400 ng Se/g Boden zu Versuchsbeginn im letzten Jahrhundert. Die positive Selenbilanz erscheint dadurch plausibel. Der Betrag der Bilanz erscheint jedoch eher noch zu niedrig, denn mit ca. 400 ng Se/g läge der Boden in Halle immer noch an der Spitze aller in dieser Arbeit untersuchten Böden (vgl. Tab. 1).

Bei Untersuchungen in Rothamsted (HAYGARTH et al., 1993) und in Schweden (JOHNSSON, 1991) wurde ebenfalls eine positive Se-Bilanz festgestellt. Die positive Selenbilanz ist vermutlich im wesentlichen durch hohe Einträge aus Deposition verursacht.

#### 4. Zusammenfassung

Selen ist ein essentielles Spurenelement für Mensch und Tier, wobei Mangel- und Toxizitätsbereich eng beieinander liegen. Deutschland ist Mangelgebiet. Selen liegt im Boden meistens als Anion, Selenat oder Selenit, vor. Selenat ist am mobilsten und am besten pflanzenverfügbar. Weltweit beträgt der Selengehalt im Boden durchschnittlich 400 ng/g, in Deutschland durchschnittlich < 200 ng/g. Für die untersuchten Ackerkrumen aus Nord- und Ostdeutschland läßt sich mit steigendem Selengehalt ein steigender  $C_1$ -Gehalt bzw. eine steigende Sorptionskapazität feststellen. Die kumulativen Effekte langjähriger organischer Düngung führten zu einer signifikanten Erhöhung des Boden-Selengehaltes von durchschnittlich 6%. Die Selenbilanz für den "Ewigen Roggenbau" in Halle betrug + 350 g Se/ ha in 118 Jahren Versuchsdauer. Der Selenvorrat beträgt bei 516 ng Se/ g Boden 1550 g Se/ ha. Entzogen werden pro Jahr etwa 0,03% des Vorrates. Dieses Ergebnis ist wesentlich von der Höhe der Deposition beeinflusst.

#### 5. Literatur

- ADRIANO, D.C. (1986): Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer, New York.
- AKADEMIE DER LANDWIRTSCHAFTSWISSENSCHAFTEN (Hrsg.) (1990): Dauerfeldversuche. Berlin.
- BAHNERS, N. (1987): Selengehalte von Böden und deren Grasaufwuchs in der Bundesrepublik sowie Möglichkeiten der Selenanreicherung durch verschiedene Selendüngungen. Dissertation, Landwirtschaftliche Fakultät, Bonn.
- CHARTER, R. A.; TABATABAI, M. A. und SCHAFER, J. W. (1995): Arsenic, Molybdenum, Selenium, and Tungsten Contents of Fertilizers and Phosphate Rocks. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 26 (17&18), 3051-3062.
- GISSEL-NIELSEN, G. (1971): Selenium Content of Some Fertilizers and their Influence on Uptake of Selenium in Plants. Agricultural and Food Chemistry, 19 (3), 564-566.
- HAYGARTH, P. M. (1994): Global Importance and Global Cycling of Selenium. In: FRANKENBERGER, W. T. und BENSON, S. (Hrsg.): Selenium in the Environment. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong.
- HAYGARTH, P. M.; COOKE, A. I.; JONES, K. C.; HARRISON, A. F. und JOHNSTON, A. E. (1993): Long-Term Change in the Biogeochemical Cycling of Atmospheric Selenium: Deposition to Plants and Soil. J. Geophysical Research, Vol. 98, No. D9, 16769-16776.
- JOHNSSON, L. (1991): Trends and Annual Fluctuations in Selenium Concentrations in Wheat Grain. Plant and Soil, 138, 67-73.
- LAHMANN, E. (1990): Schwermetallniederschläge in der BRD. VDI-Berichte 837. Tagung Lindau. 75-89.
- NEAL, R. H. (1995): Selenium. In: Alloway, B. J. (Hrsg.): Heavy Metals in Soils, Blacky Academic and Professional, London. 260-283.
- SCHWEDER, P.; SARICH, W. und FIBIAN, K.D. (1996): Selen im Stoffkreislauf der Landwirtschaft - Ergebnisse aus Mecklenburg-Vorpommern. VDLUFA-Schriftenreihe 44, Kongreßband 1996, 729-732.

**Dank:** Die Arbeit wurde durch ein Graduiertenstipendium der Universität Jena unterstützt. Für die Bereitstellung der Proben aus Dauerfeldversuchen danke ich Prof. Körschens, Dr. Hülsbergen, Dr. Lorenz, Dr. Rogasik, Dr. Schliephake, Dr. Stumpe und H. Baumecker.

## Spatial heterogeneity of soil solution chemistry in the rhizosphere of a mature Norway spruce stand

von

DIEFFENBACH,A.; MATZNER,E.

### 1. Introduction

It is already known that growing roots alter soil solution chemistry in their immediate vicinity, the rhizosphere (Marschner et al., 1986). Up to now, most rhizosphere investigations have focused on the soil solid phase and have employed destructive methods. An estimation of the effect of growing roots on their immediate environment, the soil solution, was obtained from hydroponic experiments (Häubling et al., 1988), and by mathematical model calculations (Nietfeld, 1993). Yet, there is only little data on rhizosphere soil solution, which represents the actual environment (e.g. nutrients,  $Al^{3+}$ ) of plant roots. First attempts have been made to analyze soil solution in-situ (Fritz et al., 1994), or to collect soil solution on a small scale level to differentiate between rhizosphere and bulk soil solution.

### 2. Hypotheses

- \*  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  and  $K^+$  concentrations are lower in rhizosphere than in bulk soil solution.
- \* Rhizosphere chemistry differs between the apical and the basal root zones.
- \*  $Al^{3+}$  concentrations are higher in the rhizosphere soil solution of both root zones.

### 3. Material and Methods

#### Collection device

Micro suction cups (Fig. 1) are very small in size ( $\varnothing$  1mm) with low dead volume. Therefore, high spatial and temporal resolution can be attained. The tip is made of P-80 ceramic material, the base consists of flexible PEEK-capillary.

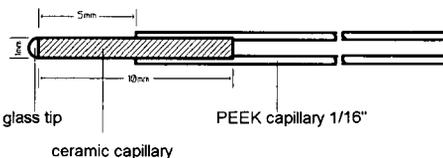


Fig 1: Micro suction cup:  
construction features  
(Göttlein et al., 1996)

## Collection of samples

In a field experiment, 36 micro suction cups were installed at a root window in a 5x5 mm grid. They were located in the Ah-horizon of a weakly developed Cambic Podzol at the Waldstein experimental site (140 year old Norway spruce stand on granitic bedrock). Soil solution was collected at a suction of  $400 \pm 25$  hPa from June to September 1996. A Norway spruce long root grew through the grid at 0.44 mm/day, closely passing by some of the suction cups. In this way, some cups delivered rhizosphere soil solution, others bulk soil solution.

## Analysis of small volumes by Capillary Electrophoresis

Analysis of small sample volumes ( $>20 \mu\text{L}$ ) for major cations is realized by Capillary Electrophoresis (CE) using a metal buffer system (5mM metal, 1mM ascorbic acid, 2mM 18-crown-6). Separation was conducted at  $20^\circ\text{C}$  with +15 kV voltage.

## Speciation of Al

The principle of separation by CE is very easy: ions are separated according to their charge and size. Thus it is possible to measure free Al ( $\text{Al}^{3+}$ ), a rhizotoxic form of Al. It is also possible to determine Al-organic complexes, for example Al-oxalate ( $\text{AlOx}^+$ ). The values obtained are in very good accordance with theoretical values (Göttlein, in press).

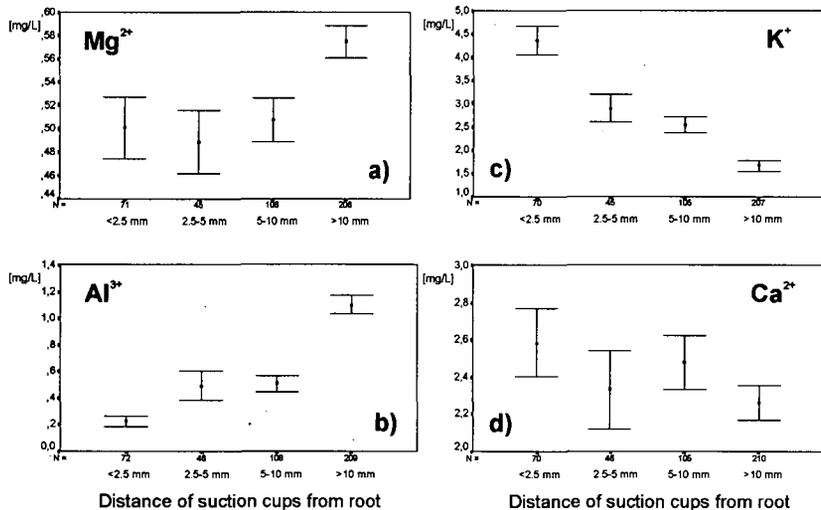


Fig. 2 a-d: Soil solution concentrations at different distances from the root (average and standard errors)

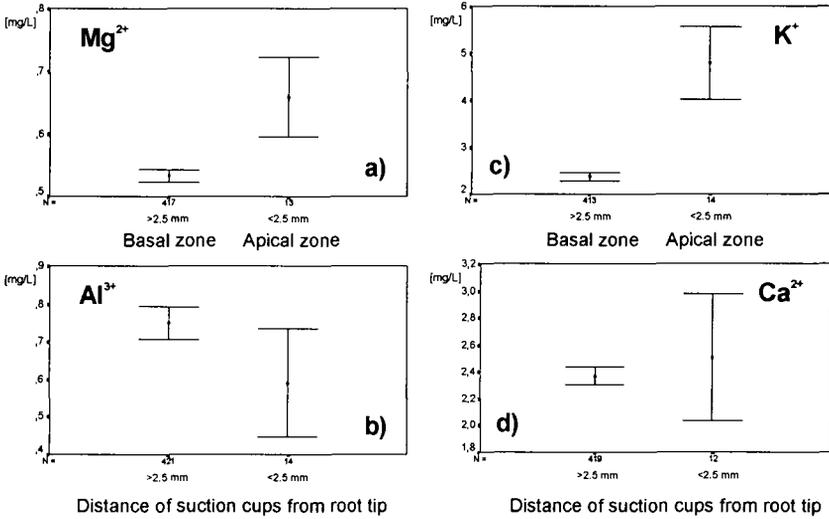


Fig. 3 a-d: Soil solution concentrations at different distances from the root tip (average and standard errors)

#### 4. Results and Discussion

For each sampling date, each individual suction cup was classified according to root distance and distance to root tip. Magnesium,  $K^+$  and  $Al^{3+}$  concentrations differ significantly between rhizosphere and bulk soil solution (Fig. 2 a-c). For  $Ca^{2+}$  (Fig. 2 d), no significant change was observed. While  $Mg^{2+}$  and  $Al^{3+}$  concentrations in the rhizosphere soil solution were lower,  $K^+$  increased towards the root. From literature, a decrease of  $K^+$  could be expected in the basal zone due to preferential uptake (Jungk and Claasen, 1986), as can be observed for  $Mg^{2+}$ . The release of organic acids and protons by the root could mobilize  $K^+$  by acceleration of weathering (Gobran and Clegg, 1996) and by ion exchange. Organic acids can as well lower  $Al^{3+}$  concentrations in the rhizosphere by complexation. Göttlein et al. (in prep.), on the contrary, found higher  $Al^{3+}$  concentrations in the rhizosphere of oak seedlings, supposedly due to its exclusion from uptake and by  $H^+$  exudation. The immediate vicinity of the root tip differs from the rhizosphere soil solution only for  $Mg^{2+}$  (Fig. 3 a), where concentrations are higher than in bulk soil. The extension of the rhizosphere effects was found to be - if convective solute transport is excluded - in a range of 5 to 10 mm from the root surface.

## 5. Conclusions

- \* Differences between bulk and rhizosphere soil solution chemistry support the assumption that growing roots have an influence on soil solution composition.
- \* Rhizosphere soil solution extends to 5 - 10 mm from the root surface.
- \* Root zones have a distinct influence on rhizosphere soil solution chemistry.
- \* Roots seem to have a strong effect on the mobilization of  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$ , but decrease the activity of  $Al^{3+}$  in the rhizosphere.

## References

- Fritz, E.; Knoche, D.; and Meyer, D. (1994) A new approach for rhizosphere research by X-ray microanalysis of microliter solutions. *Plant and Soil* 161, 219-223.
- Gobran, G.R.; and Clegg, S. (1996) A conceptual model for nutrient availability in the mineral soil-root system. *Can. J. Soil Sci.* 76, 125-131.
- Göttlein, A.; Hell, U.; and Blasek R. (1996) A system for microscale Tensiometry and Lysimetry. *Geoderma* 69, 147-156.
- Göttlein, A.; Heim, A.; and Matzner, E. (in prep.) Mobilization of aluminium in the rhizosphere soil solution of growing tree roots in an acidic soil.
- Göttlein, A. (in press) Determination of free  $Al^{3+}$  in soil solutions by Capillary Electrophoresis. *Europ. J. Soil Sci.*
- Häußling, M.; Jorns, C.A.; Lehmbecker, G.; Hecht-Buchholz, Ch.; Marschner, H. (1988) Ion and Water Uptake in Relation to Root Development in Norway Spruce (*Picea abies* (L.) Karst.). *J. Plant Physiol.* 133, 486-491.
- Jungk, A.; and Claasen, N. (1986) Availability of phosphate and potassium as the result of interactions between root and soil in the rhizosphere. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 149, 411-427.
- Marschner, H.; Römheld, V.; Horst, W.J.; and Martin, P. (1986) Root induced changes in the rhizosphere: Importance for the mineral nutrition of plants. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 149, 441-456.
- Nietfeld, H. (1993) Modellierung der Ionendynamik in der Rhizosphäre. Dissertation, University of Göttingen, Germany, 330 p.

## Acknowledgements

We would like to thank Roland Blasek for analytical help and Axel Göttlein for discussion and statistical support. This study was funded by the German Ministry for Education, Science, Research and Technology (PT BEO 51-0339476B).

## Bestimmung von Fe(II) in reduzierten Böden

von

DOMINIK,P.; KAUPENJOHANN,M.; FISCHER,W.

### Fragestellung

Die Extraktion von reduziertem Fe(II) ist problematisch, weil  $\text{Fe}^{2+}$  unter oxischen Extraktionsbedingungen rasch durch Luftsauerstoff oxidiert wird. Dies kann durch strikt anoxische Arbeitstechniken (die aber aufwendig sind) oder durch niedrige pH-Werte bei der Extraktion verhindert werden. So verwenden PHILLIPS und LOVLEY (1987) entweder eine strikt anoxische Extraktion mit Oxalat-Puffer, pH 3,0 oder eine oxische Extraktion mit 0,5M HCl (LOVLEY und PHILLIPS, 1986) um in Sedimenten gebildetes Fe(II) zu bestimmen. Allerdings muß bei pH-Werten unter 4,25 mit einer abiotischen Reduktion von Fe(III) durch phenolische Gruppen der organischen Substanz gerechnet werden (DEIANA et al., 1995).

In bodenkundlichen Untersuchungen werden dagegen zur Bestimmung des pedogenen Fe(II) meist Extraktionen mit Acetat-Puffern bei unterschiedlichen pH-Wert sowohl unter oxischen als auch unter anoxischen Bedingungen durchgeführt (z.B. SATAWATHANANONT et al., 1991; COGGER et al., 1992; WAHID und KAMALAM, 1993). In der vorliegenden Untersuchung sollten zwei Fragen beantwortet werden, die bisher noch nicht systematisch untersucht wurden:

- Wie unterscheiden sich die verschiedenen Methoden in der Fe(II)-Ausbeute?
- Findet während den Extraktionen Reduktion oder Oxidation von Eisen statt?

### Material und Methoden

Zwei Bodenhorizonte wurden feldfrisch in 30 mM  $\text{NaHCO}_3$  suspendiert (0,25g Boden-Trockenmasse je ml) und unter  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ -Atmosphäre (80/20) bei 30°C inkubiert:

**A<sub>h</sub>** eines Pseudogleys unter Laubmischwald; IU; pH 4,5; 2,2%  $\text{C}_{\text{org}}$ ; 75  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{Fe}_\text{o}$

**A<sub>p</sub>** einer Parabraunerde; IU; pH 6,6; 0,9%  $\text{C}_{\text{org}}$ ; 56  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{Fe}_\text{o}$ .

Am 36. Tag wurde die Freisetzungskinetik von Fe(II) mit 4 Extraktions-Methoden ermittelt: Unter oxischen Bedingungen wurde mit 1M Ammoniumacetat-Puffer (pH 4,25) (=AcP<sub>ox</sub>) sowie mit 0,5 M HCl (=HCl) extrahiert.

\* Institut für Bodenkunde und Standortslehre (310), Universität Hohenheim, 70593 Stuttgart  
Tel. 0711-459 2323. e-mail: pdominik@uni-hohenheim.de oder kaupenjo@uni-hohenheim.de

\*\* Institut für Bodenkunde der Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, 30419 Hannover  
Tel. 0511-762-2623. e-mail: fischer@mbox.ifbk.uni-hannover.de

Unter strikt anoxischen Bedingungen wurde mit 0,2M Ammonium-Oxalat-Puffer (pH 3,0) in absoluter Dunkelheit (abgewandelt nach PHILLIPS und LOVLEY, 1987) (=OxP<sub>anox</sub>) sowie mit 1M Ammoniumacetat-Puffer (pH 4,25) (=AcP<sub>anox</sub>) extrahiert.

Um zu überprüfen, ob es während der Extraktionen zur Reduktion oder Oxidation von Eisen kommt, wurde am 43. Inkubationstag ein Aufstockungsversuch durchgeführt:

Die A<sub>p</sub>-Bodenaufschlammung wurde einerseits allein extrahiert, andererseits mit **Ferrihydrit**- (entsprechend 64 mmol Fe(III)-kg<sup>-1</sup> Boden) bzw. **Siderit**-Suspension (74,7 mmol Fe(II)-kg<sup>-1</sup>) vermischt und dann extrahiert. Als Extraktionszeiten in diesem Experiment wurden für die oxischen Methoden 1 Stunde, für die anoxischen Methoden 66 Stunden gewählt.

Als Fe(II)-Phase wurde Siderit gewählt, da dieser vermutlich in den Bodenaufschlammungen die wichtigste Fe(II)-Festphase darstellt. Der gering-kristalline Siderit wurde durch Mischen von FeCl<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (jeweils 0,2M) hergestellt und die Suspension 30 Tage gealtert.

Sämtliche Ansätze wurden in 4facher Wiederholung durchgeführt. Die Fe<sup>2+</sup>-Bestimmung erfolgte photometrisch mit Ferrozin.

## Ergebnisse und Diskussion

### Extraktionskinetik

In beiden Böden nehmen die extrahierten Fe(II)-Gehalte in der Reihenfolge HCl > OxP<sub>anox</sub> > AcP<sub>anox</sub> > AcP<sub>ox</sub> ab (Abbildung 1).

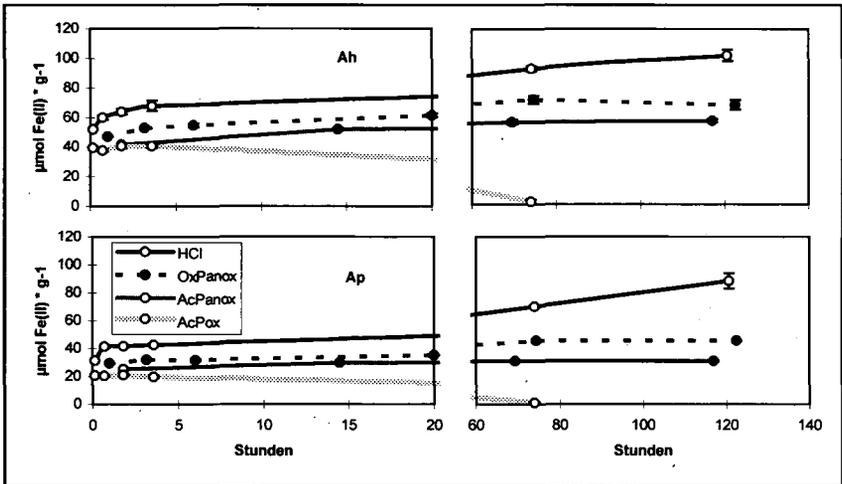


Abbildung 1: Kinetik der Fe(II)-Extraktion mit den verschiedenen Methoden

Die anoxischen Methoden erreichen nach etwa 70 Stunden maximale Werte. Der Zeitverlauf der HCl-Werte knickt nach 1-3 Stunden deutlich ab, die extrahierten Gehalte steigen

aber bis zum Versuchsende kontinuierlich an (möglicherweise durch Freisetzung von Fe(II) aus Silikaten). Im **AcP<sub>ox</sub>**-Extrakt sind die Fe(II)-Gehalte dagegen schon nach 10 Minuten maximal, nach 70 Stunden ist durch Oxidation kein Fe<sup>2+</sup> mehr nachweisbar.

### Aufstockungsversuch

Durch **HCl** wurden 4% und durch die **AcP**-Extraktionen sogar über 10% des zugegebenen Ferrihydrits reduziert (Tabelle 1). Dieses Ergebnis war nicht erwartet worden, denn DEIANA et al. (1995) fanden erst unterhalb von pH 4,25 eine beginnende Reduktion von Fe(III) durch Huminsäuren aus einem oxischen Boden. Unser Ergebnis deutet darauf hin, daß die organische Substanz reduzierter Böden leichter oxidierbar ist als die oxischer Böden.

**Tabelle 1:** Ergebnisse des Aufstockungsversuches mit Ferrihydrit und Siderit (Ap-Aufschlammung am 43. Inkubationstag).

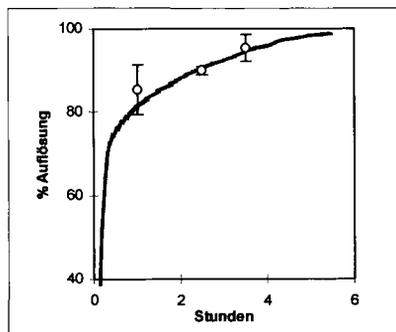
|  | <b>HCl</b> | <b>AcP<sub>ox</sub></b> | <b>OxP<sub>anox</sub></b> | <b>AcP<sub>anox</sub></b> |
|--|------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| <b>Fe(II) in der Suspension [mmol·kg<sup>-1</sup> ± σ]</b> | 51,1 ± 0,9 | 27,1 ± 0,2              | 53,2 ± 2,9                | 37,1 ± 4,9                |
| <b>Ferrihydrit-Reduktion [% ± σ]</b>                       | 3,8 ± 2,8  | 11,5 ± 1,0              | -1,0 ± 2,4                | 10,1 ± 1,7                |
| <b>Siderit-Wiederfindung [% ± σ]</b>                       | 99,0 ± 2,9 | 36,7 ± 1,6              | 98,0 ± 4,3                | 104,3±8,1                 |

Um so erstaunlicher ist es, daß bei **OxP<sub>anox</sub>** keine Reduktion festzustellen war. Da aber Oxalat im Unterschied zu **AcP** in Gegenwart von Fe(II) auch kristalline Fe(III)-(Hydr)Oxide sehr rasch auflöst (FISCHER, 1972), stellen wir folgende Hypothese auf:

Im **OxP<sub>anox</sub>**-Extrakt liegt auch ohne Ferrihydritzugabe genügend gelöstes Fe(III) vor, auf welches die Elektronen leicht übertragen werden können. Daher ist durch Ferrihydritzugabe dann keine weitere Reduktion nachzuweisen. Dies mag zum Teil auch auf **HCl** zutreffen und erklären weshalb hier die Reduktion (trotz niedrigerem pH) geringer war als bei **AcP**. Diese Hypothese ist noch zu prüfen.

Das als **Siderit** zugesetzte Fe(II) wurde meist vollständig wiedergefunden, d.h. es fand auch in der oxischen **HCl** keine Oxidation statt. Lediglich mit **AcP<sub>ox</sub>** wurde nur etwa ein Drittel des Siderit-Fe(II) extrahiert (Tabelle 1).

Abbildung 2 zeigt, daß dieser Verlust zum größten Teil auf Oxidation und nicht auf unvollständige Auflösung des Siderits zurückzuführen ist, denn **AcP<sub>anox</sub>** löst den Siderit innerhalb von 1h zu fast 90% auf.



**Abbildung 2:** Auflösungskinetik des Siderits in **AcP<sub>anox</sub>**

## Schlußfolgerungen

- 1) Vermutlich ist die oxische HCl-Extraktion am besten geeignet, um pedogenes Fe(II) zu bestimmen. Die Methode ist einfach durchzuführen und mit einer vertretbaren Reduktion von Fe(III) behaftet. Allerdings ist noch zu prüfen, ob die Reduktion in der vorliegenden Untersuchung unterbestimmt wurde.
- 2)  $\text{AcP}_{\text{ox}}$  ist nicht zu empfehlen, da bei dieser Methode sowohl Oxidation als auch Reduktion von Eisen auftritt.
- 3) Dies zeigt, daß es für Extraktionen unter oxischen Bedingungen keinen pH-Bereich gibt, in dem weder Oxidation noch Reduktion von Eisen auftreten.
- 4) Soll austauschbares  $\text{Fe}^{2+}$  bestimmt werden, so ist mit einer ungepufferten Salzlösung unter strikt anoxischen Verhältnissen zu extrahieren, ansonsten würden erhebliche Minderbestimmungen durch Oxidation eintreten.
- 5) Abgesehen von der vermuteten Reduktion bereitet die  $\text{OxP}_{\text{anox}}$ -Extraktion große Probleme bei der photometrischen Bestimmung von  $\text{Fe}^{2+}$ : Schon geringe Mengen an  $(\text{COO})_2^{2-}$  hemmen die Komplexbildung mit Ferrozin und machen die Meßlösung zusätzlich lichtempfindlich (Ergebnisse nicht dargestellt).

## Literatur

- COGGER, C.G.; KENNEDY, P.E. und CARLSON, D. (1992): Seasonally saturated soils in the Puget lowland: II. Measuring and interpreting redox potentials. *Soil Science* **154**: 50-58.
- DEIANA, S.; GESSA, C.; MANUNZA, B.; RAUSA, R. und SOLINAS, V. (1995): Iron(III) reduction by natural humic acids: a potentiometric and spectroscopic study. *European Journal of Soil Science* **46**: 103-108.
- FISCHER, W.R. (1972): Die Wirkung von zweiwertigem Eisen auf die Lösung und Umwandlung von Eisen(III)-hydroxiden. In: Schlichting, E. und Schwertmann, U.: *Pseudogley & Gley*. Verlag Chemie, Weinheim.
- LOVLEY, D.R. und PHILLIPS, E.J.P. (1986): Availability of ferric iron for microbial reduction in bottom sediments of the freshwater tidal Potomac River. *Applied and Environmental Microbiology* **52**: 751-757.
- PHILLIPS, E.J.P. und LOVLEY, D.R. (1987): Determination of Fe(III) and Fe(II) in oxalate extracts of sediments. *Soil Science Society of America Journal* **51**: 938-941.
- SATAWATHANANONT, S.; PATRICK, W.H.J. und MOORE, P.A.J. (1991): Effect of controlled redox conditions on metal solubility in acid sulfate soils. *Plant and Soil* **133**: 281-290.
- WAHID, P.A. und KAMALAM, N.V. (1993): Reductive dissolution of crystalline and amorphous Fe(III) oxides by microorganisms in submerged soil. *Biology and Fertility of Soils* **15**: 144-148.

**Aussagekraft kontinuierlicher Redoxpotential-Messungen in tonigen  
Marschböden**

**von ERBER, C.I.; FELIX-HENNINGSSEN, P.**

In der Bremer Wesermarsch wurden in den Jahren 1993 und 1994 die Auswirkungen winterlicher Überstauung von Grünlandböden auf die Bodeneigenschaften und den Stoffhaushalt untersucht. Die winterliche Überstauung beginnt Mitte November und dauert im Mittel 4 Monate. Da die Überstauung maßgeblich den Wasserhaushalt der Böden beeinflusst, wurde unter anderem an sechs Standorten das Redoxpotential erhoben. Die untersuchten Standorte unterscheiden sich hinsichtlich der Häufigkeit und der Dauer der Überstauung. Fläche I wird seit 1987, Fläche II seit 1992 regelmäßig überstaut, Fläche III dient als Referenzfläche und wird nicht überstaut. Die Untersuchungsflächen weisen als Oberflächenmorphologie die sogenannte Beet-Gruppen-Struktur (s. RUTENBERG 1959/60, BENZLER 1968) auf. Dadurch ergeben sich unterschiedlich lange Überstauungsphasen. Die Beete sind ab Beginn März wasserfrei, während die Gruppen häufig noch Mitte Mai überstaut sind. Pro Fläche wurden je ein Beet- und ein Gruppenstandort untersucht.

Für die Redoxpotentialmessungen wurden pro Standort in den Tiefen 10 und 30 cm je zwei Pt-Elektroden (Eigenbau nach PFISTERER & GRIBBOHM 1989) installiert. Das an den Pt-Elektroden anliegende Redoxpotential wurde in Bezug zu einer Ag/AgCl-Elektrode halbstündlich gemessen und mittels Datalogger gespeichert.

Aufgrund der Bodenart (Tu2) dominieren im Mineralboden die Feinporen (s. Tab. 1). Die gesättigte Wasserleitfähigkeit ist mit Werten unter 0,5 cm/d dementsprechend gering. Im humosen Oberboden (0-10 cm) ist dagegen der Anteil der Grob- und Mittelporen aufgrund der sehr intensiven Durchwurzelung und des gut ausgebildeten Krümelgefüges etwa doppelt so hoch wie im folgenden Horizont. Daraus resultiert eine um etwa 1000fach erhöhte gesättigte Wasserleitfähigkeit. Niederschlagswasser dringt in den humosen Oberboden ein und wird anschließend auf dem darunter liegenden Sd-Horizont gestaut. Die Beet-Gruppen-Struktur führt zu einer lateralen Wasserbewegung von den Beetrücken in die Gruppen, in denen sich das Wasser sammelt. Die Böden der Gruppenstandorte sind folglich häufiger wassergesättigt als die der Beetstandorte.

Die gemessenen Redoxpotentiale schwankten in der Tiefe 10 cm an allen Standorten zwischen -350 mV und +600 mV (s. Abb. 1, nur Fläche I dargestellt), in der Tiefe 30 cm erreichten sie dagegen

---

<sup>1)</sup> Institut für Landschaftsökologie, Robert-Koch-Str. 26-28, 48149 Münster

<sup>2)</sup> Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung, Wiesenstr. 3-5, 35390 Gießen

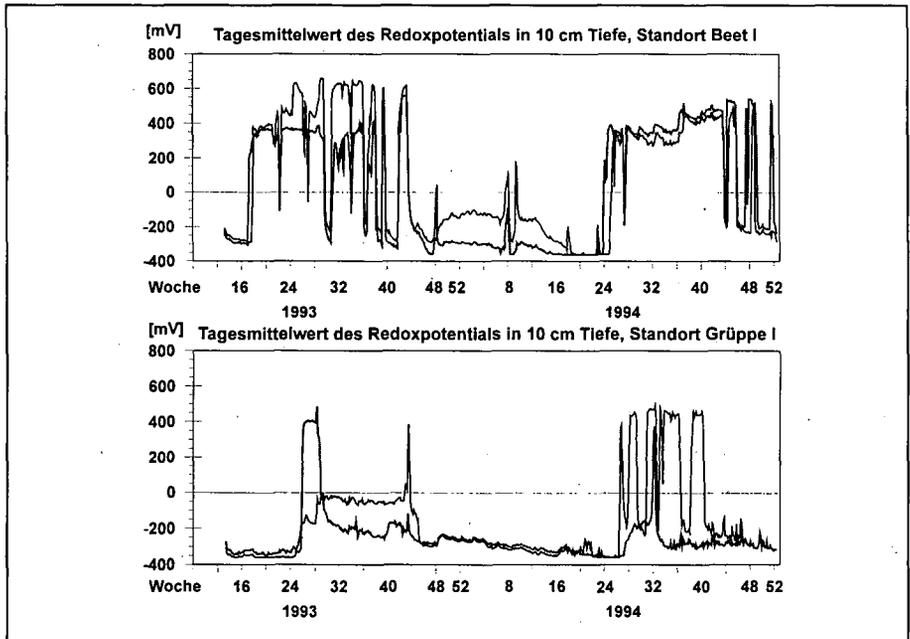
**Tab. 1:** Ausgewählte Bodeneigenschaften der untersuchten Standorte (Mittelwert der drei Beet- und der drei-Gruppenstandorte)

|          | Bodenart | Porenverteilung [%] |             |                |                 | Gesamtporenvolumen [%] | kf [cm/d] | C <sub>org</sub> [%] | C/N | pH (CaCl <sub>2</sub> ) |
|----------|----------|---------------------|-------------|----------------|-----------------|------------------------|-----------|----------------------|-----|-------------------------|
|          |          | Feinporen           | Mittelporen | enge Grobporen | weite Grobporen |                        |           |                      |     |                         |
| Beet     |          |                     |             |                |                 |                        |           |                      |     |                         |
| 0-10 cm  | Tu2      | 34                  | 23          | 5              | 12              | 74                     | 495       | 6,8                  | 10  | 4,7                     |
| 10-30 cm | Tu2      | 34                  | 14          | 3              | 4               | 55                     | 0,3       | 2,2                  | 9   | 4,6                     |
| Gruppe   |          |                     |             |                |                 |                        |           |                      |     |                         |
| 0-10 cm  | Tu2      | 37                  | 22          | 7              | 11              | 77                     | 114*      | 7,8                  | 10  | 4,7                     |
| 10-30 cm | Tu2      | 36                  | 16          | 3              | 5               | 60                     | 0,1*      | 2,9                  | 9   | 4,9                     |

\* nur Fläche II

nur an den Beetstandorten Werte über +200 mV (nicht dargestellt). Die Redoxpotentialänderungen erfolgten in der Regel sehr rasch, wobei Potentialsprünge von 500 mV innerhalb von 12 h auftraten. Die hohe Geschwindigkeit der Potentialänderung ergibt sich aus dem hohen Gehalt an leicht mineralisierbarer organischer Substanz (s. Tab. 1) und der geringen Beschwerung (geringe Gehalte an Nitrat und Manganoxiden) der Böden.

Der Jahresgang des Redoxpotentials zeichnet die Bodenfeuchte nach. Während der Wintermonate waren alle Standorte wassergesättigt und das Redoxpotential somit überall negativ. Die Beetstandorte



**Abb. 1:** Jahresgang der Tagesmittel des Redoxpotentials in der Tiefe 10 cm an den Standorten Beet I und Gruppe I (jeweils 2 Parallelmessungen)

trockneten zum Frühjahr ab, so daß während der Sommermonate positive Redoxpotentiale überwogen. Die Gruppenstandorte waren hingegen länger überstaut und wiesen daher auch länger negative Potentiale auf. Da der Sommer 1993 überdurchschnittlich niederschlagsreich und kühl war, waren diese Standorte aufgrund des lateralen Abflusses das ganze Jahr über nahezu wassergesättigt. Die Redoxpotentiale verblieben im negativen Bereich. Im Jahr 1994 war der Sommer hingegen sehr warm und trockener als im langjährigen Mittel, so daß auch an den Gruppenstandorten positive Redoxpotentiale erreicht wurden.

Die Geschwindigkeit und Häufigkeit der Redoxpotential-Schwankungen ist offenbar von der Lage der Pt-Elektroden im Boden abhängig. Pt-Elektroden, die sich in der Nähe von Hohlräumen (z.B. leeren Wurzelröhren, Regenwurmgingen) befanden, waren häufiger Redoxpotentialwechseln ausgesetzt als Elektroden, die in Aggregaten plaziert waren. Bei vereinzelt und geringen Niederschlagsereignissen sank das Redoxpotential nur in der Nähe von Hohlräumen ab, da das eindringende Niederschlagswasser die Bodenluft verdrängt und der im Wasser gelöste Sauerstoff rasch aufgezehrt wird. Durch den lateralen Abfluß sind die Grobporen der Beetstandorte schnell wieder luftführend, so daß das Potential erneut anstieg. In Aggregaten hingegen wird die Bodenluft eingeschlossen, so daß das Redoxpotential nicht absinkt. Größere Niederschlagsereignisse führten zu einer vollständigen Sättigung des Bodens, so daß an allen Pt-Elektroden negative Potentiale gemessen wurden.

Die Ah-Horizonte der Beetstandorte weisen eine zweigipfelige Häufigkeitsverteilung auf (s. Abb. 2). Diese kennzeichnet die vorwiegend aeroben Verhältnisse im Sommer und die anaeroben Verhältnisse im Winter. Die überstauten Gruppenstandorte weisen dagegen im Ah-Horizont nur ein Maximum auf, das im stark reduzierenden Milieu liegt. Der Gruppenstandort der nicht überstauten Fläche III zeigt jedoch ebenfalls eine zweigipfelige Häufigkeitsverteilung. Hieran wird deutlich, daß die winterliche

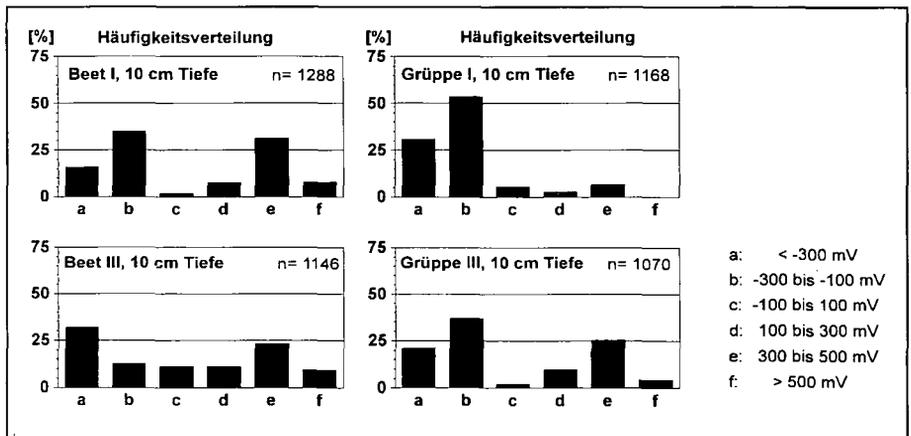


Abb. 2: Häufigkeitsverteilung des Redoxpotentials (Tagesmittel) für die Beet- und Gruppenstandorte in einer Tiefe von 10 cm

Überstauung der Flächen den Wassergehalt und damit das Redoxpotential stärker beeinflusst als der laterale Abfluß von den Beeten in die Gruppen.

Nach der Nernst-Gleichung geht in das gemessene Potential der pH-Wert und die Temperatur ein. Zu Vergleichszwecken sollte daher nur mit Werten gearbeitet werden, die auf einen einheitlichen pH-Wert und eine einheitliche Temperatur umgerechnet worden sind. Für die Korrektur muß der pH-Wert bekannt sein, der direkt an der Pt-Elektrode anliegt, denn nur dieser ist potentialbestimmend. Die im Boden auftretenden pH-Werte unterliegen allerdings räumlich und zeitlich sehr starken Schwankungen (FISCHER et al. 1989), so daß pH-Werte, die an Bodenextrakten ermittelt wurden und damit nur einen Mittelwert wiedergeben, für eine Korrektur ungeeignet sind. Gleiches gilt für den pH-Wert der Bodenlösung, bei dem zusätzlich noch das Problem eines pH-Anstieges durch CO<sub>2</sub>-Entgasung bei der Probennahme auftritt. Weiterhin ist die Korrektur mit dem üblichen Faktor von -0,06 V/pH nur für Redoxreaktionen zulässig, bei denen pro Elektron auch nur ein Proton übertragen wird. Dieses ist aber nicht immer gegeben, so daß Korrekturfaktoren zwischen -0,06 und -0,18 V/pH auftreten können (JEFFERY 1960, HORNEMANN 1971). Somit ist die Potentialkorrektur auf einen gemeinsamen pH-Wert unzuverlässig und die durch die Umrechnung entstandene Ungenauigkeit kann größer sein, als ohne Berücksichtigung der Korrektur. Ähnliche Überlegungen gelten auch für die Temperatur.

Die kontinuierlich erhobenen Redoxpotentiale eignen sich zur Standortdifferenzierung. Sie sind wegen der ansonsten sehr ähnlichen Bodeneigenschaften (Gehalt und Qualität an organischer Substanz, pH-Wert) vor allem vom Wassergehalt abhängig. Die überstauten Gruppenstandorte weisen hauptsächlich negative Redoxpotentiale auf, während die Redoxpotentiale der wechselfeuchten Beetstandorte und der nicht überstauten Gruppenstandorte eine zweigipfelige Häufigkeitsverteilung bilden. Im Hinblick auf die starke zeitliche und räumliche Variabilität des Redoxpotentials ist eine Korrektur des Redoxpotentials auf einen einheitlichen pH-Wert für eine Standortdifferenzierung nicht notwendig. Die raschen Potentialänderungen verdeutlichen, daß Einzelmessungen nicht aussagekräftig sind. Die Abweichungen der Standortparallelen spiegeln die kleinräumige Heterogenität des Bodens wider und sind damit von Bedeutung, wenn es zum Beispiel um die Untersuchung von Nitrifikation und Denitrifikation geht.

- BENZLER, J.-H. (1968): Anthropogene Oberflächenformen in der Marsch. Mitt. Dtsch. Bodenkdl. Ges. 8: 227-228.
- FISCHER, W.R., FLESSA, H. UND SCHALLER, G. (1989): pH values and redox potentials in microsites of the rhizosphere. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 152: 191-195.
- HORNEMANN, D. (1971): Über die Aussagekraft von Redoxpotentialmessungen in Böden und Bodensuspensionen. Diss. Univ. Gießen: 90 S.
- JEFFREY, J.W.O. (1960): Iron and the E<sub>h</sub> of waterlogged soils with particular reference to paddy. J. Soil Sci. 11: 140-148.
- PFISTERER, U. & GRIBBOHM, S. (1989): Kurzmitteilung: Zur Herstellung von Platinelektroden für Redoxmessungen. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 152: 455-456.
- RUTENBERG, B. (1959/60): Von den künstlichen Wasserläufen in der Marsch. Heimat und Volkstum: 151-161.

## **Black carbon in soils: The use of benzene polycarboxylic acids as specific indicators**

von

**GLASER,B.; HAUMAIER,L.; GUGGENBERGER,G.; ZECH,W.**

Black carbon (BC) is formed during incomplete combustion of biomass. Being highly resistant to microbial and chemical oxidation, it is considered to be a significant sink in the global carbon cycle. Most likely, it is also a source of stable aromatic carbon in soils.

A simple method is presented for the estimation of black carbon (BC) in soil samples. Our method uses benzene polycarboxylic acids (BPCA) as specific indicators for BC, since these compounds long have been known to be formed upon oxidation of coal or carbonized organic materials. The analytical procedure includes hydrolysis, oxidation, sample cleanup, derivatization, and gas liquid chromatography. To test the usefulness of BPCA as marker for BC, we compared the yield of BPCA from charred wood with that from "humic substances" produced in the laboratory by enzymatic browning, non-enzymatic browning and aerobic incubation of barley straw

### **2. Materials**

We studied the oxidation behavior of perylene as a model substance for condensed aromatic systems. To test the usefulness of BPCA as marker for BC, we investigated charred wood and "humic substances" produced in the laboratory. For method optimization we used charcoal rich soil samples with their native counterparts.

### **3. Method**

Samples were hydrolyzed very rigorously (conc HCl 170 °C, high pressure digestion apparatus) prior to oxidation in order to remove polyvalent cations such as  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ . Then the hydrolyzed soil was digested with 65 %  $\text{HNO}_3$  at 170 °C in a high pressure digestion apparatus. During this digestion soil organic matter was oxidized and BC derived carbon was converted to BPCA. A subsequent cation exchange resin cleanup was necessary to remove polyvalent cations again. BPCA could be separated with GLC after derivatization with BSTFA. All steps have been optimized, especially the critical hydrolysis and oxidation steps



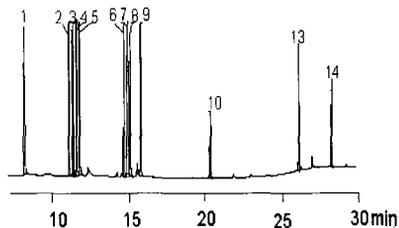


Fig. 3. GLC-FID chromatogram of a BPCA mixture, citric acid and 2,2'-biphenyl dicarboxylic acid. 1 benzoic acid, 2 phthalic acid, 3 isophthalic acid, 4 citric acid, 5 terephthalic acid, 6 hemimellitic acid, 7 2,2'-biphenyl dicarboxylic acid, 8 trimellitic acid, 9 trimesic acid, 10 pyromellitic acid, 13 benzenepentacarboxylic acid, 14 mellitic acid.

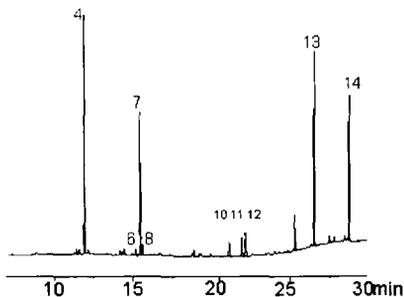


Fig. 4. GLC-FID chromatogram of the Aric Anthrosol after nitric acid oxidation. 4 citric acid (internal standard), 6 hemimellitic acid, 7 2,2'-biphenyl dicarboxylic acid (recovery standard), 8 trimellitic acid, 10 pyromellitic acid, 11 mellophanic acid, 12 prehnitic acid, 13 benzenepentacarboxylic acid, 14 mellitic acid.

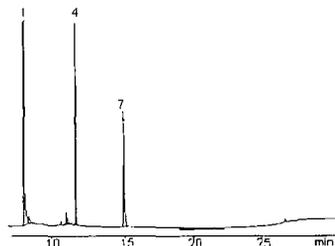


Fig. 5. GLC-FID chromatogram of the oxidation products of the enzymatic browning. 1 benzoic acid, 4 citric acid, 7 2,2'-biphenyl dicarboxylic acid.

Table 1. BPCA yield of the humification reactions, charred wood, and the soil samples

| soil                            | hemi-<br>mellitic | tri-<br>mellitic | Trimesic | pyro-<br>mellitic | mello-<br>phanic | prehnitic | b5ca  | mellitic | sum of<br>b3ca -<br>b6ca |
|---------------------------------|-------------------|------------------|----------|-------------------|------------------|-----------|-------|----------|--------------------------|
| [ mg C / g C ]                  |                   |                  |          |                   |                  |           |       |          |                          |
| bacterial<br>incub              | n.d.              | n.d.             | n.d.     | n.d.              | n.d.             | n.d.      | n.d.  | n.d.     | n.d.                     |
| fungal incub                    | n.d.              | n.d.             | n.d.     | n.d.              | n.d.             | n.d.      | n.d.  | n.d.     | n.d.                     |
| enzymatic<br>browning           | n.d.              | n.d.             | n.d.     | n.d.              | n.d.             | n.d.      | n.d.  | n.d.     | n.d.                     |
| Maillard                        | n.d.              | n.d.             | n.d.     | n.d.              | n.d.             | n.d.      | n.d.  | n.d.     | n.d.                     |
| charred wood<br>(240 min/300°C) | 6.15              | 20.18            | 0.57     | 22.05             | 25.56            | 35.24     | 74.41 | 73.23    | 257.38                   |
| Aric                            | 2.21              | 3.11             | 0.48     | 7.99              | 7.24             | 13.84     | 34.45 | 38.09    | 107.40                   |
| Anthrosol                       |                   |                  |          |                   |                  |           |       |          |                          |
| Ferralsol                       | 0.00              | 0.00             | 0.00     | 2.33              | 2.83             | 3.14      | 9.57  | 6.47     | 24.33                    |
| Fimic                           | 0.88              | 1.84             | 0.00     | 4.23              | 5.27             | 7.07      | 25.01 | 24.45    | 68.76                    |
| Anthrosol                       |                   |                  |          |                   |                  |           |       |          |                          |
| Cambisol                        | 0.00              | 0.00             | 0.00     | traces            | traces           | traces    | 1.26  | 2.34     | 3.60                     |

n.d. not detectable

## 5. Conclusions

Nitric acid oxidation of charred material released large amounts of BPCA whereas the "humic substances" produced in the laboratory released not even traces of these acids. Therefore we conclude that BPCA are indicators specific for charring or incomplete burning processes.

## N-Umsetzung in einem Gley eines subalpinen Fichtenwaldes in der Schweiz

### Auswirkungen künstlich erhöhter N-Depositionen -

von

HAGEDORN, F.; SCHLEPPI, P.; BUCHER, J. B.

### Einleitung

Im Rahmen des NITREX-Projekts (NITrogen Saturation EXperiments) werden die Folgen eines künstlich dreifach erhöhten N-Eintrages ( $+30 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ) auf ein Waldökosystem in den Voralpen der Schweiz untersucht.

Die Auswirkungen erhöhter N-Depositionen hängen insbesondere von der N-Umsetzung im Boden ab. Eingetragener N kann durch mikrobielle Prozesse nitrifiziert, immobilisiert oder denitrifiziert, aber auch als Nitrat direkt ausgewaschen werden.

Ziel dieser Studie ist es, die Beziehung zwischen mikrobieller N-Umsetzung und N-Sickerung zu untersuchen. Die Nitratauswaschung hängt nicht allein von der N-Mobilisierung bzw. -Immobilisierung im Boden, sondern auch von der Kontaktzeit zwischen Bodenlösung und Bodenmatrix ab.

### Material und Methoden

#### Untersuchungsgebiet

- Alptal (Kanton Schwyz); 1200 m ü.NN., 2300 mm durchschnittlicher Jahresniederschlag, 5°C Jahresdurchschnittstemperatur, 15° Hangneigung.
- Geologie: Flysch; kalkhaltige Tone und Mergel.
- Bodentyp: Hang-Anmoorgley in den Geländesenken und ein Hanggley mit einer Moder- bzw. Rohhumusaufgabe auf den Geländekuppen. Grundwasserstand zwischen 0 und 80 cm Tiefe.
- Vegetation: *Bazzanio-Abietum* auf den Kuppen und *Equiseto-Abietum* bzw. *Carici remotae-Fraxinetum* in den Senken.

#### Versuchsaufbau

1. Zwei **Wald-catchments** (à 1500 m<sup>2</sup>) wurden mittels 80 cm tiefer Gräben abgegrenzt. Auf einer Plastikfolie (300 m<sup>2</sup>) wird Regenwasser gesammelt. Die Hälfte des Regenwassers reichert ein Düngermischer automatisch mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> an. Ein Sprinkelsystem verteilt das reine und das mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> angereicherte Regenwasser simultan mit den Niederschlägen auf den beiden catchments. Die Kontrollfläche erhält somit den natürlichen N-Eintrag von 17 kg N ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> (12

kg N ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> feuchte und 5 kg ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> trockene Deposition), während auf die andere Fläche zusätzlich 30 kg N ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> aufgebracht werden.

Der Abfluß wird mit einem V-Wehr gemessen und abflußproportional wöchentlich beprobt.

2. **Bodenlösung** wird auf 10 Flächen von 20 m<sup>2</sup> (5 Flächen mit erhöhtem N-Eintrag und 5 Kontrollflächen) mittels Saugplatten (5 und 10 cm Tiefe) und Saugkerzen (30 cm Tiefe, G(o)r-Horizont) entnommen. In diesen Tiefen wird zudem das Redoxpotential mit permanent eingebauten Pt-Elektroden permanent gemessen. Auf jeder Fläche der Grundwasserstand verfolgt.

### Wasseranalysen

Die Bestimmung der Kationen erfolgt mittels ICP-AES, diejenige der Anionen mit einem Ionenchromatographen und die NH<sub>4</sub>-Messung mittels FIA. Der gelöste organische N (DON) wird nach K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Oxidation photometrisch als NO<sub>3</sub> bestimmt.

## Ergebnisse

### Tiefenfunktion der N-Spezies

Die NH<sub>4</sub>- und NO<sub>3</sub>-Konzentrationen sind in der Bodenlösung und im Abfluß sehr niedrig (< 0.2 mg NH<sub>4</sub>-N l<sup>-1</sup>; < 1 mg NO<sub>3</sub>-N l<sup>-1</sup>). Vom Bestandesniederschlag bis in 30 cm Tiefe nehmen die Konzentrationen deutlich ab (Abb. 1).

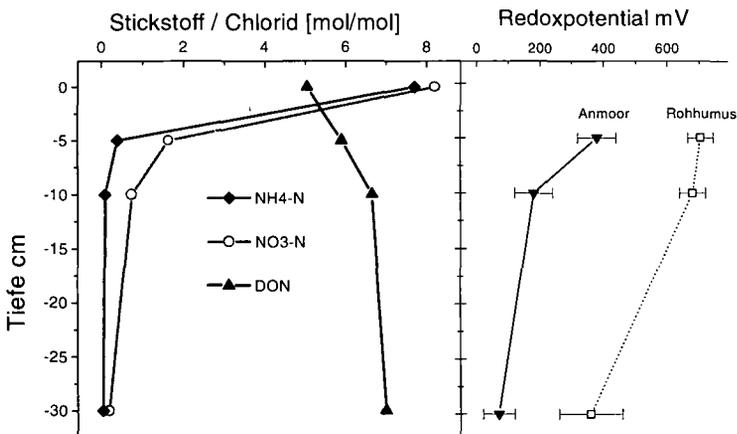


Abb.1: Tiefenverteilung von NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, DON bezogen auf Cl sowie Redoxpotentiale. Mittelwerte Frühjahr / Sommer 1996 von 10 Flächen.

Die starke NH<sub>4</sub>-Abnahme mit der Tiefe kann mit der Immobilität von Ammonium erklärt werden, während der Rückgang des NO<sub>3</sub>/Cl-Verhältnisses auf eine ausbleibende Netto-

Nitrifizierung hindeutet. In diesem Sinne legen die niedrigen Redoxpotentiale (Abb.1) nahe, daß  $\text{NO}_3$  denitrifiziert wird. FOCHT (1992) gibt ein Eh von 450 mV als Schwellenwert an, unter dem eine  $\text{NO}_3$ -Reduktion stattfindet. Dieser Schwellenwert wird bereits im Oberboden unterschritten. Zudem konnten in einem begleitenden Versuch N-Verluste durch Denitrifikation während der Sommermonate gemessen werden.

Im Gegensatz zum anorganischen N nimmt der relative Anteil des gelösten organischen N mit der Tiefe zu. Die Zunahme der DON-Konzentrationen in 5 und 10 cm Tiefe läßt auf eine DON-Mobilisierung in der organischen Auflage und im Oberboden schließen. Die hohen DON-Gehalte im Gr-Horizont (30 cm Tiefe) bis zu  $2 \text{ mg N l}^{-1}$  weisen darauf hin, daß die Sorption von DON im Mineralboden unter reduzierten Bedingungen (Eh: -200 mV bis + 200 mV) gering ist. Diese Annahme wird durch Batch-Experimente von KAISER & ZECH (1997) gestützt, die zeigen, daß in einem reduzierenden Milieu DOM nur schwach am Mineralboden sorbiert wird.

### Auswirkungen erhöhter N-Einträge

Nach 2 Jahren künstlich erhöhtem N-Eintrag ( $+ 30 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ) wiesen der catchment-Abfluß sowie die Bodenlösung in 5 und 10 cm erhöhte  $\text{NO}_3$ -Konzentrationen auf (Abb.2). Allerdings lagen die  $\text{NO}_3$ -Gehalte der Bodenlösung trotz des erhöhten N-Eintrages bereits in 30 cm Tiefe unter der Nachweisgrenze. Dies liegt an der Denitrifizierung unter reduzierenden Verhältnissen im Gr-Horizont.

Auswirkungen der erhöhten N-Einträge auf die  $\text{NH}_4$  und DON -Konzentrationen konnten bislang nicht festgestellt werden.

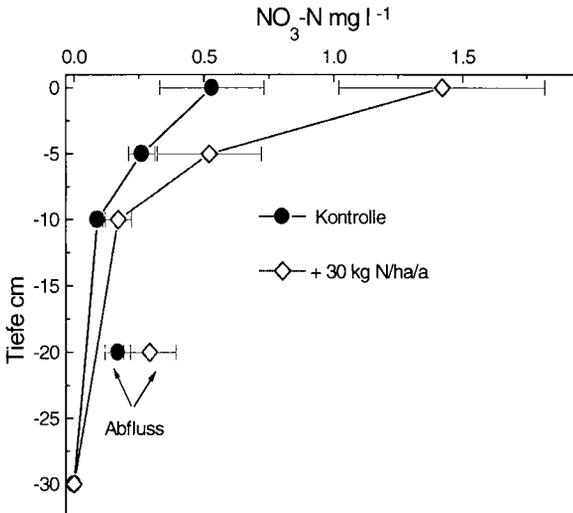


Abb.2:  
Tiefenfunktion des  $\text{NO}_3\text{-N}$  im Frühjahr / Sommer 1996. Mittelwerte und Standardfehler aus 5 Wiederholungen.

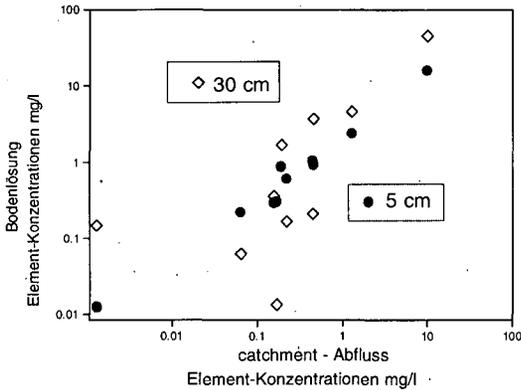


Abb.3:  
Beziehung zwischen den Elementkonzentrationen (Al, Ca/10, Mg, K, Mn, Na, S, NO<sub>3</sub>-N, Cl) des Waldcatchments und der Bodenlösung in 5 und 10 cm Tiefe.

Vergleicht man die NO<sub>3</sub>/Cl Verhältnisse sowie die Elementkonzentration der Bodenlösung mit denjenigen des catchment-Abflusses, wird folgendes deutlich: Die engste Beziehung ergibt sich zwischen der Zusammensetzung der Oberbodenlösung (5 cm) und dem Abfluß des catchments (Abb.3). Demgegenüber weist die Bodenlösung des Gr-Horizonts eine andere Zusammensetzung auf. Dies deutet darauf hin, daß der Abfluß der kleinen catchments (à 1500 m<sup>2</sup>) vor allem aus Oberflächenwasser besteht, oder daß die Bodenlösung eine geringe Kontaktzeit mit dem reduzierenden Mineralboden hat.

### Schlußfolgerungen

1. Der künstlich verdreifachte N-Eintrag (+ 30 kg NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-N ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>) verdoppelt die NO<sub>3</sub>-Konzentrationen der Bodenlösung in 5 und 10 cm Tiefe. Bereits in 30 cm Tiefe (Gr-Horizont) ist keine Erhöhung mehr festzustellen. Der NO<sub>3</sub>-Austrag aus dem Wald-catchment verdoppelt sich (+ 4 kg NO<sub>3</sub>-N ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>).
2. Der gelöste organische N hat einen grösseren Anteil an den N-Spezies der Bodenlösung als der anorganische N. Der relative DON-Anteil nimmt mit der Tiefe zu.
3. Die mikrobielle N-Umsetzung (Denitrifizierung, Immobilisierung) wird durch eine geringe Kontaktzeit der Bodenlösung mit der Bodenmatrix eingeschränkt.

### Literatur

- FOCHT D.D. (1992): Diffusional constraints on microbial processes in soil. Soil Science 154(4), 300-307.
- KAISER K., ZECH W. (1997): Über die Sorptionseigenschaften von Waldböden bezüglich gelöster organischer Substanzen. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 160, 295-301.

## Dynamik von Redoxpotential und gelöster organischer Substanz (DOM) in stauwasserbeeinflußten Waldböden des Kernmünsterlandes

von

HUISCHEN, L.; STEINWEG, B.

### 1 Einleitung

Charakteristisches Merkmal von Pseudogleyen ist die Marmorierung der mineralischen Unterbodenhorizonte mit Stauwassereinfluß (S-Horizonte) wobei gebleichte Aggregataußenzonen mit eisenoxidgefärbten Aggregatinnenbereichen wechseln. In den zeitweilig durch Stauwasser verursachten Naßphasen setzt an den Aggregatoberflächen die Reduktion von Eisenoxiden durch gelöste organische Substanz (Dissolved Organic Matter = DOM) ein. Das unter Mitwirkung von Mikroorganismen reduzierte Eisen ist unter anaeroben Bedingungen (Redoxpotentiale  $< +150$  mV) mobil und wird mit der in das Aggregatinnere gerichteten Wasserbewegung umgelagert. Erst bei Belüftung des Unterbodens stellen sich erneut aerobe Bedingungen ein (Redoxpotentiale  $> +150$  mV) und die gelösten Eisenverbindungen fallen als Oxide im Aggregatinneren aus (BLUME, 1968).

**Ziel** der vorliegenden Untersuchung ist es zu klären, inwieweit die Ausprägung des redoximorphen Merkmals »Marmorierung« über die Beziehung von

- a) Redoxpotential und Luftvolumen sowie
- b) Redoxpotential und Bodentemperatur nachvollziehbar ist und
- c) ob ein Zusammenhang zwischen Redox- und DOM-Dynamik besteht.

### 2 Untersuchungsprogramm

Untersucht wurden zwei stauwasserbeeinflußte Waldböden im Kernmünsterland bei Hamm/Westf. mit gleichartigen geologischen und klimatischen Ausgangsbedingungen. Der Untersuchungszeitraum erstreckte sich von April 1994 bis März 1995; die in-situ-Probenahme erfolgte halbwöchentlich bzw. wöchentlich. Eine detaillierte Beschreibung der Meßmethodik und Standorte findet sich in HUISCHEN & MANSFELDT (1995) und STEINWEG & MANSFELDT (1995).

#### Meßmethoden

| Parameter                           | Einheit               | Meßgeräte   | Parallelen/Horizont | Ort           |
|-------------------------------------|-----------------------|---|---------------------|---------------|
| Redoxpotential                      | [mV]                  | Platin-Redoxelektroden, pH-Meter (Einstellung mV) | 5*                  | in situ       |
| Wasserspannung                      | [hPa]                 | Tensiometerrohre, digitaler Druckaufnehmer        | 2                   | in situ       |
| Temperatur                          | [°C]                  | Temperaturfühler, digitaler Widerstandsmesser     | 1                   | in situ       |
| DOC                                 | [mg L <sup>-1</sup> ] | Saugkerzen/Shimadzu TOC 5050                      | 4                   | in situ/Labor |
| UV-Absorption (SAK <sub>254</sub> ) | [m <sup>-1</sup> ]    | Saugkerzen/UV-VIS Spectrometer, Perkin Elmer      | 4                   | in situ/Labor |

⇒ SAK<sub>254</sub>/DOC als Qualitätsparameter für DOM (»Aromatizität«)

\* es wurden die Wochenmittelwerte der jeweils niedrigsten Redoxpotentiale für die Datenauswertung verwendet

<sup>1</sup> In der Rehre 33, D-30457 Hannover

<sup>2</sup> GSF - Institut für Bodenökologie, D-85746 Oberschleißheim (e-mail: steinweg@gsf.de)

**Bodenkenndaten und Mittelwerte der DOC-Konzentrationen (4/1994 bis 3/1995)**

| Standort | Bodentyp    | Horizont | Tiefe<br>cm | Boden-<br>art | Ld <sub>eff</sub> <sup>a</sup><br>Mg m <sup>-3</sup> | kf-Wert<br>cm d <sup>-1</sup> | pH<br>CaCl <sub>2</sub> | C <sub>org</sub><br>g kg <sup>-1</sup> | DOC-Konz. <sup>b</sup><br>mg L <sup>-1</sup> |
|----------|-------------|----------|-------------|---------------|--|-------------------------------|-------------------------|--|--|
| Ulme     | typische    | rAp      | -20         | Lu            | 1,29   | 362                           | 5,4                     | 29                                     | 23 ±10                                       |
|          | Pseudogley- | SwBv     | -35         | Lu            | 1,75   | 33                            | 6,1                     | 12                                     | 26 ±13                                       |
|          | Braunerde   | II Sd    | -80         | TI            | 1,95   | 2                             | 7,1                     | 5                                      | 26 ±9  |
| Buche    | typischer   | AbSw     | -13         | Usl           | 1,35   | 116                           | 3,5                     | 19                                     | 24 ±7  |
|          | Pseudogley  | Sw       | -30         | Lu            | 1,81   | 36                            | 3,6                     | 3                                      | 21 ±12                                       |
|          |             | Sd       | -85         | Lts           | 2,00   | 1                             | 4,8                     | 3                                      | 34 ±18                                       |

a = effektive Lagerungsdichte    b = Jahresmittelwert

**3 Ergebnisse und Diskussion**

**Redoxpotential und Luftvolumen (Abb. 31)**

Nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1989) und AG BODENKUNDE (1994) wird angenommen, daß die Redoxpotentiale während zeitweiliger Naßphasen auf unter +150 mV fallen (bezogen auf pH 7 bei rH 19). Innerhalb des Untersuchungszeitraumes sind in den Sw-Horizonten keine Naßphasen nachzuweisen, die Redoxpotentiale liegen folglich ganzjährig im aeroben Bereich (> +300 mV). In den Sd-Horizonten hingegen treten Naßphasen im Frühjahr und Winter auf. Während im Frühjahr anaerobe Bedingungen nachzuweisen sind, bleiben im Winter die Redoxpotentiale im aeroben Bereich. Daher ist Wassersättigung als alleinige Ursache für die Redoxdynamik auszuschließen. Zu berücksichtigen ist, daß aufgrund der Beteiligung von Mikroorganismen an Redoxprozessen der monokausale Zusammenhang zur Wassersättigung bei eingeschränkter biologischer Aktivität aufgehoben ist (BOUMA, 1983). Deshalb ist zu prüfen, welche Rolle die Bodentemperatur als Maß der biologischen Aktivität im Wirkungsgefüge Redoxdynamik spielt.

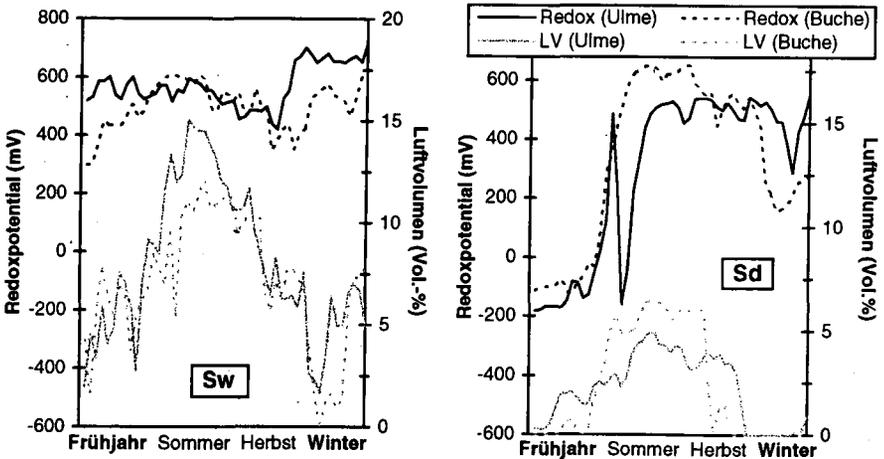
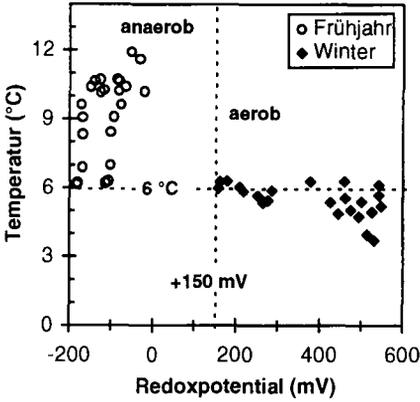


Abb. 31. Zeitgang von Redoxpotential und Luftvolumen in den Sw- und Sd-Horizonten zwei stauwasserbeeinflusster Waldböden im Kernmünsterland. Wochenmittelwerte des Zeitraumes 4/1994 bis 3/1995.

**Redoxpotential und Bodentemperatur (Abb. 32)**



Die biologische Aktivität in Böden wird bei  $< 5^{\circ}\text{C}$  als unbedeutend bewertet (SOIL SURVEY STAFF, 1975), so daß trotz Wassersättigung die Eisenreduktion und DOM-Oxidation gehemmt ist. In den untersuchten Horizonten stellen sich anaerobe Bedingungen ab etwa  $\leq 6^{\circ}\text{C}$  ein. Im Frühjahr steigen die Bodentemperaturen auf über  $6^{\circ}\text{C}$ , im Winter liegen sie dauerhaft unter  $6^{\circ}\text{C}$ . Daraus ist zu schließen, daß unter der Voraussetzung zeitweiliger Naßphasen mit Luftmangel anaerobe Bedingungen nur dann eintreten, wenn die Bodentemperatur dauerhaft über  $6^{\circ}\text{C}$  liegt.

Abb. 32. Zusammenhang zwischen Redoxpotential (pH 7) und Bodentemperatur in den Sd-Horizonten zwei stauwasserbeeinflusster Waldböden im Kernmünsterland. Wochenwerte Frühjahr (4/94-6/94) und Winter (1/95-3/95).

**Redoxpotential und DOC-Dynamik (Abb. 33)**

Eine Veränderung der *DOM-Quantität* unter anaeroben Bedingungen ist in Abb. 33a dargestellt. Die Verdoppelung der DOC-Konzentration in den Sd-Horizonten von durchschnittlich  $15\text{ mg L}^{-1}$  im Winter auf  $31\text{ mg L}^{-1}$  im Frühjahr ist, ebenso wie die Redoxdynamik, temperaturgesteuert. Bei niedrigen Temperaturen ( $\leq 6^{\circ}\text{C}$ ) und hohen Wassergehalten im Winter ist die mikrobielle DOM-Produktion stark eingeschränkt (vgl. STEINWEG & MANSFELDT, 1995).

Bei sinkendem Redoxpotential im Frühjahr gehen die steigenden DOM-Konzentrationen einher mit einer *qualitativen Veränderung* der gelösten organischen Substanz. Der Aromatizitätsindex ( $\text{SAK}_{254}/\text{DOC}$ ) fällt auf  $\leq 0,5$  (Abb. 33b). Organische Substanz wird unter Sauerstoffzehrung mikrobiell veratmet; als Endprodukte entstehen unter anaeroben Bedingungen verstärkt wasserlösliche niedermolekulare organische Säuren (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1989).

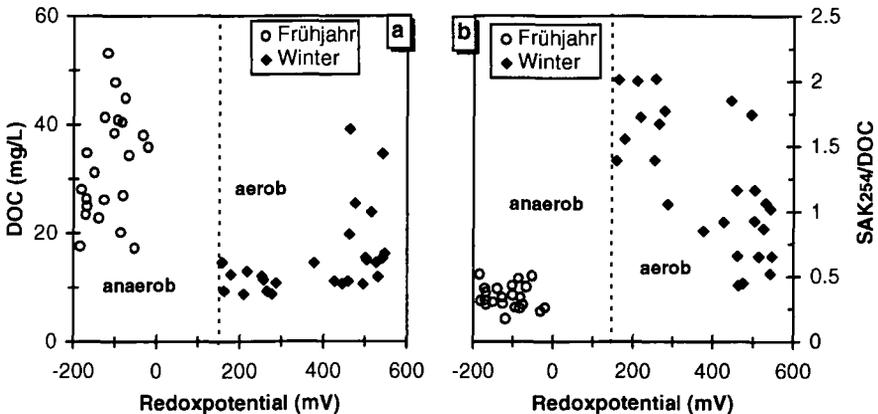


Abb. 33. Zusammenhang zwischen Redoxpotential (pH 7) und DOC in den Sd-Horizonten zwei stauwasserbeeinflusster Waldböden im Kernmünsterland. Wochenwerte Frühjahr (4/94-6/94) und Winter (1/95-3/95).

## 4 Folgerungen

Vereinfachend wird davon ausgegangen, daß in S-Horizonten während zeitweiliger Naßphasen anaerobe Bedingungen mit Redoxpotentialen unter +150 mV entstehen. Dies führt zur Ausprägung redoximorpher Merkmale, wie der Marmorierung (AG BODENKUNDE, 1994).

- a) Das Fehlen von Naßphasen in den Sw-Horizonten bewirkt ganzjährig aerobe Bedingungen, eine durch Staunässe verursachte Reduktion von Eisen findet im Untersuchungsjahr nicht statt. *Für die Sd-Horizonte wird gezeigt, daß zeitweilig auftretende Naßphasen nicht allein als Erklärung für das Absinken der Redoxpotentiale unter +150 mV ausreichen.*
- b) In den Sd-Horizonten sind im Frühjahr durch Luftmangel infolge Vernässung anaerobe Bedingungen ausgeprägt, welche die Marmorierung dieser Horizonte erklärt. Im Winter sind trotz Vernässung keine reduzierenden Bedingungen nachzuweisen. *Die Bodentemperaturen liegen hier dauerhaft unter 6 °C, wodurch das Absinken der Redoxpotentiale in den anaeroben Bereich durch die stark eingeschränkte mikrobielle Aktivität verhindert wird.*
- c) *Anaerobe Bedingungen spiegeln sich sowohl in der DOM-Quantität, als auch in seiner Qualität wider.* Die mittleren DOC-Konzentrationen verdoppeln sich unter reduzierenden Bedingungen von 15 (Winter) auf 31 mg DOC L<sup>-1</sup> (Frühjahr). Gleichzeitig ist eine qualitative Veränderung der gelösten organischen Substanz von höherpolymeren (»aromatenreicheren«) zu mehr niedermolekulären Strukturen zu beobachten. *Dies ist ein Hinweis für den engen Zusammenhang zwischen den Prozessen der mikrobiell gesteuerten Redox- und DOM-Dynamik.*

## 5 Literatur

- AG BODENKUNDE (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung. 4. Aufl., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- BLUME, H.P. (1968): Zum Mechanismus der Marmorierung und Konkretionsbildung in Stauwasserböden. Z. Pflanzenern. Bodenkde., **119**, 124-134.
- BOUMA, J. (1983): Hydrology and soil genesis of soils with aquatic moisture regimes. In: Wilding, L.P. et al. (ed.): Pedogenesis and soil taxonomy. I. Concepts and interactions. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 253-281.
- HUISCHEN, L. & MANSFELDT, T. (1995): Redoxpotentialmessungen zur Beschreibung unterschiedlich ausgeprägter hydromorpher Merkmale in drei stauwasserbeeinflussten Waldböden des Kernmünsterlandes. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., **76**, 1081-1084.
- MANSFELDT, T. & KÖHLER, B. (1997): Gelöster organischer Kohlenstoff und Ultraviolett-Absorption bei 254 nm in verschiedenen Kompartimenten von pseudovergleyten Waldböden. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., **80**, in Vorbereitung.
- SOIL SURVEY STAFF (1975): Soil taxonomy. - Agric. Handb. No. 436, USDA, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C..
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1989): Lehrbuch der Bodenkunde. - 12. Aufl., Enke, Stuttgart.
- STEINWEG, B. & MANSFELDT, T. (1995): Einträge und Dynamik des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) in stauwasserbeeinflussten Böden des Kernmünsterlandes. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., **76**, 457-460.

## Dank

Wir danken der Arbeitsgruppe Bodenkunde und Bodenökologie der Ruhr-Universität Bochum, dem Geologischen Landesamt Nordrhein-Westfalen, sowie der Forstverwaltung Boeselager für die Unterstützung unserer Arbeiten, insbesondere Dr. T. Mansfeldt und Prof. I. Kögel-Knabner, die das Projekt ins Leben gerufen haben.

## Cadmium-Verlagerung in den Böden des Abwasserverregnungsgebietes Braunschweig

von

INGWERSEN, J.; STRECK, T.; RICHTER, J.

### Zusammenfassung

Im Abwasserverregnungsgebiet der Stadt Braunschweig wurden in einer Rasterbeprobung 161 Bodenmonolithe erbohrt. Es wurden die EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte,  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werte und  $\text{C}_{\text{org}}$ -Gehalte bis in eine Tiefe von 1.2 m gemessen. Die beobachtete Tiefenverteilung von Cd ist in der Region sehr stark variabel und erreicht maximale Tiefen von 80-90 cm. Auch die Cd-Gehalte in den Ap-Horizonten weisen eine enorme Variationsbreite auf (33-1219  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Durch das im Rahmen des Spargelanbaus praktizierte Rigolen kommt es zu einer erheblichen zusätzlichen Tiefenverlagerung von Cadmium. Die räumliche Differenzierung der Sorptionskapazität steht in engem Zusammenhang mit der Landschaftsgenese. Der Auffüllungsgrad der Böden liegt im Mittel bei 35% bei einer Variationsbreite von 7-149%. Eine zukünftige und nachhaltige Abwasserverregnung muß dem Aspekt des Auffüllungsgrades besondere Bedeutung beimessen, um langfristig die Funktion des Bodens als Puffer zu bewahren.

### Einleitung

Das Abwasserverregnungsgebiet befindet sich 10 km nordwestlich der Stadt Braunschweig und umfaßt eine Fläche von 4600 ha, wovon 3000 ha ackerbaulich genutzt werden. Das Verbandsgebiet ist in 4 ungefähr gleich große Areale, in sogenannte Pumpwerksbezirke, unterteilt. 1957 wurde im Pumpwerkbezirk I, welcher sich im äußersten Süden des Gebietes befindet, mit der Verregnung von Abwässern begonnen. In einem Abstand von jeweils 3 Jahren erfolgte die Inbetriebnahme der weiteren 3 Bezirke. Durch die nun seit bis zu 40 Jahren andauernde Verregnung kommunaler Abwässer ist es zu einem stetigen Cd-Eintrag in die Böden dieser Region gekommen (BRAMM, 1976; MÜHLNICKEL ET AL., 1989). In den Anfängen der Verregnung wurde lediglich eine grobe mechanische Vorklärung der Abwässer in der Kläranlage Steinhof und in den Schlammabsetzbecken der Pumpwerke vorgenommen. 1979 wurde die Kläranlage durch eine biologische Klärstufe modernisiert. Der seitdem anfallende Überschußschlamm wurde ohne weitere Vorbehandlung mit dem Abwasser vermischt und direkt verregnet. Erst 1987, nach der Installation einer Schlammpresse, wurde die Verregnung des Überschußschlammes erheblich reduziert. Durch diese Maßnahmen und durch eine forcierte Einleiterüberwachung ist es Mitte der 80er Jahre zu einem starken Rückgang der Schwermetallfrachten gekommen.

Ziel dieser Arbeit ist die Erfassung und Simulation der Cadmium-Tiefenverlagerung in den Böden dieser Region. In der ersten Projektphase wurden 1) die aktuelle Verlagerungs- und Eintragungssituation und 2) die regionale Verteilung der die Cd-Verlagerung steuernden Variablen  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  und  $\text{C}_{\text{org}}$  erfaßt.

---

<sup>1</sup> Institut für Geographie und Geoökologie, Technische Universität Braunschweig,  
Langer Kamp 19c, 38106 Braunschweig

## Material und Methoden

### Das Untersuchungsgebiet

Das Verregnungsgebiet befindet sich fast vollständig im Bereich einer wechsellagernden Niederterrasse zwischen den holozänen Talauen von Oker und Erse. Die vorherrschende Bodenart im über 30 m mächtigen Terrassenkörper ist Mittelsand. Im Westen treten inselhaft drenthezeitliche Schmelzwasser- und Flußablagerungen auf, die sich deutlich durch einen stark kiesigen und lehmigen Anteil differenzieren lassen. Im Verregnungsgebiet haben sich aus diesen Ausgangsmaterialien vor allem Braunerden und Gley-Braunerden gebildet, die in Richtung Norden zunehmend podsolisierte Eigenschaften aufweisen.

Die Region wird überwiegend ackerbaulich genutzt. Auf 5% der Fläche wird die Sonderkultur Spargel angebaut. Vor dem eigentlichen Spargelanbau werden die Flächen rigolt. Das Rigolen ist eine besondere Art des Tiefpflügens, wobei der humose Oberboden in eine Tiefe von 60-80 cm verlagert wird.

### Probenahme

Im Untersuchungsgebiet wurde eine Rasterbeprobung durchgeführt (ca. 500 x 500 m). Es wurden insgesamt 161 Bodenmonolithe erbohrt ( $\varnothing$  6 cm; 0-120 cm). Jeder Monolith wurde in 10 Tiefensegmenten (0..30, 40-50, 50-60, ..., 110-120 cm) beprobt. 7 Standorte befanden sich außerhalb des Verregnungsgebietes.

### Messmethoden

- ☞ organischer Kohlenstoff  $C_{org}$  [Gew. %]: trockene Veraschung bei 1500 K
- ☞ pH( $CaCl_2$ ): elektrometrisch in einer Suspension aus 20 g Boden in 50 ml 0.01 mol/l  $CaCl_2$ .
- ☞ EDTA-extrahierbarer Cd-Gehalt: Suspension aus 10 g Boden in 40 ml 0.025 mol/l  $(NH_4)_2$ -EDTA
- ☞ Cd-Analytik: Graphitrohr-AAS mit Deuterium Hintergrundkompensation

### Ergebnisse

Die EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte in den Ap-Horizonten der Verbandsflächen sind signifikant höher als in den Böden außerhalb des Verregnungsgebietes. Zwischen den einzelnen Pumpwerksbezirken sind trotz der unterschiedlichen Betriebszeiten keine signifikanten Unterschiede zu beobachten. Die Cd-Gehalte variieren enorm. Gehalte von  $<0.1$  mg/kg, wie sie auch außerhalb des Verregnungsgebietes auftreten, stehen Gehalte von über 1 mg/kg gegenüber (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1: EDTA-extrahierbare Cd-Gehalte ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) in den Ap-Horizonten der Region

|                   | Abwasserverregnung seit |      |      |      |       |
|-------------------|-------------------------|------|------|------|-------|
|                   | 1957                    | 1960 | 1963 | 1966 | keine |
| <i>Mittelwert</i> | 278                     | 238  | 324  | 286  | 156   |
| <i>StdAbw</i>     | 131                     | 108  | 219  | 149  | 109   |
| <i>Min</i>        | 95                      | 52   | 33   | 97   | 52    |
| <i>Max</i>        | 701                     | 598  | 1219 | 914  | 420   |
| <i>N</i>          | 34                      | 40   | 45   | 34   | 7     |

Die Tiefenverteilung des EDTA-extrahierbaren Cadmiums ist in den Böden der Region ebenfalls stark variabel. Abb. 1 zeigt exemplarisch drei einzelne Profile. Die Verlagerungstiefen bewegen sich zwischen 40-90 cm. Ungestörte Profile zeigen kontinuierlich abnehmende Cd-Gehalte mit der Tiefe. Anders verhält es sich bei Profilen, die mechanische beeinflusst wurden (Abb. 1C). In der Tiefe von

30-60 cm sind deutlich die erhöhten Cd-Gehalte durch das Rigolen zu beobachten. Das Rigolen stellt damit einen extrem schnellen Transportpfad dar.

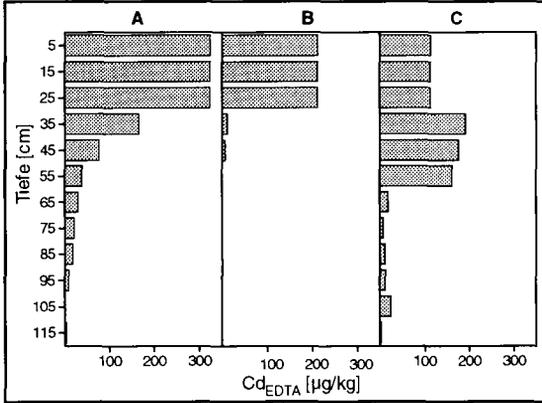


Abb.1: Drei exemplarische Tiefenprofile der EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte. A) und B) zeigen ein ungestörtes und C) ein durch Rigolen gestörtes Profil

Anhand der gemessenen  $pH(CaCl_2)$  und  $C_{org}$ -Gehalte läßt sich für eine definierte Cd-Konzentration  $C_{Cd}$  die integrale Größe der Sorptionskapazität

$$SK = \sum_{i=1}^{10} h_i \rho_i k^* (H^+)_i^a C_{org,i}^b C_{Cd}^m$$

eines Bodens abschätzen, mit  $h_i$ =Mächtigkeit und  $\rho_i$ =Lagerungsdichte der i-ten Schicht. Für die

Berechnung wurden die Parameter  $a=0.38$ ,  $b=0.71$ ,  $m=0.85$  und  $k^*=1 \mu g^{1-m} l^m kg^{-1}$  aus der Arbeit von Streck und Richter (1997) verwendet. Die Sorptionskapazität zeigt an, wieviel Cd durch den Boden bei einer gegebenen Cd-Bodenlösungskonzentration sorbiert und damit gepuffert werden kann.

Unter der Maßgabe, daß das Sickerwasser beim Übergang in die gesättigte Zone maximal den Trinkwassergrenzwert erreichen darf, ist in Abb.2 für eine Cd-Bodenlösungskonzentration von  $5 \mu g/l$  die regionale Verteilung der Sorptionskapazitäten in den Pumpwerksbezirken I und II gezeigt. Auch hier finden sich auf der regionalen Skala für die Sorptionskapazitäten hohe Variationsbreiten. Die niedrigsten Sorptionskapazitäten finden wir in erster Linie im Kernbereich der Niederterrasse; dort wo das Substrat Mittelsand vorherrscht. Die höchsten Sorptionskapazitäten hingegen finden wir im Südwesten. Hier befinden sich die lehmig-sandigen (IS) drenthezeitlichen Ablagerungen. Der Auffüllungsgrad der Böden, hier als Quotient aus aktueller Cd-Belastung und Sorptionskapazität definiert, liegt im Mittel bei 35% und hat eine Variationsbreite von 7-149%.

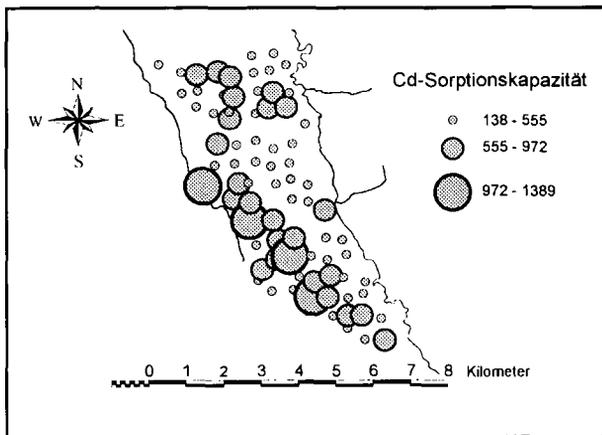


Abb. 2: Regionale Verteilung der Cd-Sorptionskapazität SK ( $mg/m^2$ ) für eine Cd-Konzentration  $C_{Cd}$  von  $5 \mu g/l$  (Trinkwassergrenzwert) in den Pumpwerksbezirken I und II.

## Schlußfolgerungen und Ausblick

Folgende Ursachen sind für die hohe Variabilität der EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte in den Ap-Horizonten zu vermuten: 1) Die Konzentration im Abwasser unterlag zeitlich und damit räumlich starken Schwankungen, 2) der in den Absetzbecken der Pumpwerke absedimentierte Schlamm stand nach einer Nachbehandlungsphase den Landwirten als günstiges Sekundärdüngemittel zur Verfügung und wurde unkontrolliert und ungesteuert auf die Flächen des Verregnungsgebietes ausgebracht und 3) noch bis Anfang der 80er Jahre wurden vereinzelt Forstflächen gerodet und landwirtschaftlich nutzbar gemacht und werden erst seit kurzer Zeit beregnet.

Ob die beobachteten Cd-Verlagerungsprofile durch die Größen  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  und  $C_{\text{org}}$  erklärt werden können, kann zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht geklärt werden, da die Analysen der 0.0025 mol/l  $\text{CaCl}_2$ -Extrakte noch ausstehen. Zu untersuchen sein wird weiterhin, wie groß der Einfluß des in der Region vorkommenden Tongehaltsspektrums von 1-15% auf den Cd-Transport ist.

Geht man davon aus, daß 1) der Anteil der Spargelflächen von 5% mehr oder weniger über die Zeit konstant gehalten wurde, 2) die durchschnittliche Nutzungsdauer eines Spargelschlages 10 Jahre beträgt und 3) eine zweimalige Nutzung einer Fläche zum Spargelanbau aufgrund von zu erwartenden Fruchtfolgeschäden in der Regel vermieden wird, so gelangt man zu der Schätzung, daß allein über den Zeitraum der Abwasserverregnung bis zu 20% der Gesamtfläche zum Spargelanbau genutzt wurde. Unter diesem Gesichtspunkt muß das Rigolen im regionalen Maßstab als extrem schneller Transportpfad berücksichtigt werden und Eingang in die Modellkonzeption finden. Es muß geprüft werden, inwieweit Regeln abgeleitet werden können, die es zumindest erlauben, den Kreis möglicher ehemaliger Spargelflächen einzugrenzen.

Die räumliche Differenzierung der Sorptionskapazität folgt der Bodensubstratverteilung und somit der landschaftsgenetischen Gliederung des Gebietes. Bedingt wird dieses Phänomen vermutlich durch die unterschiedlichen Ziel pH-Werte, die auf den verschiedenen Substraten angestrebt werden. Während für die Mittelsande im Kernbereich der Niederterrasse Ziel pH-Werte um 5.5 gelten, bewegen sie sich im Raum der drenthezeitlichen Ablagerungen um pH 6. Es ist zu prüfen inwieweit es sinnvoll ist, die Region in mehrere Ökotope, z.B. unter Berücksichtigung landschaftsgenetischer Aspekte, zu untergliedern.

Insgesamt muß für die Region festgestellt werden, daß die Cd-Gehalte sich weit unterhalb des Grenzwertes von 1 mg/kg bewegen (Annahme: 76% des Cd-Gesamtgehaltes ist EDTA-extrahierbar; HORNBERG, 1991). Allerdings treten kleinräumig Grenzwertüberschreitung auf. Ähnliches gilt für den Auffüllungsgrad der Böden. Über die gesamte Region betrachtet sind die Böden erst ungefähr zu einem Drittel mit Cd aufgefüllt, aber auch hier wurden teilweise Böden identifiziert, die bereits heute ihrer Funktion als Puffer nicht mehr oder nur noch für kurze Zeit gerecht werden. Eine zukünftige nachhaltige Abwasserverregnung muß deshalb dem Aspekt des Auffüllungsgrades eine besondere Aufmerksamkeit widmen, um gewährleisten zu können, daß die Funktion des Bodens als Puffer langfristig aufrechterhalten und bewahrt bleibt.

## Literatur

- Bramm, A.* 1976 Einflüsse der Abwasserlandbehandlung auf oberflächennahes Grundwasser - Untersuchungen im Abwasserverband Braunschweig. Dissertation. Universität Kiel
- Hornburg, V.* 1991 Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden. In: Bonner Bodenkundliche Abhandlungen. Band 2, G.W. Brümmer, A. Skowronek, H. Zakosek (Hrsg.), Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
- Mühlnickel, R., G. Sänglerlaub und H. Gebhardt* 1989 Schwermetallanreicherung in den Böden des Abwasserbehandlungsgebietes Braunschweig. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 152: 93-97
- Streck, T. und J. Richter* 1997 Heavy Metal Displacement in a Sandy Soil at the Field Scale: I. Measurements and Parameterization of Sorption. J. Environ. Qual. 26:49-56

## Einfluß von Kalkung auf die Blei- und Arsen-Mobilität in Böden auf Schrottschießplätzen

von

KAUPENJOHANN, M.

Auf Umweltgefährdungen durch Schwermetallanreicherungen auf Schrottschießplätzen wird seit den 60er Jahren hingewiesen. Böden solcher Schießübungsplätze können Pb-Gehalte im  $g\ kg^{-1}$  Bereich und einige Hundert mg Sb bzw. As  $kg^{-1}$  Boden enthalten. Kalkung wird als Maßnahme zur Verringerung der Schwermetallmobilität auf solchen Standorten empfohlen. Allerdings kann Kalkung auf Waldstandorten, zumindest kurzfristig, eine erhöhte Freisetzung organischer Komplexbildner aus den Humusauflagen der Böden induzieren, mit der möglichen Folge erhöhter Schwermetallmobilität.

Zu Prüfung dieser Hypothese wurden im Mai 1996 Kalkungsversuche (Brantkalk,  $5\ t\ ha^{-1}$ , Dolomit,  $5\ t\ ha^{-1}$ , Basaltmehl,  $10\ t\ ha^{-1}$ ) auf zwei bis Anfang der 90er Jahre betriebenen Schrottschießplätzen durchgeführt. Standort A liegt in NRW, die Böden sind sandige podsolierte Braunerden mit bis zu 8 cm mächtiger Rohhumusauflage auf denen 30jähriges Fichtenstangenholz stockt. Die Pb-Gesamtgehalte der organischen Bodenauflage variieren zwischen 5 und  $20\ g\ kg^{-1}$ . Auf dem in Baden-Württemberg gelegenen Standort B erreichen die Pb-Gehalte mit bis zu  $60\ g\ kg^{-1}$  deutlich höhere Werte. Die Böden sind hier schluffig-lehmige, mit 80 bis 100jährigen Buchen bestockte Braunerden. Die Kalke wurden von Hand oberflächlich auf Kleinparzellen (ein mal ein m) in jeweils fünffacher Wiederholung ausgebracht.

Zur Erfassung der Pb- und As-Flüsse aus der organischen Bodenauflage (Standort A) bzw. in 5 cm Mineralbodentiefe (Standort B) wurden auf jeder Parzelle vier mit Anionen- und Kationenaustauscherharzen gefüllte PE-Ringe (Durchmesser 7 cm, Höhe 5 cm) installiert. Zwei dieser Ringe wurden im November 1996 entnommen, die übrigen im April 1997. Die Extraktion der Schwermetalle von den Harzen erfolgte mit  $1\ M\ HNO_3$ , die Bestimmung mit AAS (Varian SpectraAA 800, GTA 100). Zeitgleich mit der Beprobung der Austauscherharze wurden je Versuchsparzelle zwei  $100\ cm^3$  Stechringproben entnommen. An diesen natürlich gelagerten Böden wurde die Metallfreisetzungskinetik durch Tauchexperimente untersucht.

Die mit den Ionenaustauscherboxen gemessenen Pb-Flüsse variierten zwischen 10 und  $1000\ mg\ m^{-2}$ . Im Mittel führte die Kalkung zu einer Erhöhung der Pb-Flüsse, mit einer auf beiden Standorten vergleichbaren Abstufung von Brantkalk über Basaltmehl zu Dolomit (Beispiel der Flüsse von Mai 1996 bis November 1996, Angaben in  $mg\ m^{-2}$ , in Klammern Standardabweichung):

| Standort | Kontrolle | Brantkalk | Dolomit   | Basaltmehl |
|----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| A        | 26 (9)    | 71 (97)   | 39 (38)   | 46 (45)    |
| B        | 49 (35)   | 327 (297) | 119 (163) | 171 (143)  |

Diese im Freiland gefundene Abstufung wurde (mit Ausnahme der Basaltgabe) auch im Tauchexperiment mit natürlich gelagerten Böden bestätigt. Innerhalb von 48 Stunden stellten sich in den Tauchextrakten der Böden vom Standort B z.B. durchschnittliche Pb-Konzentrationen von 147 (Kontrolle), 297 (Brantkalk), 532 (Basalt)  $mg\ l^{-1}$  ein. Die As-Flüsse erreichten Werte bis zu  $15\ mg\ As\ m^{-2}$ , Effekte der Kalkung waren nicht sichtbar.

\* Institut für Bodenkunde und Standortslehre, Universität Hohenheim, 70593 Stuttgart



**Schwermetall-Bindungsformen in Böden und ihre Veränderung über die Zeit  
- Ergebnisse eines Inkubationsversuches**

von

**KEPPLER, J.; BRÜMMER, G.W.**

**1 Einleitung und Ziel der Untersuchungen**

In vielen Untersuchungen belasteter Standorte ist beobachtet worden, daß in Böden eingetragene Schwermetalle (SM) nach längerer Zeit in zunehmendem Maße von der Bodenmatrix gebunden werden und somit bei annähernd konstanten Gesamtgehalten eine abnehmende Mobilität und Verfügbarkeit aufweisen. Anhand von Modelluntersuchungen mit einzelnen Bodenbestandteilen (wie z. B. organischen Substanzen, Mn- und Fe-Oxiden) konnten Teilprozesse dieser SM-Fixierung wie Adsorption, Komplexbildung oder Diffusion nachgewiesen werden. Selten werden aber kompetitive Bedingungen bei der SM-Sorption zwischen verschiedenen Bodenbestandteilen betrachtet. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden die Veränderungen der Bindungsformen von sechs SM bis zu 1008 Tage nach ihrer Zugabe zu Bodenproben unterschiedlichen Stoffbestandes erfaßt, um wesentliche Teilprozesse und Einflußfaktoren der Immobilisierung von SM und ihre Wechselwirkungen charakterisieren zu können.

**2 Material und Methoden**

Zu zehn unbelasteten Ober- und Unterbodenproben von fünf lößbürtigen Böden wurden 1,5 mg/kg Cd, 100 mg/kg Cr, 120 mg/kg Cu, 50 mg/kg Ni, 100 mg/kg Pb und 200 mg/kg Zn in löslicher Form als SM-Nitrate zugegeben. Die schluffreichen Bodenproben wiesen ein breites Spektrum an pH-Werten (3,35 - 7,27 in 0,01 M CaCl<sub>2</sub>) und Gehalten an organischer Substanz (0,3 - 3,9 % Corg.) auf und wurden in einem definierten Zyklus von Befeuchtung und Trocknung 1008 Tage bei 20°C inkubiert. Vor der SM-Zugabe sowie 1, 7, 42, 84, 168, 336, 672 und 1008 Tage nach der SM-Zugabe wurden die in Tab. 1 aufgeführten SM-Fractionen mittels sequentieller Extraktion nach ZEIJEN & BRÜMMER (1989) erfaßt.

*Tab. 1: Übersicht über die Fractionen und Extraktionsmittel des sequentiellen Extraktionsverfahrens nach ZEIJEN & BRÜMMER (1989, verändert)*

|                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| 1. Mobile Fraktion                    | 1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (ungepuffert)   |
| 2. Leicht nachlieferbare Fraktion     | 1 M NH <sub>4</sub> OAc (pH 6,0 bzw. pH 4,5 <sup>(1)</sup> )                                |
| 3. In Mn-Oxiden okkludierte Fraktion  | 0,1 M NH <sub>2</sub> OH-HCl / 1 M NH <sub>4</sub> OAc (pH 6,0 bzw. pH 4,5 <sup>(1)</sup> ) |
| 4. Organisch gebundene Fraktion       | 0,025 M NH <sub>4</sub> -EDTA / 1 M NH <sub>4</sub> OAc (pH 4,6)                            |
| 5. In schlecht krist. Fe-Oxiden okkl. | 0,2 M NH <sub>4</sub> -Oxalat-Puffer (pH 3,25)  |
| 6. In kristallinen Fe-Oxiden okkl.    | 0,1 M Ascorbinsäure / 0,2 M NH <sub>4</sub> -Oxalat-Puffer (pH 3,25)                        |
| 7. Residualfraktion                   | conc. HCl / conc. HNO <sub>3</sub>  |

(1): für Bodenproben mit pH < 4,5

\* Institut für Bodenkunde, Nußallee 13, 53115 Bonn, e-mail: bobo@boden.uni-bonn.de

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Das Ausmaß des Übergangs der in löslicher Form zudosierten SM in bodeneigene Bindungsformen ist elementspezifisch und vom Stoffbestand der Bodenproben abhängig. Abb. 1 zeigt die Beziehung der Summe der mobilen (Fraktion 1) plus leicht nachlieferbaren (Fraktion 2) Anteile der untersuchten SM zum pH-Wert der Bodenproben am Ende des Inkubationszeitraums.

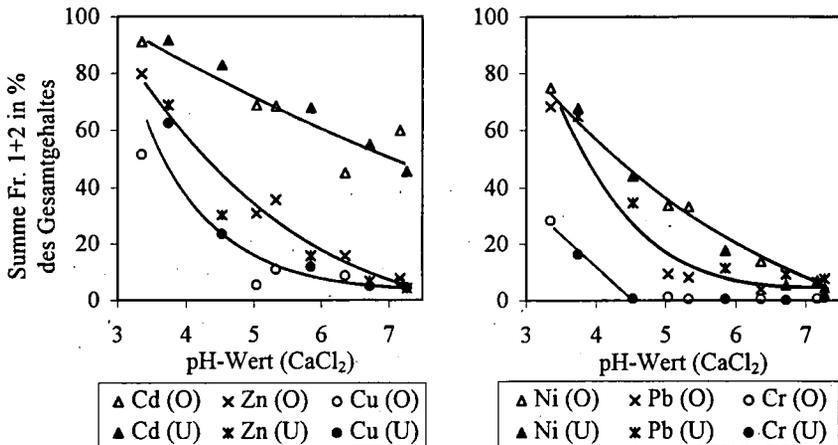


Abb. 1: Beziehung der Summe der mobilen (Fraktion 1) plus leicht nachlieferbaren (Fraktion 2) Schwermetallanteile zum pH-Wert in 5 Oberboden- (O) und 5 Unterbodenproben (U) aus Löß 1008 Tage nach der SM-Zugabe

Cd weist am Ende des Untersuchungszeitraums im Vergleich der untersuchten SM in allen Proben die höchsten mobilen plus leicht nachlieferbaren Anteile auf. Vor allem im sehr stark sauren Milieu findet kaum eine Immobilisierung des zugegebenen Cd während der beinahe dreijährigen Versuchszeit statt. Die mobilen plus leicht nachlieferbaren Zn- und Ni-Anteile nehmen dagegen mit zunehmendem pH-Wert deutlicher ab. Cu und Pb sind nach 1008 Tagen Inkubation in den Bodenproben mit pH-Werten < 5 zu hohen Anteilen in den Fraktionen 1 und 2 der sequentiellen Extraktion enthalten, während dieser Anteil bei pH > 5 jeweils weniger als 20% beträgt. Dabei liegen Cu und Pb in den Oberbodenproben mit höheren Corg.-Gehalten durchweg zu geringeren Anteilen in den ersten beiden Fraktionen der sequentiellen Extraktion vor als in den Unterbodenproben. Cr ist 1008 Tage nach der Zugabe nur noch in den sehr stark sauren Proben in mobiler plus leicht nachlieferbarer Form nachweisbar und wird somit von allen Elementen am stärksten durch die Bodenmatrix immobilisiert. Die für die verschiedenen SM bedeutendsten Prozesse der Immobilisierung werden im folgenden anhand der Fraktionen 3 - 7 des sequentiellen Extraktionsverfahrens charakterisiert.

#### In Mn-Oxiden okkludierte SM (Fraktion 3)

Die Bindung durch Mn-Oxide ist v.a. für Pb und Cd in Proben mit neutraler bis mittel saurer Bodenreaktion von Bedeutung. Abb. 2 (links) zeigt den Verlauf der Pb-Bindung durch die Mn-Oxide (Fraktion 3) während der Inkubation für 2. Oberboden- und die entsprechenden Unterbodenproben. Während in den sehr stark sauren Proben WL-O und WL-U über die Zeit kaum eine Okklusion des zugegebenen Pb in den Mn-Oxiden erfolgt, nehmen die im 3. Extraktionsschritt freigesetzten Pb-Anteile in den Proben mit höheren pH-Werten bereits einen Tag nach der Zugabe auf ein Vielfaches zu. Im weiteren Verlauf ist in den Proben mit den höchsten pH-Werten (AM-O und AM-U) eine leichte Abnahme der Pb-Gehalte in der 3. Fraktion zu verzeichnen, die auf die Konkurrenz durch andere Bodenaustauscher mit Bindungsplätzen höherer Bindungsenergie zurückzuführen ist. Die im Ver-

gleich zu den Fe-Oxiden durch eine offeneren Kristallstruktur gekennzeichneten Mn-Oxide sind bei pH-Werten > 5 in der Lage, Pb und auch Cd (nicht dargestellt) schnell und über die Zeit in annähernd konstantem Ausmaß festzulegen. Somit stellen die Mn-Oxide für diese Elemente eine bedeutende, wenn auch gegenüber Fe-Oxiden labilere Senke dar, während sie für die Bindung der übrigen untersuchten SM eine geringere Bedeutung besitzen.

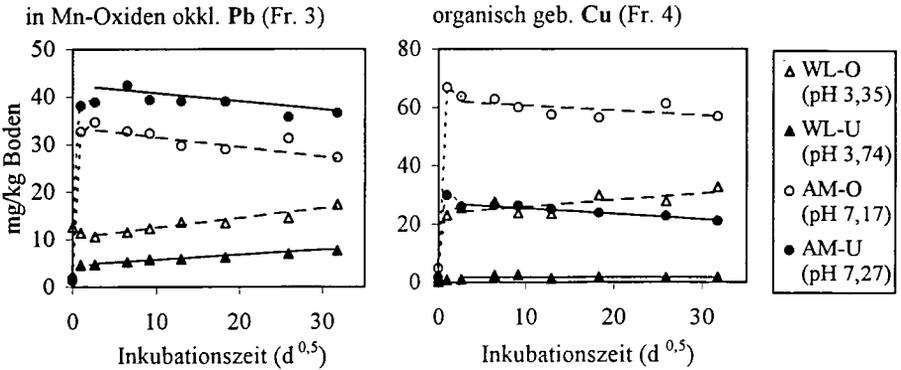


Abb. 2: In Mn-Oxiden (Fraktion 3) okkludiertes Pb (links) und organisch gebundenes (Fraktion 4) Cu (rechts) in 2 Ober-(O) und 2 Unterbodenproben (U) im Verlauf der Inkubation (Tage)

#### Organisch gebundene SM (Fraktion 4)

Im Inkubationsversuch zeigt sich eine hohe Affinität von Cu und Pb zur organischen Substanz der Bodenproben. Dabei kommt es ähnlich der Bindung durch die Mn-Oxide zu einer schnellen Gleichgewichtseinstellung (s. Abb. 2, rechts). Über das gesamte pH-Spektrum erfolgt in allen Oberbodenproben für Cu und Pb eine im Vergleich zum organisch gebundenen Anteil vor der SM-Zugabe überproportionale Bindung durch die organische Substanz. Die gegenüber den Unterbodenproben geringeren mobilen plus leicht nachlieferbaren Cu- und Pb-Anteile in den Oberbodenproben am Ende der Inkubationszeit (s. Abb. 1) sind zum Großteil auf die höheren organisch gebundenen Anteile zurückzuführen.

#### In Fe-Oxiden verschiedener Kristallinität okkludierte SM (Fraktionen 5 und 6)

Für Cu, Cr, Ni und Zn erfolgt eine über die Inkubationszeit langsam zunehmende und z.T. gegenüber den prozentualen Anteilen in diesen Fraktionen vor der SM-Zugabe überproportionale Festlegung durch Fe-Oxide verschiedener Kristallinität (Fraktionen 5 u. 6). Beispielhaft sind in Abb. 3 die Gehalte an Cu und Cr in den kristallinen Fe-Oxiden (Fraktion 6) im Verlauf der Inkubation dargestellt. Die lineare Beziehung über die Quadratwurzel der Inkubationszeit läßt nach CRANK (1970) darauf schließen, daß diese Festlegung durch Diffusionsprozesse in das Partikelinnere kontrolliert wird, die auch in Modellversuchen mit Fe-Oxiden (Goethit) nachgewiesen werden konnten (z.B. BRUEMMER et al., 1988; FISCHER & BRÜMMER, 1993). Das Ausmaß dieser Diffusionsprozesse ist dabei von Elementeigenschaften wie z. B. dem Ionenradius, aber auch von der Zugänglichkeit der oftmals von organischen Substanzen umhüllten Fe-Oxide sowie von kompetitiven Sorptionsprozessen durch andere Bodenbestandteile abhängig. So wird Cu in höherem Maße durch die in den Unterbodenproben besser zugänglichen Fe-Oxide festgelegt als in den entsprechenden Oberbodenproben mit deutlich höheren Corg.-Gehalten (Abb. 3, links), in denen zugleich überproportional hohe Cu-Anteile organisch gebunden werden (s. Abb. 2, rechts). Dagegen ist der Einfluß der organischen Substanz auf die Cr-Bindung durch Fe-Oxide vergleichsweise gering (Abb. 3, rechts). Die Fe-Oxide verschiedener Kristallinität bilden insgesamt für Cr, Ni, Zn und Cu - v. a. in den Unterbodenproben - im un-

tersuchten Konzentrationsbereich eine stabile Senke nach einem Eintrag in Böden, während für Cd und Pb mit größeren Ionenradii die Diffusion offenbar behindert wird (FISCHER & BRÜMMER, 1993).

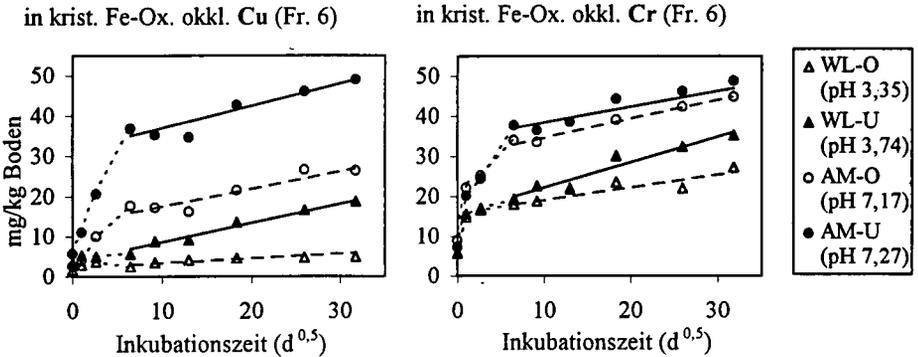


Abb. 3: In kristallinen Fe-Oxiden (Fraktion 6) okkludiertes Cu (links) und Cr (rechts) in 2 Ober-(O) und 2 Unterbodenproben (U) im Verlauf der Inkubation (in Tagen)

#### Residual gebundene SM (Fraktion 7)

Die Residualfraktion umfaßt hauptsächlich aus Silicaten freigesetzte Schwermetalle. Im Inkubationsverlauf nehmen in einzelnen Proben mit pH-Werten > 5 die Anteile von Zn, Ni und Cu in der Residualfraktion durch Fehlstellenausgleich und Diffusion in die Silicate leicht zu. Demgegenüber verändert sich der in der Residualfraktion enthaltene Anteil an Cd, Pb und Cr kaum, so daß den Silicaten im Vergleich zu den Fe-Oxiden eine geringere Bedeutung hinsichtlich einer Immobilisierung von SM zukommt.

#### 4 Zusammenfassung

In einem Inkubationsversuch wurden die Veränderungen der Bindungsformen von Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn bis zu 1008 Tage nach ihrer Zugabe zu Bodenproben unterschiedlichen Stoffbestandes untersucht. Die Mobilität und Bindungsformen der zugegebenen SM verändern sich während der beinahe dreijährigen Inkubation. Neben schnell ablaufenden Prozessen der SM-Bindung durch Mn-Oxide (v.a. Cd, Pb) und organische Substanzen (v.a. Cu, Pb) sind langsame Veränderungen der SM-Bindungsformen in erster Linie auf Diffusionsprozesse von Bindungspositionen an äußeren Oberflächen zu Bindungsplätzen an inneren Oberflächen von Fe-Oxiden (v.a. Cr, Ni, Zn, Cu) sowie in geringerem Umfang von Silicaten (Zn, Ni, Cu) zurückzuführen. Das Ausmaß der Diffusion ist dabei offenbar von Elementeigenschaften wie der Neigung zur Bildung von Hydroxokomplexen und den Ionenradii abhängig, wird aber bei einzelnen SM auch von kompetitiven Effekten durch andere Bindungspartner (z. B. die organische Substanz) beeinflusst.

#### 5 Literatur

CRANK, J. (1970): The mathematics of diffusion, Oxford University Press. BRÜMMER, G.W., J. GERTH & K. G. TILLER (1988): Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals; J. Soil Sci., 39, 37-52. FISCHER, L. & G. W. BRÜMMER (1993): Schwermetallbindung durch Goethit: Adsorption, Diffusion und Festlegung verschiedener Schwermetalle; Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., 72, 335-338. ZELEN, H. & G. W. BRÜMMER (1989): Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetall-Bindungsformen in Böden; Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., 59/1, 505-510.

## Funktionelle Charakterisierung des Umsatzes von organischer Substanz

von

KLEBER, M.; STAHR, K.

### Einführung

In den letzten Jahren wurden große Fortschritte in der analytischen Charakterisierung der organischen Substanz mittels naßchemischem oder thermischem Abbau in Kombination mit chromatographischen Methoden, wie auch in der Anwendung spektroskopischer Methoden erzielt. So ist es inzwischen möglich, den Anteil verschiedener Strukturkomponenten, z.B. den Anteil aromatischer Humusbausteine, anzugeben. Dennoch ist eine solche Beschreibung wenig hilfreich, wenn Aussagen über die Eigenschaften der organischen Substanz im Hinblick auf bodenökologische Fragestellungen gemacht werden sollen. Die im vorhergehenden beschriebene Problematik führt deshalb zu großen Schwierigkeiten bei der Anwendung oder Übertragung der Befunde in C-Kreislaufmodelle (Kögel-Knabner & Beyer 1995).

Zur Beschreibung des Verhaltens der organischen Substanz, besonders hinsichtlich ihrer Umsatzzeigenschaften, wurden zahlreiche mathematische Modelle entwickelt. Die meisten Modelle beinhalten 2-3 Pools der organischen Bodensubstanz, die durch unterschiedliche Umsatzraten, d.h. also unterschiedliche Stabilität gegenüber Abbau definiert sind (Jenkinson & Rayner 1977; Parton et al. 1987). Der stabilste Pool wird schlicht als „passiver Pool“ bezeichnet. Bezeichnungen, die eine strukturelle Zuordnung implizieren, wie z.B. Huminstoffe, werden vermieden, da der korrespondierende Pool einzig über seine langsame Umsatzrate definiert ist. Dies liegt darin begründet, daß die Zuordnung und operative Isolierung mathematisch definierter Pools schwierig ist (Cambardella & Elliott 1992). Kögel-Knabner & Guggenberger (1995) weisen ausserdem darauf hin, daß die Modellvorstellung von verschiedenen Pools oder Kompartimenten dem Kontinuum der organischen Substanz in Böden nicht voll gerecht werden kann. Zusammenfassend kann konstatiert werden:

1. Vor dem Hintergrund potentieller Klimaveränderungen gewinnt die Frage nach dem Umsatzverhalten der organischen Substanz an Aktualität und an Brisanz.
2. Versuche zur Prognose der Umsatzzeigenschaften stützen sich bisher auf mathematische Modelle, die sich einer konzeptionellen Unterteilung der organischen Substanz in Pools unterschiedlicher Umsatzgeschwindigkeit bedienen.
3. Diese Pools lassen sich bisher nicht durch chemisch oder physikalisch fassbare Kategorien beschreiben.
4. Es ist somit bisher nicht möglich, aufgrund einer chemischen oder physikalischen Analyse der organischen Substanz eine zutreffende Prognose zu ihrem Umsatzverhalten anzugeben.

Im Folgenden soll auf die Übereinstimmung zwischen einem „funktionellen“ = mathematischen Fraktionierungsverfahren mit einem physikalischen Fraktionierungsverfahren hingewiesen werden. Sollte sich diese Übereinstimmung auch für andere als die bisher untersuchten Grünlandböden bestätigen, dann würde die Identifikation der für

Umsatzbetrachtungen besonders interessanten "schnell umsetzbaren Fraktion" (oder "active soil" nach Parton *et al.* 1988) wesentlich erleichtert.

## Methoden

### 1. Funktionelle Fraktionierung

Zur funktionellen Fraktionierung der organischen Substanz wurde eine parallele Exponentialfunktion erster Ordnung an die kumulierten Ergebnisse einer zwölfwöchigen Inkubation unter standardisierten (25°C, 60 % MWK) Bedingungen angepasst:

$$C_c(t) = C_1 \cdot (1 - e^{-k_1 t}) + C_2 \cdot (1 - e^{-k_2 t}) \quad [1]$$

wobei  $C_c(t)$  = kumulierte Kohlenstoffmineralisierung zur Zeit  $t$ ,  $C_1$  und  $C_2$  unterschiedlich schnell abbaubare Fraktionen der organischen Substanz und  $k_1$  und  $k_2$  die korrespondierenden Abbauraten darstellen.

Dies lässt sich grafisch wie folgt illustrieren:

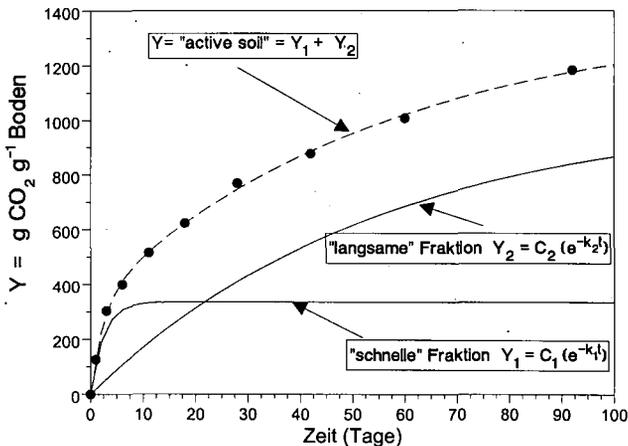


Abbildung 1: Ausdifferenzierung verschiedener Humusfraktionen mittels Parametrisierung der kumulativen C-Mineralisierung im Brutversuch nach Kirchmann & Bergqvist (1989)

### 2. Physikalische Fraktionierung

Die physikalische Fraktionierung der organischen Substanz in eine "leichte" und eine schwere Fraktion geschah durch Flotation auf einer Flüssigkeit mit einer Dichte von 1.7 g cm<sup>-3</sup>. Dabei wurde in Anlehnung an Friedel (1994) eine Kombination der Methoden von Gregorich und Ellert (1993) und Strickland & Sollins (1987) benutzt.

## Ergebnisse

Tabelle 1 illustriert die Ergebnisse der Kurvenanpassung für drei unterschiedliche Böden. Es zeigt sich, daß zwischen 4 und 10 %  $((C_1 + C_2)/C_{\text{torg}})$  der organischen Substanz während des Brutversuches mineralisiert wurden. Es ist ferner möglich, Information über die Halbwertszeit ( $t_{0,5}$ ), die Umsatzraten ( $k_1$ ;  $k_2$ ) und die täglich mineralisierte C-Menge für die jeweilige Fraktion abzulesen, und damit die organische Substanz der Böden hinsichtlich ihrer Umsatzdynamik zu kategorisieren.

Tabelle 1: Parameter einer parallelen Funktion erster Ordnung (Gleichung 1) nach Anpassung an kumulierte Respirationswerte. Dargestellt sind die Ap/Ah Horizonte zweier Ackerböden (Parabraunerde aus Löß; kalkhaltiges Niedermoor) und eines Grünlandbodens

|                | $C_{\text{torg}}$   | $C_1$<br>$C_2$      | $k_1$<br>$k_2$  | $C_1 \cdot k_1$<br>$C_2 \cdot k_2$  | $t_{0,5}$ | $\frac{C}{C_{\text{torg}}}$ | $\frac{C \cdot k}{C_{\text{torg}}}$ | $r^2$  |
|----------------|---------------------|---------------------|-----------------|-------------------------------------|-----------|-----------------------------|-------------------------------------|--------|
|                | mg kg <sup>-1</sup> | mg kg <sup>-1</sup> | d <sup>-1</sup> | mg kg <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> | d         | %                           | % d <sup>-1</sup>                   |        |
| Pararendzina   | 11030               | 137                 | 0,3668          | 50,3                                | 1,9       | 1,2                         | 0,46                                | 0,9998 |
| [Acker, Ap]    |                     | 308                 | 0,0300          | 9,2                                 | 23,0      | 2,8                         | 0,08                                |        |
| Niedermoor     | 328000              | 696                 | 0,6119          | 425,9                               | 1,1       | 0,2                         | 0,13                                | 0,9999 |
| [Acker, Ap]    |                     | 13364               | 0,0128          | 171,1                               | 54,2      | 4,1                         | 0,05                                |        |
| Kolluvium      | 53300               | 1740                | 0,3661          | 638,0                               | 1,9       | 3,3                         | 1,2                                 | 0,9994 |
| [Grünland, Ah] |                     | 3050                | 0,03092         | 94,3                                | 22,4      | 5,7                         | 0,18                                |        |

Als bei einer systematischen Untersuchung von 6 Grünlandböden die mit Hilfe des Brutversuchs ermittelte "aktive Fraktion" oder "active soil" (=  $C_1 + C_2$ ) den Ergebnissen eines Flotationsversuchs gegenübergestellt wurden, fiel die in Abbildung 2 illustrierte Abhängigkeit ins Auge.

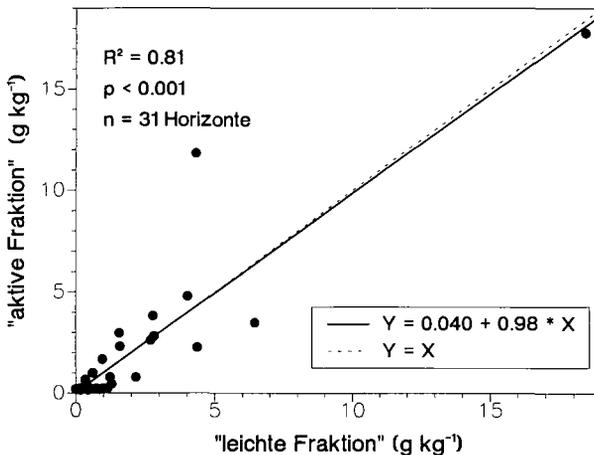


Abbildung 2: Vergleich der rechnerisch ermittelten "active soil" ( $C_1 + C_2$ ; siehe Gleichung 1) mit der "leichten" organischen Substanz, ermittelt durch Flotation auf einer Salzlösung mit 1,7 g cm<sup>-3</sup>.

Für die untersuchten Grünlandböden (Anmoorgley, Hanggleye, Braunerden, Kolluvien) ergibt sich bei einem Bestimmtheitsmaß von 0.81 ein hochsignifikanter Zusammenhang zwischen physikalischem und rechnerischem Fraktionierungs-verfahren. Sollte sich dieser Zusammenhang auch für andere Böden und Vegetationstypen bestätigen, wäre eine Möglichkeit gefunden, die sogenannte "active soil" von Umsatzmodellen wie CENTURY (Parton *et al.* 1987) oder CANDY (Franko 1995) nicht nur funktionell, sondern auch physikalisch zu erfassen.

## Literatur

- CAMBARDELLA, C.A. and E. T. ELLIOTT (1992): Particulate organic matter changes across a grassland cultivation sequence. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:777-783.
- FRANKO, U. (1995): Berechnung der Kohlenstoffakkumulation in Abhängigkeit von Klima, Textur und Fruchtfolge. *Mitt. Dtsch. Bodenkdl. Ges.* 76:763-766.
- FRIEDEL, J. (1994): Anleitung für das Bodenchemische Praktikum, Institut für Bodenkunde und Standortlehre, Abt. Bodenchemie. Universität Hohenheim.
- GREGORICH, E. and B. ELLERT (1993): Light fraction and macroorganic matter in soils. In: *Soil sampling and methods of analysis*. M. R. Carter (Ed.). Can. Soc. Soil Sci. Lewis Publishers, pp 397 - 407.
- JENKINSON, D. and J. RAYNER (1977): The turnover of soil organic matter in some of the Rothamstead classical experiments. *Soil Science* 123:298-305.
- KIRCHMANN, H. and R. BERGQVIST (1989): Carbon and nitrogen mineralization of white clover plants (*Trifolium repens*) of different age during aerobic incubation with soil. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkdl.* 152:283-288.
- KÖGEL-KNABNER, I. und G. GUGGENBERGER (1995): Bodenökologie und organische Substanz. *Mitt. Dtsch. Bodenkdl. Ges.* 76:843-846.
- KÖGEL-KNABNER, I. und L. BEYER (1995): Bodenökologie und organische Substanz. *Mitt. Dtsch. Bodenkdl. Ges.* 78II:57-62.
- PARTON, W., SCHIMEL, D.S., COLE, C.V., und D.S. OJIMA (1987): Analysis of factors controlling soil organic matter levels in Great Plains Grasslands. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 1173-1179.
- PARTON, W.J., STEWART, J., and C. COLE (1988): Dynamics of C, N, P and S in grassland soils: A model. *Biogeochemistry* 5:109-131.
- STRICKLAND, T. and P. SOLLINS (1987): Improved method for separating light- and heavy-fraction organic material from soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 1390-1393.

## Transfer von Schwermetallen aus dem Boden in Pflanzen - Beschreibung mit den Freundlich- und Langmuir-Modellen

von

KRAUB,M.; KOBZA,J.; WILCKE,W.

Zum Schwermetalltransfer Boden-Pflanze liegen eine Vielzahl von Untersuchungen vor. Der einfachste Ansatz zur Beschreibung des Transfers ist die Ermittlung einer Regressionsgleichung zwischen Boden- und Pflanzenkonzentration (Transferfunktion). Häufig werden lineare Gleichungen verwendet (z.B. Hornburg, 1991; Davies, 1992; Heymann & Wiechmann, 1996). Die Wahl des Regressionsmodells (linear/nichtlinear, mit/ohne Datentransformation) erfolgt in den meisten Fällen empirisch nach der besten Anpassung. Viele Prozesse, die den Übergang von Metallen aus dem Boden in die Pflanze und die Translokation in der Pflanze bestimmen, wie z.B. die Ad-/Desorption von der Bodenfestphase (Gerth, 1985) und die Wurzelaufnahme (Nissen, 1996) können durch Sättigungsfunktionen beschrieben werden. Hinzu kommt, daß Pflanzenzellen in der Regel einen im Vergleich mit den weiten Konzentrationsbereichen in der Bodenlösung engen Konzentrationsbereich durch gesteuerte Aufnahme oder Ausschluß aufrecht erhalten müssen (Marschner, 1995). Auch dies führt zu einer verstärkten Aufnahme bei niedrigen Metallkonzentrationen in der Bodenlösung und einer geringeren Aufnahme bei höheren Konzentrationen. Es liegt also nahe, den Zusammenhang zwischen Metallkonzentrationen im Boden und in der Pflanze mit Hilfe von Sättigungsfunktionen zu beschreiben.

Ziel dieser Untersuchung ist es, zu prüfen, ob sich Transferfunktionen Boden-Weizen (*Triticum aestivum* L.) im Freiland und Gefäßversuch durch Freundlich- und Langmuir-Beziehungen, die zur Beschreibung von Adsorptionsprozessen häufig verwendet werden, darstellen lassen und welche Möglichkeiten der Interpretation dieser Ansatz eröffnet.

## 2 Material und Methoden

In der Zentral- und Nordslowakei wurden die Ap-Horizonte von 34 Standorten beprobt (Mischprobe von 5 Einstichen auf einer Fläche von 100 m<sup>2</sup>), auf denen im Jahr 1996 Winterweizen angebaut wurde. Von zehn ausgewählten Standorten wurden zusätzlich jeweils 25 kg für einen Gefäßversuch entnommen. Dieser wurde von Juni bis Oktober 1996 mit Sommerweizen der Sorte „Eda“ im Gewächshaus durchgeführt. Die Bodenproben wurden mit Standardmethoden charakterisiert, die Gesamtkonzentrationen von Cd, Cu, Pb und Zn im HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>-Aufschluß bestimmt. Der „pflanzenverfügbare“ Schwermetallanteil wurde mit 1 M NH<sub>4</sub>OAc, pH 6,0, 24 h geschüttelt, extrahiert. Die Weizenpflanzen wurden zur Gelbreife geerntet und jeweils die Körner und das oberste Blatt mit konz. HNO<sub>3</sub> in der Druckapparatur aufgeschlossen. Die Messung der Schwermetalle erfolgte am Graphitrohr- oder Flammen-AAS. Wesentliche Eigenschaften und die Schwermetallgesamtkonzentrationen der Böden sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

\* Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

\*\* Soil Fertility Research Institute, Mladeznicka 36, SK-97405 Banska Bystrica, Slowakei.

Tab. 1: Eigenschaften und Schwermetallkonzentrationen (Spannweiten) der verwendeten Böden.

| pH (KCl)  | KAK <sub>eff</sub>                 | C <sub>org</sub>   | Fe <sub>0</sub> +Fe <sub>a</sub> | Cd <sub>gesamt</sub> | Cu <sub>gesamt</sub> | Pb <sub>gesamt</sub> | Zn <sub>gesamt</sub> |
|-----------|------------------------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|           | mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> | g kg <sup>-1</sup> |                                  |                      | mg kg <sup>-1</sup>  |                      |                      |
| 4,52-7,91 | 69-379                             | 10,7-100,0         | 5,9-15,7                         | 0,07-7,5             | 9,3-220              | 14-716               | 34-796               |

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Die Freundlich- und Langmuir-Funktionen liefern in den meisten Fällen eine gute Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Schwermetallkonzentrationen im NH<sub>4</sub>OAc-Extrakt und im Weizen. Mit der Langmuir-Funktion wird bereits im untersuchten Konzentrationsbereich ein Maximalwert der Cu-, Pb- und Zn-Konzentration im Korn berechnet. Da jedoch in Weizen bis zu zehnfach höhere Konzentrationen auftreten können als in den hier beprobten Pflanzen (Kabata-Pendias & Pendias, 1992), ist diese Sättigungskonzentration zu niedrig. Das Freundlich-Modell erscheint daher zur Beschreibung der Schwermetalltransfers Boden-Pflanze geeigneter als das Langmuir-Modell.

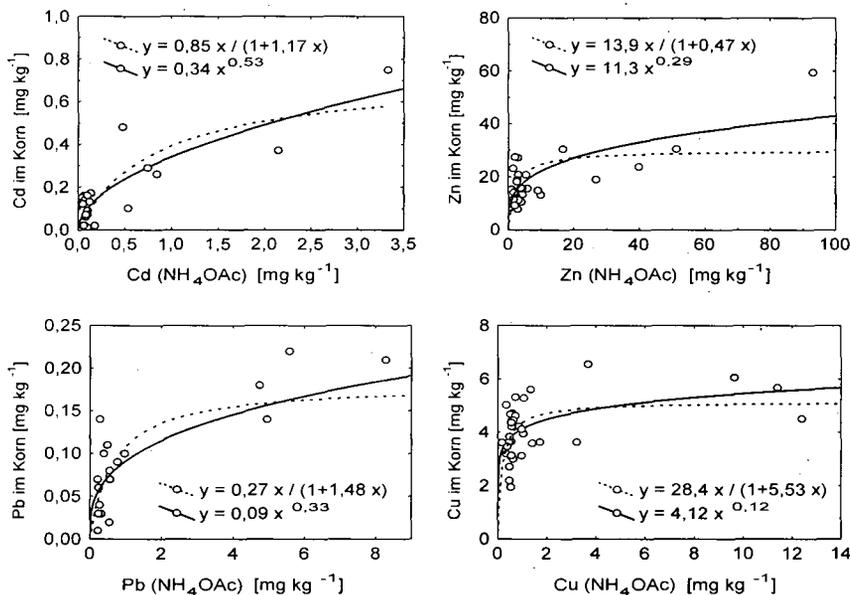


Abb. 1: Beziehungen zwischen den Konzentrationen von Cd, Cu, Pb und Zn im NH<sub>4</sub>OAc-Extrakt und im Korn für die Freilandpflanzen mit Anpassung nach Langmuir (gestrichelt) bzw. Freundlich (durchgezogen).

Die Anwendung der Freundlich-Gleichung  $c_p = b \cdot c_B^a$  (mit  $c_B$  = Konzentration im Boden;  $c_p$  = Konzentration in der Pflanze; a, b = Konstanten) bietet weitere Vorteile. Durch log-Transformation kann sie einfach linearisiert werden. Das Modell ist damit für die Anwendung der linearen Regression geeignet, zudem liegt dann in der Regel eine bessere Normalverteilung der Datensätze vor. Die lineare Regression mit log-transformierten Daten zeigt in den meisten Fällen signifikante Bezie-

hungen zwischen den Konzentrationen im Boden und in Weizenkorn bzw. Weizenblatt. Der Boden-Pflanze-Transfer in die Blätter wird allerdings durch atmogene Kontamination (Pb) oder auch Remobilisierung mit der Blattalterung überprägt (Cu, Zn; Karlen & Whitney, 1980), daher sind die Zusammenhänge zwischen Boden- und Blattkonzentrationen weniger eng als zwischen Boden- und Kornkonzentrationen.

Die Konzentrationen im Weizenkorn nehmen bezogen auf die gleiche Bodenkonzentration in der Reihenfolge  $Zn > Cu > Cd > Pb$  ab (Abb. 2). Diese Akkumulationsfähigkeit für Metalle in einem bestimmten Pflanzenteil wird durch den Koeffizienten  $b$  beschrieben (Tab. 2). Besonders für Cu ist bei niedrigen Bodenkonzentrationen ein steiler Anstieg zu erkennen, bei höheren Bodenkonzentrationen steigt die Funktion nur noch gering an. Die Krümmung nimmt mit kleinerem Exponenten  $a$  zu und deutet darauf hin, daß die Konzentration in der Pflanze durch aktive Prozesse unabhängig von der Bodenkonzentration im physiologisch günstigen Bereich gehalten werden kann. Unter diesen Umständen ist die Vorhersage von Pflanzenkonzentrationen aus Bodenkonzentrationen nur ungenau möglich. Für  $a$  nahe bei 1 nähert sich die Transferfunktion dagegen einer linearen Verteilungsfunktion an, die Metallkonzentration kann durch die Pflanze weniger aktiv beeinflusst werden und zeigt eine engere Beziehung zur Bodenkonzentration.

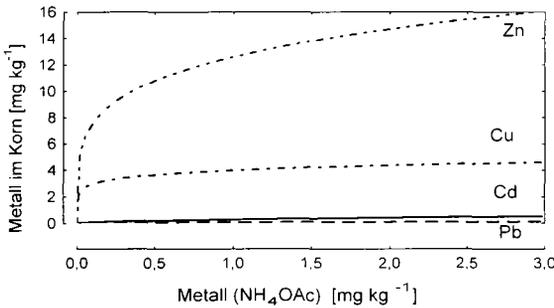


Abb. 2:  
Transferfunktionen  $c_p = b \cdot c_B^a$   
für Cd, Cu, Pb und Zn im Korn  
der Freilandpflanzen, schematische Darstellung.

Tab. 2: Parameter des Freundlich-Modells  $c_p = b \cdot c_B^a$  für die Beziehung zwischen den Metallkonzentrationen im  $NH_4OAc$ -Extrakt und im Weizen ( $n$  = Probenzahl).

|             | Korn |       |    | Blatt |       |    |
|-------------|------|-------|----|-------|-------|----|
|             | a    | b     | n  | a     | b     | n  |
| Cd Freiland | 0,57 | 0,27  | 29 | 0,69  | 0,36  | 34 |
| Cd Gefäß    | 0,52 | 0,68  | 10 | 0,59  | 1,12  | 10 |
| Cu Freiland | 0,13 | 3,98  | 34 | -0,24 | 19,50 | 34 |
| Cu Gefäß    | 0,22 | 7,76  | 10 | 0,18  | 17,37 | 10 |
| Pb Freiland | 0,40 | 0,08  | 19 | 0,06  | 1,17  | 34 |
| Pb Gefäß    | 0,49 | 0,07  | 4  | 0,26  | 0,40  | 10 |
| Zn Freiland | 0,23 | 12,59 | 32 | 0,34  | 7,41  | 32 |
| Zn Gefäß    | 0,30 | 31,62 | 9  | 0,63  | 10,23 | 9  |

Vergleicht man jeweils die Transferfunktionen Boden-Korn im Freiland und im Gefäßversuch, so sind die Exponenten  $a$  für Cd, Cu, Pb und Zn ungefähr gleich groß (Tab. 2), während sich die

Koeffizienten  $b$ , außer für Pb, deutlich unterscheiden. Das deutet darauf hin, daß höhere Konzentrationen in den Pflanzen des Gefäßversuchs durch eine höhere Aufnahme, ausgedrückt durch ein größeres  $b$  in der Transferfunktion, hervorgerufen werden. Die höhere Aufnahme könnte auf die gleichmäßige Wasserversorgung und die höheren Temperaturen und die damit höhere Transpiration der Pflanzen im Gewächshaus zurückzuführen sein (Logan & Chaney, 1983). Auch eine unterschiedliche Schwermetallaufnahme des Winterweizens im Freiland und des Sommerweizens im Gefäßversuch ist möglich.

Für die Transferfunktionen Boden-Blatt weist der Exponent  $a$  beim Vergleich von Freiland und Gefäßversuch für Cu, Pb und Zn deutliche Unterschiede auf (Tab. 2). Für Cu und Zn ist als Ursache eine stärkere Remobilisierung aus dem Blatt im Freiland zu vermuten, möglich ist auch eine Auswaschung. Beides überprägt die Transferfunktionen, so daß sich für Cu sogar eine negative Korrelation ergibt (negatives Vorzeichen von  $a$ ). Die Transferfunktion für Pb zeigt im Freiland einen flacheren Verlauf (kleineres  $a$ ), die Beziehung zwischen Boden- und Blattkonzentrationen ist wenig eng. Dies deutet darauf hin, daß einige Blätter auf Standorten mit niedriger Bodenkonzentration durch atmosphärische Deposition überproportional hohe Konzentrationen aufweisen.

#### 4    **Schlußfolgerungen**

Das Freundlich-Modell  $c_p = b \cdot c_B^a$  ist geeignet, den Transfer von Cd, Cu, Pb und Zn aus dem Boden in Weizenblatt und Weizenkorn im Freiland und Gefäßversuch zu beschreiben. Der Vergleich der Parameter der Transferfunktionen läßt Rückschlüsse darauf zu, wie es zu unterschiedlichen Schwermetallkonzentrationen in den Pflanzen des Freilands und des Gefäßversuchs kommt. Ein größerer Koeffizient  $b$  zeigt als Ursache eine insgesamt stärkere Aufnahme des Schwermetalls an. Unterschiede des Exponenten  $a$  zwischen Freiland und Gefäßversuch deuten dagegen auf weitere Prozesse hin, die die Schwermetallkonzentration beeinflussen, wie atmogene Kontamination der Blätter oder eine Auswaschung bzw. Remobilisierung aus diesen.

#### **Dank**

Wir danken dem Bayerischen Umweltministerium für die fachliche Beratung und der Bayerischen Staatskanzlei für die finanzielle Förderung.

#### **Literatur**

- Davies, B.E. (1992): Inter-Relationship between soil properties and the uptake of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc from Contaminated Soil by Radish (*Raphanus sativus* L.). Water, Air, Soil Pollut. 63, 331-342.
- Gerth, J. (1985): Untersuchungen zur Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium durch Bodentonfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedene Bodenkomponenten. Dissertation Univ. Kiel, 267 S.
- Heymann, H. & H. Wiechmann (1996): Cadmiumverfügbarkeit für Gemüsepflanzen in Kleingartenböden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 159, 459-465.
- Hornburg, V. (1991): Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden. Bonner Bodenkundl. Abh. 2, 228 S.
- Kabata-Pendias, A. & H. Pendias (1992): Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, 365 S.
- Karlen, D.L. & D.A. Whitney (1980): Dry Matter Accumulation, Mineral Concentrations, and Nutrient Distribution in Winter Wheat. Agronomy Journal 72, 281-288.
- Logan T.J. & R.L. Chaney (1983): Utilization of Municipal Wastewater and Sludge on Land - Metals. In: Page, A.L., T.L. Gleason, J.E. Smith, I.K. Iskandar & L.E. Sommers: Utilization of Municipal Wastewater and Sludge on Land. University of California, Riverside, 235-328.
- Marschner, H. (1995): Mineral Nutrition of Higher Plants. 2. Aufl., Academic Press, London, 889 S.
- Nissen, P. (1996): Uptake Mechanisms. In: Waisel, Y., A. Eshel & U. Kafkafi: Plant Roots, The Hidden Half. 2. Auflage. Marcel Dekker, New York, 511-527.

## Kleinräumige Verteilung von Aluminium und Schwermetallen in Böden costaricanischer Kaffeeplantagen

von

KRETZSCHMAR,S.; BUNDT,M.; SABORIO,G.; WILCKE,W.

### Einleitung

Während sich viele Arbeiten mit dem Schwermetallstatus von Böden der gemäßigten Breiten beschäftigen (z.B. Shuman und Hargrove, 1985; Hornburg und Brümmer, 1993; Chlopecka et al., 1996) gibt es nur wenige zum Schwermetallstatus von Böden der feuchten Tropen. Diese Arbeiten konzentrieren sich in der Regel auf die Untersuchung von Mikronährelementen wie Cu, Mn und Zn (Faßbender und Roldan, 1973; Flores et al., 1979). Wir haben in der uns zugänglichen Literatur keine Veröffentlichung zu Schwermetallen, die für die Pflanzenernährung nicht notwendig sind, wie Cd oder Pb gefunden. Intensiv landwirtschaftlich genutzte tropische Böden der feuchten Tropen, wie die costaricanischen Kaffeeplantagen, erhalten jedoch hohe Schwermetalleinträge über Agrochemikalien (Cu-haltige Fungizide, Düngemittel, Carvajal, 1984; Granados und Bornemisza, 1991) und wahrscheinlich auch aus der Atmosphäre.

In Böden der gemäßigten Breiten führen Einträge zu einer Erhöhung der Schwermetallkonzentrationen im äußeren Bereich von Bodenaggregaten, der Aggregatschale. Im Gegensatz dazu sind überwiegend geogene Metalle wie z.B. Al in der Aggregatschale aufgrund der dort intensiveren Verwitterung gegenüber dem Aggregatkern abgereichert. Bevorzugte Sorption der Metalleinträge und bevorzugte Verwitterung führen zu einer Erhöhung leicht bioverfügbarer Metallanteile in der Aggregatschale (Wilcke und Kaupenjohann, 1994; 1997).

Das Ziel dieser Untersuchung war es, die Verteilung von Al und Schwermetallen in Aggregaten von Böden der feuchten Tropen aufzuklären, in denen Desilifikation, also die Abfuhr von Si und die Anreicherung von Al- und Fe-Oxiden, der dominante Verwitterungsprozeß ist.

### Material und Methoden

Wir haben in den Kaffeeanbaugebieten Costa Ricas (Valle Central, Turrialba, Valle del General, Guanacaste) 18 Böden (16 unter Kaffee und 2 unter Naturwald), darunter 2 Mollisols, 2 Alfisols, 6 Andisols und 8 Oxisols beprobt. Von jeweils 5 Punkten auf einer Flächen von ca. 10 x 10 m wurden aus dem A-Horizont (bis maximal 20 cm Tiefe) mit einem Spachtel Gesamtboden- und Aggregatproben entnommen und zu einer Mischprobe vereinigt.

Aggregate (ca. 2-20 mm im Durchmesser) wurden von Hand aus der feldfrischen Probe ausgelesen und in Aggregatschale und -kern fraktioniert. Dazu wurde die Methode von Kayser et al. (1994) für einfache Feldbedingungen modifiziert (Bundt et al., 1997). Die Anteile der Aggregatschalenfraktionen am Gesamttaggregat betragen zwischen 3 und 39 Massen%.

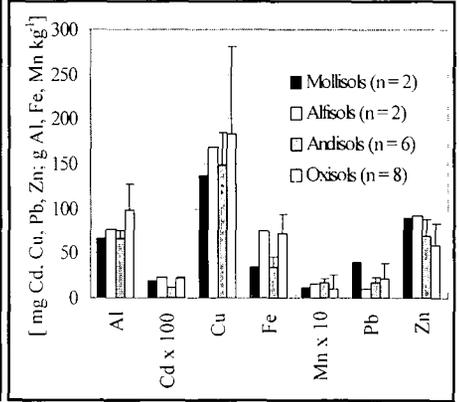
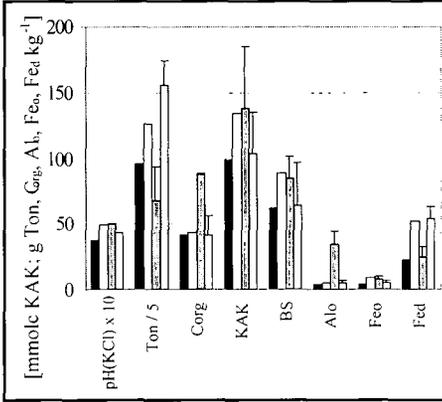
Die Metalle wurden im Gesamtboden und in beiden Aggregatfraktionen mit der siebenteiligen Sequenz von Zeien und Brümmner (1989, 1.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 2.  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , 3.  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 4. EDTA, 5. Oxalat, 6. Ascorbinsäure/Oxalat, 7.  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ ) extrahiert. Alle Proben wurden mit Standardmethoden charakterisiert.

## Ergebnisse und Diskussion

Das untersuchte Probenkollektiv ist von Andisols und Oxisols dominiert. Andisols zeichnen sich durch hohe  $\text{C}_{\text{org}}$ - und hohe  $\text{Al}_0$ -Konzentrationen aus, Oxisols haben hohe Tongehalte und, auf den Tongehalt bezogen, eine niedrige KAK (Abb. 1). Die pH-Werte aller Böden liegen mit einer Ausnahme (stark gekalkt) im Al-Pufferbereich ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  4-5). Wir glauben, daß unser Probenkollektiv repräsentativ für das Untersuchungsgebiet ist.

Die im Vergleich mit Böden der gemäßigten Breiten höheren Al- und Fe-Konzentrationen sind eine Folge der Desilifizierung (Abb. 2). Die Cd-Konzentrationen sind in allen Bodentypen niedrig. Die Pb- und Zn-Konzentrationen sind mit Hintergrundkonzentrationen in Böden der gemäßigten Breiten vergleichbar (Wilcke und Döhler, 1995) und variieren wenig zwischen den Bodentypen. Die Mn-Konzentrationen schwanken besonders in den untersuchten Oxisols stark. Das auffälligste Ergebnis sind jedoch die hohen Cu-Konzentrationen. In 16 der 18 untersuchten Böden liegen sie über  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Da sich die Cu-Konzentrationen in Böden unter Kaffee von denjenigen in unmittelbar angrenzenden Böden unter Naturwald wenig unterscheiden ( $179 \text{ mg Cu kg}^{-1}$  unter Kaffee,  $163$  unter Wald, bzw.  $118$  und  $104$ ), nehmen wir an, daß die hohen Cu-Konzentrationen zum größten Teil geogenen Ursprungs sind.

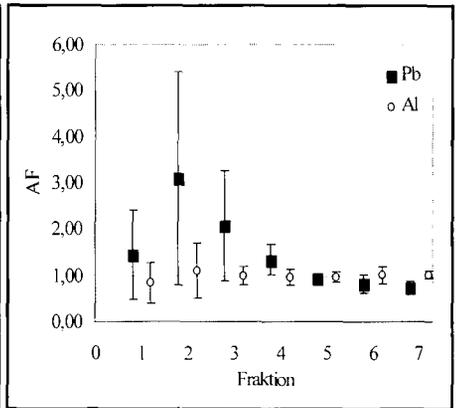
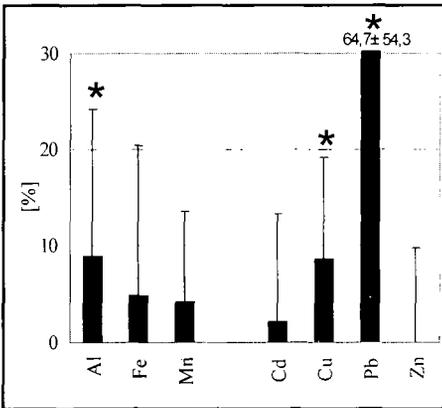
Während in den Böden der gemäßigten Breiten überwiegend geogene Metalle wie Al und Fe durch die bevorzugte Verwitterung der Aggregatoberflächen in den Aggregatschalen niedriger konzentriert sind als in den Aggregatkernen, finden wir in den costaricanischen Böden eine Anreicherung von Al und Fe in den Aggregatschalen gegenüber den Aggregatkernen, die wir auf die bevorzugte Desilifizierung der Aggregatoberflächen zurückführen (Abb. 3). Kupfer und Fe sind in der Aggregatschale gegenüber dem Aggregatkern ähnlich stark angereichert wie Al; Mn und Cd weniger stark; die Zn-Konzentrationen unterscheiden sich im Mittel nicht zwischen Aggregatkern und -schale. Die fehlende oder geringer ausgeprägte Anreicherung von Mn, Cd und Zn in der Aggregatschale im Vergleich mit Al und Fe könnte mit der hohen Mobilität dieser Elemente und einer damit verbundenen verstärkten Auswaschung zusammenhängen (Herms und Brümmner, 1984). Die besonders deutliche, signifikante Pb-Anreicherung in der Aggregatschale weist auf anthropogene Einträge, wahrscheinlich aus der Atmosphäre, hin.



**Abb. 1:** Mittlere Eigenschaften der untersuch-Bodentypen (Fehlerbalken = Standardabweichung - in allen Abb.)

**Abb. 2:** Mittlere Al- und Schwermetallkonzentrationen der untersuchten Bodentypen.

Aus den Anreicherungs-faktoren (AF = Anteil einer Fraktion an der Gesamtkonzentration Schale/Kern) wird ersichtlich, daß das vermutlich atmogene Pb in der Aggregatschale weniger fest gebunden ist als im Aggregatkern (AF der Fraktionen 1-4 > 1, 5-7 < 1), während das überwiegend geogene Al in der Aggregatschale genauso fest oder sogar fester gebunden ist als im Aggregatkern (Abb. 4).



**Abb. 3:** Mittlere Anreicherung der Al- und Schwermetallkonzentrationen in der Aggregatschale (bezogen auf die Konzentration des Aggregatkerns, \* = Unterschied signifikant,  $p < 0,5$ ,  $n = 18$ ).

**Abb. 4:** Mittlere Anreicherungs-faktoren (AF) von Pb und Al ( $n = 18$ ).

## Schlußfolgerungen

Anders als in Böden der gemäßigten Breiten sind in den untersuchten Böden Costa Ricas aufgrund der bevorzugten Desilifizierung von Aggregatoberflächen geogene Metalle in der Aggregatschale gegenüber dem Aggregatkern angereichert und zwar in genauso festen oder festeren Bindungsformen. Anthropogen eingetragene Metalle sind dagegen bevorzugt in weniger festen Bindungsformen in der Aggregatschale gegenüber dem Aggregatkern angereichert.

## Dank

Wir bedanken uns bei der DFG, die diese Untersuchungen gefördert hat (Az. Ze 154/28-1), bei den Herren Prof. H.-W. Faßbender, H. Goldbach und M. Kaupenjohann, sowie bei unseren costaricanischen Partnern Dr. L. Alpizar, G. Ramirez, J. Bautista, C. Chacón und G. Quesada.

## Literatur

- Bundt, M., S. Kretzschmar, W. Zech und W. Wilcke (1997): Seasonal redistribution of Manganese in soil aggregates of a Costa Rican coffee field. *Soil Sci.* 162, in Druck.
- Carvajal, J.F. (1984): Cafeto - cultivo y fertilización. Instituto Internacional de la Potasa, Bern, Switzerland, 254 S.
- Chlopecka, A., R.J. Bacon, M.J. Wilson und J. Kay (1996): Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest Poland. *J. Environ. Qual.* 25, 69-79.
- Faßbender, H.W. und J.A. Roldan. (1973): Formas y equilibrios del manganeso en suelos de América Central. *Turrialba* 23, 30-36.
- Flores R.A., E. Bornemisza und A. Alvarado (1979): Influencia de las propiedades de suelos del Pacífico Sur sobre su contenido de cationes menores. II. Cobre y Zinc extraíbles, *Turrialba* 29, 97-110.
- Granados, L. und E. Bornemisza (1991): Cambios en los contenidos de los fracciones de cobre en un Udent en respuesta a la aplicación del elemento. *Agron. Costarr.* 15, 45-49.
- Herms, U. und G.W. Brümmer (1984): Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 147, 400-424.
- Hornburg, V. und G.W. Brümmer (1993): Verhalten von Schwermetallen in Böden. 1. Untersuchungen zur Schwermetallmobilität. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 156, 467-477.
- Kayser, A. T., W. Wilcke, M. Kaupenjohann und J. D. Joslin (1994): Small-scale heterogeneity of soil chemical properties. I A rapid technique for aggregate fractionation. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 157, 453-458.
- Shuman, L.M. und W.L. Hargrove (1985): Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 260-264.
- Wilcke, W. und H. Döhler (1995): Schwermetalle in der Landwirtschaft - Quellen, Flüsse, Verbleib. KTBL-Arbeitspapier 217, Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, Darmstadt, 98 S.
- Wilcke, W. und M. Kaupenjohann (1994): Small-scale heterogeneity of soil chemical properties. II Fractions of Al and heavy metals. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 157, 459-465.
- Wilcke, W. und M. Kaupenjohann (1997): Differences in concentrations and fractions of aluminum and heavy metals between aggregate interior and exterior. *Soil Sci.* 162, 323-332.
- Zeien, H. und G. Brümmer (1989): Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 59/I, 505-510.

## Eine multi-residue-Methode für die Analyse von Bioziden in Oxisols

von

LAABS,V., AMELUNG,W.; ZECH,W.

### Einleitung

Der Einsatz von Bioziden in tropischen Gebieten hat in den letzten Jahren stark zugenommen (Akobundu, 1987). Die auch in diesen Ländern aufkommende Besorgnis aufgrund der Umweltbelastung durch Pflanzenschutzmittel verlangt nach geeigneten analytischen Verfahren, die in den Umweltpollen dieser Regionen eine zuverlässige und effiziente Bestimmung der Biozidgehalte ermöglichen. Die Oxisols bedecken ca. 8,7 % der gesamten Landoberfläche der Erde und weisen eine besonders große Verbreitung in Südamerika und Afrika auf.

Obwohl die Oxisols spezielle Ad- und Desorptionseigenschaften für Biozide aufweisen (Barriuso und Calvet, 1992) und die Extraktionseffizienz eines Lösemittels nicht nur von der Pestizidstruktur, sondern auch von dem Bodentyp abhängt (Smith und Milward, 1983), existiert bisher keine analytische Methode, die für die Extraktion von Bioziden aus Oxisols optimiert wurde.

Das Ziel dieser Arbeit war es, eine *multi-residue*-Methode für gaschromatographisch meßbare Pestizide zu entwickeln, die in den ausgedehnten Soja- und Maiskulturen der brasilianischen Cerrados eingesetzt werden. Bei diesen Bioziden handelt es sich um Alachlor, Atrazin, Carbofuran, Chlorpyrifos, Cyanazin,  $\lambda$ -Cyhalothrin, Endosulfan  $\alpha$ , Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl, Metolachlor, Metribuzin, Monocrotofos, Simazin, Triallate und Trifluralin.

### Material und Methoden

Als Standardboden für die Extraktionsversuche wurde der Oberboden (0-10 cm) eines *very fine, isohyperthermic Anionic Acrustox* (Soil Survey Staff, 1996) mit den folgenden Eigenschaften verwendet: 2,33 % organisch C, 0,14 % N,  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) = 4,6$ ; 23 % Sand, 7 % Schluff, 70 % Ton. Dieser Boden ist typisch für die Region der brasilianischen Cerrados, in der der Oxisol mit ca. 50 % Flächenanteil die dominierende Bodeneinheit ist.

Besonderes Augenmerk ist in dieser Arbeit auf die Wahl des Extraktionsmittels und die Eignung desselben für die Extraktion „gealterter“ Biozidrückstände gelegt worden. Dazu wurde der kontaminierte Testboden vor der Extraktion inkubiert, um eine „Alterung“ der Biozide im Boden zu erreichen. Ausgehend von in der Literatur für Böden der gemäßigten Breiten bewährten Extraktionsmitteln, wurden 16 verschiedene Lösungsmittel bzw. -gemische und drei Zusatzstoffe (Salze, Tenside) auf ihre Extraktionseffizienz getestet. Die Kontamination und Inkubation des Versuchsboden erfolgte modifiziert nach Lopez-Avila et al. (1995): jeweils 25 g Boden wurden mit

---

\* Institut für Bodenkunde und Bodengeographie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

je 10 µg der Biozidstandards (in Aceton) versetzt und bei einem Wassergehalt von 25 % für 5 - 43 Tage bei 4 °C im Dunklen gelagert.

Zur Extraktion wurden 25 g Boden mit 50 ml Lösungsmittel (Wasser, Methanol, Ethylacetat, Aceton, Hexan in verschiedenen Mischungsverhältnissen) 3 h Überkopf-geschüttelt. Bei wasserhaltigen Extraktionsmitteln wurde ein Volumenanteil von 20 % Wasser eingesetzt (Huang und Pignatello, 1990), ansonsten wurden die organischen Lösungsmittel in paritätischen Anteilen gemischt (Ausnahme: Aceton/Hexan 7:3 v/v). Der Effekt von Zusatzstoffen (KCl, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - je 0,2 N im Wasseranteil, Seifenlösung mit 5-15 % ionische Tensiden - 200 µl) wurde anhand des Aceton/Wasser-Gemisches getestet.

Die Extraktionsprozedur wurde durch verlängertes Schütteln (4h), zusätzliches Stehen bei 60°C (1h) und eine 30 minütige Ultraschallbehandlung variiert. Der Bodenextrakt wurde anschließend an einem Evaporationsverdampfer eingeeengt. Bei wasserreichen Extrakten, sowie Aceton- oder Methanol-Gemischen, erreichte man durch eine flüssig/flüssig-Extraktion mit 3 × 25 ml Dichlormethan die Eliminierung des Wassers aus dem organischen Lösungsmittel.

Die Extraktreinigung erfolgte über eine Aluminiumoxid/Florisil-Säule (6%/10% deaktiviert, Balinova und Balinov, 1991). Als Elutionsmittel wurden Hexan/Diethylether 1: 1 und 1:2 hinsichtlich ihrer Elutionseffizienz und Störstoffcoelution getestet.

Die Messung erfolgte an einem HP 6890 GC/MS mit einer 30 m HP-5 MS (*fused silica*) Kapillarsäule. Weitere Einzelheiten zu den Meßbedingungen können bei Laabs (1997) nachgelesen werden. Die Quantifizierung der Biozide erfolgte im *selected-ion-monitoring* Modus (Messung von 3 Ionen pro Wirkstoff) mit einer routinemäßigen Bestimmungsgrenze von 1-10 µg/kg (je nach Wirkstoff) bei 25 g Einwaage.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Extraktionsmittel wurden in 3 Serien getestet. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde innerhalb einer Parallelsenserie durch die gleiche Inkubationszeit (Alterung, Abbau), zwischen den Serien durch die Wiederholung einer Variante (relative Auswertung zueinander), sichergestellt. Die Wirkstoffe Carbofuran, Monocrofos, Fluazifop-butyl und Haloxypop-methyl wurden in Tabelle 1 nicht berücksichtigt, da sie durch ihre relativ gute Abbaubarkeit in allen Extraktionsvarianten Wiederfindungen kleiner als 46 % aufwiesen.

In der ersten Serie wurden hauptsächlich in der Literatur bewährte Extraktionsmittel und Zusatzstoffe eingesetzt. Die Varianten Ethylacetat/Wasser (4:1 v/v), Aceton/Wasser (4:1) + Tenside und Aceton/Hexan (1:1) vermochten dabei mit über 70 % Wiederfindung die Biozide am effizientesten zu extrahieren (Tabelle 1). Während Aceton/Hexan und auch Aceton/Wasser + Tenside die unpolareren Pestizide (Chlorpyrifos, Endosulfan  $\alpha$ ,  $\lambda$ -Cyhalothrin, Trifluralin) am besten extrahierten, zeigte die Ethylacetat/Wasser-Variante die höchsten Wiederfindungen der Triazine (Atrazin, Simazin, Metribuzin und Cyanazin).

In der zweiten Serie wurde die Aceton/Hexan-Variante wiederholt und Kombinationen aus den bisher geeigneten Extraktionsmitteln gebildet. Die Aceton/Ethylacetat/Wasser-Variante führte nun zu den signifikant höchsten Wiederfindungen für jeden Einzelstoff bis auf Metribuzin (Tabelle 1). Unter Vernachlässigung dieses Stoffes erreicht diese Variante eine durchschnittliche Wiederfindung von über 80 % für die untersuchten Biozide.

Durch die dritte Extraktionsserie wurde der Einfluß des Zusatzes von Tensiden auf die Extraktionseffizienz von Aceton/Ethylacetat/Wasser untersucht, sowie eine letzte Kombination aus Ethylacetat/Hexan/Wasser getestet. Im Gegensatz zum Aceton/Wasser-Gemisch zeigt sich bei dem 3-Komponenten-Lösungsmittel kein positiver Effekt der Tensidbeigabe auf die Wiederfindung der Biozide.

**Tabelle 1:** Wiederfindung der Biozide bei der Extraktion eines Oxisols mittels verschiedener Extraktionsmittel  
(in % der Kontaminationsmenge: 10 µg/25g, n=2)

| Variante  | Trifluralin | Simazin     | Atrazin     | Triallate   | Metri-<br>buzin | Alachlor    | Metola-<br>chlor | Chlor-<br>pyrifos | Cyanazin    | Endo-<br>sulfan α | λ-Cyhalo-<br>thrin | mittlere<br>Wiederfindung |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|------------------|-------------------|-------------|-------------------|--------------------|---------------------------|
| 1. Serie: Inkubationszeit der Parallelen 23, 30 (und 43 <sup>†</sup> ) Tage |             |             |             |             |                 |             |                  |                   |             |                   |                    |                           |
| M <sup>1</sup>  | 59±10       | 59±5        | 63±5        | 61±6        | 57±9            | 56±5        | 71±7             | 54±6              | 52±8        | 68±6              | 81±16              | 61,9**                    |
| A <sup>12</sup>   | 59±10       | 62±8        | 65±6        | 60±8        | 55±9            | 59±7        | 76±9             | 67±7              | 62±11       | 68±7              | 93±19              | 66,0**                    |
| M/A   | 65±7        | 61±1        | 65±1        | 61±4        | 60±5            | 58±3        | 75±3             | 66±2              | 62±8        | 68±1              | 90±9               | 66,5**                    |
| E <sup>3</sup>  | 60±3        | 58±2        | 60±2        | 58±0        | 61±2            | 57±1        | 72±1             | 63±1              | 60±4        | 65±2              | 87±6               | 63,7**                    |
| A/H <sup>14</sup>   | <b>81±3</b> | <b>60±3</b> | <b>70±4</b> | <b>78±2</b> | <b>62±4</b>     | <b>71±3</b> | <b>89±4</b>      | <b>84±2</b>       | <b>57±8</b> | <b>85±4</b>       | <b>110±4</b>       | <b>77,0</b>               |
| M/W <sup>†1</sup>   | 62±3        | 64±2        | 68±2        | 62±2        | 67±2            | 63±1        | 80±1             | 68±2              | 67±4        | 70±2              | 93±4               | 69,5*                     |
| A/W <sup>5</sup>  | 59±3        | 65±1        | 68±1        | 60±2        | 60±4            | 62±1        | 79±3             | 68±2              | 68±6        | 70±2              | 99±10              | 68,9* a                   |
| A/W+KCl   | 63±2        | 67±1        | 71±2        | 64±0        | 36±2            | 62±1        | 81±2             | 71±1              | 62±2        | 74±2              | 95±2               | 67,8 a                    |
| A/W+P   | 66±5        | 57±8        | 60±8        | 56±7        | 57±9            | 56±9        | 71±10            | 64±9              | 55±11       | 66±9              | 75±4               | 62,1** b                  |
| A/W+ T <sup>†</sup>   | 66±3        | 68±2        | 72±3        | 66±3        | 58±2            | 67±3        | 85±4             | 74±3              | 70±6        | 75±3              | 100±7              | 72,8 c                    |
| E/W <sup>†</sup>  | 63±12       | 74±7        | 77±7        | 66±8        | 72±7            | 70±7        | 90±8             | 69±13             | 74±10       | 73±11             | 84±23              | 73,8                      |
| M/A/W   | 53±2        | 58±4        | 61±4        | 57±3        | 50±2            | 54±2        | 69±5             | 61±4              | 53±3        | 64±4              | 75±6               | 59,5**                    |
| 2. Serie: Inkubationszeit der Parallelen 10 und 14 Tage                     |             |             |             |             |                 |             |                  |                   |             |                   |                    |                           |
| A/H   | 72±6        | 61±5        | 70±8        | 73±10       | 64±9            | 72±10       | 84±11            | 81±13             | 61±4        | 79±11             | 97±2               | 74,0*                     |
| A/H 7:3   | 55±6        | 53±5        | 58±5        | 56±6        | 48±4            | 55±5        | 65±6             | 59±7              | 53±5        | 61±6              | 69±4               | 57,5**                    |
| A/H/W   | 57±6        | 53±1        | 59±2        | 61±5        | 48±3            | 61±4        | 72±4             | 66±2              | 52±3        | 68±6              | 80±9               | 61,5**                    |
| A/E   | 54±5        | 57±5        | 61±5        | 58±4        | 52±5            | 59±5        | 70±5             | 63±5              | 59±5        | 62±4              | 72±4               | 60,6**                    |
| A/E/W   | <b>76±2</b> | <b>70±1</b> | <b>75±1</b> | <b>77±1</b> | <b>37±9</b>     | <b>78±0</b> | <b>93±1</b>      | <b>84±3</b>       | <b>72±4</b> | <b>84±1</b>       | <b>99±3</b>        | <b>76,8</b>               |
| A/E/H   | 63±6        | 61±5        | 66±6        | 63±6        | 62±8            | 65±6        | 77±7             | 68±7              | 65±4        | 69±6              | 78±3               | 67,0*                     |
| A/E/H/W   | 63±1        | 61±3        | 65±4        | 64±2        | 55±6            | 66±2        | 78±3             | 70±4              | 67±3        | 71±4              | 76±1               | 66,9*                     |
| 3. Serie: Inkubationszeit der Parallelen 5 und 22 Tage                      |             |             |             |             |                 |             |                  |                   |             |                   |                    |                           |
| A/E/W+T   | 71±2        | 69±3        | 70±3        | 69±1        | 28±3            | 73±6        | 88±3             | 75±1              | 58±8        | 80±1              | 105±2              | 71,5**                    |
| A/E/W   | <b>78±3</b> | <b>77±1</b> | <b>79±0</b> | <b>74±1</b> | <b>28±1</b>     | <b>80±3</b> | <b>95±0</b>      | <b>84±1</b>       | <b>77±5</b> | <b>85±1</b>       | <b>112±3</b>       | <b>79,0</b>               |
| E/H/W   | 60±2        | 69±1        | 71±1        | 63±0        | 62±1            | 64±0        | 83±1             | 64±0              | 63±2        | 72±1              | 86±1               | 68,8*                     |

A: Aceton, E: Ethylacetat, M: Methanol, H: Hexan, W: Wasser (Millipor), T: Tenside, P: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; † 3 Parallelen gemessen

1: Huang und Pignatello (1990); 2: Balinova und Balinov (1991); 3: Sánchez-Brunete et al. (1994); 4: Ghadiri and Rose (1993); 5: Wahle et al. (1990)

\*, \*\* signifikant verschieden von Referenzvariante (**fettgedruckt**): 5 bzw. 1 %iges Signifikanzniveau nach Vorzeichenrangtest von Wilcoxon (Hartung, 1989)

a,b,c unterschiedliche Kleinbuchstaben zeigen an, daß die Varianten signifikant voneinander verschieden sind: 5 %iges Signifikanzniveau nach Vorzeichenrangtest von Wilcoxon (Hartung, 1989)

Auch die Ethylacetat/Hexan/Wasser-Variante führt zu keiner verbesserten Extraktionsleistung. Für annähernd das gesamte Pestizidspektrum ist somit die Kombination von Aceton/Ethylacetat/Wasser im Volumenverhältnis von 2:2:1 das Extraktionsmittel der Wahl. Zur Extraktion von Metribuzin ist Ethylacetat/Wasser (4:1) am besten geeignet. Die Ergebnisse (Tabelle 1) lassen keinen deutlichen Einfluß der Inkubationszeit auf die Wiederfindung erkennen.

Um eine weitere Erhöhung der Extraktionseffizienz zu erreichen, wurde anschließend die Extraktionsprozedur variiert. Weder eine zusätzliche Temperaturerhöhung noch eine Ultraschallbehandlung führten zu einer verbesserten Wiederfindung der Biozide. Eine höhere Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse konnte in den zusätzlich getesteten Varianten ebenfalls nicht beobachtet werden (Inkubationszeit der Bodenproben: je 10 d). Lediglich eine Verlängerung des Überkopfschüttelns auf 4 h bewirkte eine Verbesserung der durchschnittlichen Wiederfindung auf 89 % (Laabs, 1997).

Die Aufreinigung des Bodenextraktes mittels Säulenchromatographie mußte optimiert werden, da mit einer reinen Ethyletherelution (Balnova und Balinov, 1991) ein schneller Störstoffdurchbruch erfolgte. Daher wurden Hexan/Ethylether 1:1 (v/v) und 1:2 als Elutionsmittel getestet. Vor allem Carbofuran, Cyanazin und Simazin wurden hierbei durch das polarere Lösungsmittel besser von der Säule eluiert, als mit der 1:1-Mischung (Erhöhung der Wiederfindung dieser drei Stoffe um durchschnittlich 20 %). Monocrotofos verblieb auf der Säule und konnte nur zusammen mit den Störstoffen durch reinen Ethylether aus der Säule gewaschen werden (Laabs, 1997). Die Aufreinigung der Bodenextrakte war bei den Ackerbodenproben oft nicht nötig, für die Analyse von Flußsedimentproben jedoch unerlässlich.

## Schlußfolgerungen

Die vorgestellte *multi-residue*-Methode eignet sich, um Bodenproben (Oxisols) effizient und zuverlässig auf 14 Biozide zu analysieren. Ein einfaches Überkopfschütteln (4h) der Bodenprobe mit Aceton/Ethylacetat/Wasser führt dabei zu der effizientesten Extraktion von „gealterten“ Rückständen. Die durchschnittliche Wiederfindung der Biozide aus frisch kontaminierten Bodenproben beträgt ohne Aufreinigung (n=3) 95 ±3,2 % mit Aufreinigung (n=5) 90,2 ±2,9 %. Die Quantifizierung erfolgte dabei über interne Standards ( $\alpha$ -HCH, Ditalimfos und Terbutylazin), die während der Methodenentwicklung auf ihre Eignung dafür überprüft wurden (Laabs, 1997).

## Literatur

- Akobundu, I. (1987): *Weed Science in the Tropics*. John Wiley&Sons, Chichester, S. 179.  
Balnova, A. und Balinov, I (1991): *Fresenius J. Anal. Chem.* 339, 409-412.  
Barriuso, E. und Calvet, R. (1992): *Geoderma* 53, 117-128.  
Ghadiri, H. und Rose, C. W. (1993): *J. Environ. Management*, 37: 23-35.  
Hartung, J., B. Elpelt und K.-H. Kössner (1989): *Statistik*. R. Oldenbourg Verlag, München.  
Huang, L. und Pignatello, J. (1990): *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 73, 443-446.  
Laabs, V. (1997): *Pestizide in den Cerrados von Brasilien - eine multi-residue-Methode für die Boden und Wasseranalytik*, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie, Universität Bayreuth.  
Lopez-Avila, V., Young, R., Benedicto, J., Ho, P., Kim R. und Beckert W.F. (1995): *Anal. Chem.*, 67: 2096-2102.  
Sánchez-Brunete, C., Martínez, L. und Tadeo, J. L. (1994): *J. Agric. Food Chem.*, 42: 2210-2214.  
Soil Survey Staff - US Department of Agriculture (1996): *Keys to soil taxonomy*. Pocahontas Press, Blacksburg.  
Smith, A. und Milward, L. (1983): *J. Agric. Food Chem.* 31, 633-637.  
Wahle, U., Kördel, W. und Klein, W. (1990): *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 39, 121-128.

## Molybdänfreisetzung aus sesquioxidreichen Böden

von

LANG, F.; KAUPENJOHANN, M.

### Zusammenfassung

Um zu klären, welcher Mechanismus sich hinter der langsamen Freisetzung von Molybdat aus Waldböden verbirgt, wurden Inkubationsversuche mit molybdathaltiger Lösung und Bodenproben (Bsv-Horizont) bzw. einem synthetischen Goethit durchgeführt. Die Freisetzungskinetik des an den Boden sorbierten Molybdats wurde nach 1, 7 und 21 Tagen durch Extraktion mit Ionenaustauscherharz bestimmt. Die Zeitabhängigkeit der Ionendesorption ließ sich in allen Fällen gut durch die Kombination eines Modelles erster Ordnung mit einem Diffusionsmodell beschreiben, die der Zweiteilung der Mo-Freisetzung in einen schnellen Anstieg zu Beginn der Extraktion und eine langsame Freisetzung bei längeren Extraktionszeiten Rechnung trägt. Mit zunehmender Kontaktzeit nimmt die Mo-Desorbierbarkeit sowie die Geschwindigkeitskonstante der langsamen Reaktion ab (1d:  $1,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ ; 7d:  $0,6 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ ; 21d  $0,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ ). Die Aktivierungsenergie nimmt dagegen zu (1d:  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; 21d:  $42 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), liegt aber auch nach 21 Tagen Inkubationszeit noch im Bereich diffusionskontrollierter Prozesse. Die durchgeführte Untersuchung deutet darauf hin, daß Massentransportphänomene die langsame Freisetzung von Molybdän bestimmen. Dieses Ergebnis wird gestützt durch die XPS-Analyse unterschiedlich lange inkubierter Goethit-Proben, die in Kombination mit einer Argon-Ionen-Sputter-Technik auf unterschiedliche Eindringtiefe von Molybdat nach verschiedenen Inkubationszeiten schließen läßt.

### Einleitung

Als Folge hoher Stickstoffeinträge weisen Waldstandorte oft hohe  $\text{NO}_3$ -Gehalte in der Bodenlösung auf. Dennoch liegen die N-Nadelspiegelwerte vieler Fichten-Bestände im mittleren bis unteren Bereich (BZE 1997). Da Pflanzen Nitrat nur bei ausreichender Molybdän-Versorgung nutzen können, wird z.T. vermutet, daß Mo-Mangel die Ursache für das schlechte  $\text{NO}_3$ -Nutzungsvermögen von Fichten ist (z.B. Liu 1988). Hohe Affinität zu Eisenoxiden und Mo-Festlegung bei niedrigen pH-Werten machen sesquioxidreiche und saure Waldböden zu potentiellen Mo-Mangelstandorten. Für die Mo-Versorgung von Bäumen spielt die Mo Freisetzungskinetik eine entscheidende Rolle.

Die Freisetzungskinetik von Mo aus Waldböden bei der Extraktion mit Oxalat ist zweiphasig (Lang und Kaupenjohann 1997): Einem schnellen Anstieg bei kurzen Extraktionszeiten folgt eine nur noch langsame Freisetzung, die jedoch lange anhält und auch nach 48h noch nicht beendet ist. Anteil und Geschwindigkeit der langsamen Reaktion sind je nach Boden recht unterschiedlich. Zusammenhänge zu pH, Humusgehalt oder dem Gehalt an pedogenen Oxiden konnten nicht gefunden werden.

Aus verschiedenen Untersuchungen ist bekannt, daß die Sorptions- bzw. Desorptionskinetik von Phosphat ebenfalls die für Mo gefundene Zweiphasigkeit zeigt (z.B. *Strauss et al.* 1997). Als Ursache für die langsame Reaktion wird meist der Übergang in festere Bindungsformen (*Torrent* 1991) oder die Diffusion der Ionen in Interdomänenräume und Mikroporen von Eisenoxiden (*Barrow* 1992) angegeben. Der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist jedoch noch nicht eindeutig identifiziert. Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es daher, mithilfe von Inkubationsversuchen Aufschlüsse über die langsame Molybdat-Sorption bzw. -Desorption zu bekommen.

## Material und Methoden

**Inkubation:** Für die Inkubationsversuche wurden Bodenproben aus dem Bsv-Horizont einer Podsol-Braunerde aus dem Fichtelgebirge verwendet (pH: 4,2 Fe<sub>ox</sub> 11,8 g kg<sup>-1</sup>, Fe<sub>d</sub> 15,1 g kg<sup>-1</sup>, Mo<sub>ox</sub> 0,4 mg kg<sup>-1</sup>) bzw. ein synthetischer Goethit (spezifische Oberfläche: 17,3 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). 8g Boden bzw. 200 mg Eisenoxid wurden mit 30 ml molybdathaltiger Lösung versetzt, so daß Mo-Gehalte von 38 mg kg<sup>-1</sup> Boden bzw. 1,52 g kg<sup>-1</sup> Goethit erreicht wurden. Der pH-Wert wurde mit HNO<sub>3</sub> auf 4,0 eingestellt. Während der ersten 24 h der Inkubation wurden die Proben kontinuierlich mit einem Horizontalschüttler danach nur noch gelegentlich per Hand geschüttelt. Die Inkubationszeiten betragen für die Bodenproben 1, 7 und 21 Tage für den Goethit 1, 4 und 150 Tage.

**Desorption:** Nach verschiedenen Inkubationszeiten wurde die Mo-Desorptionskinetik mit Anionenaustauscherharz (AER; LAB III Fa. Merck) bestimmt. Die Extraktionszeiten variierten von 30 min bis 48h. Der Mo-Rücktausch vom Austauscherharz erfolgte mit 2M HNO<sub>3</sub>. Der Mo-Gehalt in der Rücktauschlösung wurde mittels Flammen AAS bestimmt (SpectraAA 200).

Für die *Modellierung der Mo-Desorptionskinetik* wurde das bei *Lang und Kaupenjohann* (1997) beschriebene Modell verwendet:

$$Mo_{des} = Mo_0 - Mo_0 + e^{-kt} + m\sqrt{t}; \quad (1)$$

wobei  $Mo_{des}$  die nach der Extraktionszeit  $t$  desorbierte Menge und  $Mo_0$  den Gehalt an oberflächlich sorbiertem Molybdän bezeichnet.  $k$  und  $m$  sind Geschwindigkeitskonstante.

Die parabolische Diffusionsgleichung ( $m\sqrt{t}$ ) legt die Diffusion von Ionen aus einem kugelförmigen Körper zugrunde und liefert Hinweise, ob Massentransportphänomene geschwindigkeitslimitierend sind (z.B. *Ma und Uren* 1997).  $m$  setzt sich zusammen aus der Diffusionskonstante  $D$ , der Eindringtiefe der Ionen  $r$  und der maximal desorbierbaren Mo-Menge  $Mo_{max}$  (*Crank* 1974):

$$m = Mo_{max} * 6 * \sqrt{(D/\pi r^2)} \quad (2)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten läßt sich die Aktivierungsenergie  $E_A$  berechnen (*Atkins* 1988, S716f.):

$$\ln D = E_A / (RT) \quad (3)$$

**Spektroskopische Methoden:** Eine vier bzw. 150 Tage mit Mo inkubierte Goethitprobe wurde gefriergetrocknet und danach mit einem Argonionenstrahl (Beschleunigungsspannung 5keV) beschossen. Dadurch wird die Goethitprobe schichtweise abgetragen. Die neu freigelegte Oberfläche wird nach verschiedenen Sputterzeiten mit XPS auf das Vorhandensein von Mo hin untersucht. Die Zeit, die benötigt wird, um alles Mo zu entfernen kann als Maß für die Mo-Eindringtiefe gelten.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Mo-Desorptionskinetik zeigt nach allen untersuchten Inkubationszeiträumen einen ähnlichen Verlauf. Einem exponentiellen Anstieg folgt eine nur noch langsame Mo-Freisetzung mit relativ konstanter Rate (Abb. 1). Die Desorbierbarkeit des sorbierten Molybdats nimmt mit zunehmender Kontaktzeit ab. In allen Fällen ist die Beschreibbarkeit der gemessenen Werte durch Gleichung (1) gut (Tab. 1).

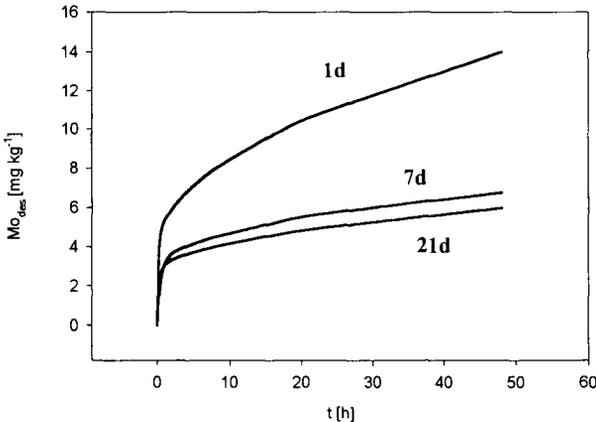


Abb.1: Mo-Desorptionskinetik nach 1, 7 und 21 Tagen

Tab.1: Modellparameter der Mo-Desorptionskinetik nach verschiedenen Inkubationszeiten.

|         |      | Mo <sub>0</sub><br>[mg kg <sup>-1</sup> ] | k<br>[h <sup>-1</sup> ] | m<br>[mgkg <sup>-1</sup> h <sup>-0,5</sup> ] | D/r <sup>2</sup><br>[h <sup>-1</sup> 10 <sup>-5</sup> ] | r <sup>2</sup> | E <sub>A</sub><br>[kJmol <sup>-1</sup> ] | Desorbier-<br>barkeit [%] |
|---------|------|---|-------------------------|--|---|----------------|--|---------------------------|
| Boden   | 1d   | 3,9                                       | 5,9                     | 1,5  | 12,9  | 0,99           | 21                                       | 26                        |
|         | 7d   | 2,9                                       | 2,2                     | 0,6  | 2,10  | 0,97           |  | 15                        |
|         | 21d  | 2,6                                       | 3,7                     | 0,5  | 1,39  | 0,98           | 42                                       | 11                        |
| Goethit | 1d   |   |                         |  |   |                |  | 28                        |
|         | 4d   | 183                                       | 2,3                     | 15,0   | 0,87  | 0,99           | 35                                       | 19                        |
|         | 150d |   |                         |  |   |                |  | 3                         |

Die Parametrisierung der Freisetzungskinetik verdeutlicht die Abnahme der Desorptionsgeschwindigkeit mit zunehmender Kontaktzeit. Dies ist gut in Einklang zu bringen mit der Modellvorstellung der Ionenfestlegung durch Diffusionsprozesse: Während der Inkubation wandern die Mo-Ionen in immer kleinere, schwerer zugängliche Poren. Die Diffusionskonstante wird demzufolge immer kleiner.

Auch die Aktivierungsenergien sprechen für Diffusion der MoO<sub>4</sub>-Ionen in Mikroporen der Eisenoxide. Mit zunehmender Inkubationszeit bzw. Eindringtiefe nimmt die Aktivierungsenergie zu, liegt aber auch nach drei Wochen noch im Bereich von

Massentransportphänomenen. Die relativ niedrigen Werte schließen Festphasendiffusion aus (Brümmer *et al.* 1988).

Die Mo-Desorption von den Eisenoxidproben läßt sich ebenfalls durch Gleichung. (1) beschreiben. Die Diffusionskonstante ist kleiner als die für den Boden ermittelte (Tabelle1). Dies stimmt gut mit der Beobachtung überein, daß mit der Kristallinität der Eisenoxide die Diffusionskonstanten abnehmen (Strauss *et al.* 1997). Bei den Bodenproben mit einem hohen Anteil amorpher Oxide ist daher die Diffusionsgeschwindigkeit höher, als bei dem relativ kristallinen Goethit.

Die Beschreibbarkeit der Desorption durch Gleichung (1) deutet darauf hin, daß auch bei der Mo-Desorption vom Goethit Diffusionsprozesse beteiligt sind. Dieses Ergebnis wird durch die XPS-Untersuchung bestätigt. Auf der Oberfläche der 4 Tage inkubierten Probe ist bereits nach 1h Argon-Beschuß kein Molybdän mehr nachweisbar, auf der 150 Tage inkubierten Probe erst nach 48 h. Da bei der hier verwendeten Versuchsanordnung jedoch nur die zurückgebliebene Probe analysiert, nicht aber das entfernte Fe quantifiziert werden kann, können nur relative, keine absoluten Aussagen über die Eindringtiefe gemacht werden.

### Schlußfolgerung

Diffusion in bzw. aus Eisenoxiden ist einer der Prozesse, die die Festlegung und Freisetzung von Mo im Boden steuern. Morphologie und Kristallinität der Eisenoxide entscheiden damit über die Mobilität von Mo.

Für die Versorgung der Pflanze mit Nährstoffen ist die Mobilität und Nachlieferungsgeschwindigkeit der jeweiligen Ionen entscheidend. Die hier durchgeführte Untersuchung zeigt, daß von Mo-Vorräten nicht auf die Mobilität der Ionen geschlossen werden kann. Will man Aussagen über die Molybdän Pflanzenverfügbarkeit machen, müssen daher Methoden verwendet werden, die eine direkte Abschätzung der Mobilität erlauben.

### Literatur

- Atkins (1988): Physikalische Chemie. VCH 1988.
- Barrow, N.J. (1992): A brief discussion on the effect of temperature on the reaction of inorganic ions with soil. J. Soil Sci. 43, 37-45
- BZE (1997): Deutscher Waldbodenbericht 1996, BMELF, 1997
- Brümmer, G.W., Gerth J. und Tiller, K.G.. (1988): Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. Journal of soil science, 39, 37-52.
- Crank (1974): The Mathematics of diffusion. Oxford University press, London.
- Ma, Y.B. und Uren, N.C. (1997): The effects of temperature, time and cycles of drying and rewetting on the extractability of zinc added to calcareous soil. Geoderma, 75, 89-97.
- Lang, F. und Kaupenjohann, M. (1997): Molybdänfraktionen und Mobilisierungskinetik in acid forest soils. Zeitschrift f. Pflanzenern. und Bodenk. (im Druck)
- Liu J.C. (1989): Ernährungskundliche Auswertung von diagnostischen Düngungsversuchen in Fichtenbeständen Südwestdeutschlands. Freiburger Bodenkundl. Abhandlungen Heft 21.
- Strauss, R., Brümmer, G.W., Barrow, N.J. (1997): Effects of crystallinity of Goethite. II. Rates of sorption and desorption of phosphate. Europ. J. Soil Sci., 48, 101-114.
- Torrent, J. (1991): Activation Energy of the slow reaction between Phosphates and Goethite of different morphology. Aust. J. Soil Res., 1991, 29, 69-74.

## Untersuchungen des unbekannt organischen Stickstoffs im Boden

von

LEINWEBER,P.; SCHULTEN,H.-R.

### 1 Definition, Anteile und Bedeutung

Die **Bindungsformen des organischen Stickstoffs** (N) im Boden können naßchemisch durch Hydrolyse mit 6 M HCl und nachfolgende Charakterisierung der Hydrolysate (Aminosäure-N, Aminosäure-N,  $\text{NH}_3$ -N) untersucht werden. Ein Teil des N verbleibt in den Hydrolyserückständen. Der Anteil an "unbekanntem" N ergibt sich nach SCHNITZER & IVARSON (1982) aus den Anteilen an nicht identifiziertem hydrolysierbarem N, nicht hydrolysierbarem N und 50 % des  $\text{NH}_3$ -N.

Die Fraktion des "**unbekanntem**" N kann 30-60 % des Boden-N ausmachen, wobei ein Großteil auf nicht hydrolysierbare Formen entfällt. Es gibt mehrere Hinweise darauf, daß diese N-Verbindungen mit milden chemischen Behandlungen sowie mikrobiell abgebaut werden können (IVARSON & SCHNITZER 1979) und sie somit sehr wahrscheinlich an den N-Umsetzungen im Bodens beteiligt sind.

**Ziel** dieser Untersuchung war es, neue Erkenntnisse über die chemische Identität des "unbekanntem" N, insbesondere der nichthydrolysierbaren N-Verbindungen zu gewinnen. Der **methodische Ansatz** besteht in der Kombination von physikalischen Trennungen der OBS (Partikelgrößen) mit naßchemischen Untersuchungen (N-Fraktionen, pedogene Oxide) und Pyrolyse (Py) + Massenspektrometrie (MS) (Off- und on-line Py, Feldionisation-MS, Gaschromatographie/MS) der naßchemisch nicht zu erfassenden N-Anteile.

### 2 N-Fraktionen in Partikelgrößenklassen aus Dauerdüngungsversuchen

Bodenproben aus den Extremvarianten von 5 Dauerdüngungsversuchen wurden in ihre organisch-mineralischen Partikelgrößenklassen getrennt und deren N-Fraktionen bestimmt (Tab. 1). Die Daten zeigten, daß

- die  $\text{N}_i$ -Gehalte stets mit Zunahme der Äquivalentdurchmesser vom Ton zum Sand abnehmen, bei den Anteilen der N-Fraktionen jedoch keine Anhängigkeit von der Partikelgröße besteht,
- die N-Gehalte aller N-Fraktionen stets höher sind in Varianten mit organischer und organisch + mineralischer Düngung, die Anteile der N-Fraktionen am  $\text{N}_i$  aber nicht wesentlich verändert wurden,

\* Institut für Strukturforchung und Planung in agrarischen Intensivgebieten (ISPA), Hochschule Vechta, Pf. 1553, 49364 Vechta ([www.ispa.uni-vechta.de/](http://www.ispa.uni-vechta.de/))

\*\* Institut Fresenius, Chemische und Biologische Laboratorien, Im Maisel 14, 65232 Taunusstein

- erhebliche Anteile des  $N_1$  (9-31 % bei Einzelwerten, Mittel: 19 %) nicht hydrolysierbar sind und diese Fraktion somit einen wesentlich zum "unbekannten" N beiträgt.

**Tab. 1:**  $N_1$ -Gehalte und mittlere Anteile von N-Fractionen in Partikelgrößenklassen aus unterschiedlichen Bodentypen und Bewirtschaftungssystemen (n = 10)

| Partikelgrößenklasse | $N_1$<br>(g kg <sup>-1</sup> ) | Hydrolysiertes<br>N (% $N_1$ ) | $NH_3$ -N<br>(% $N_1$ ) | Nicht hydrolysiertes<br>N ( $N_{hydr}$ ) (% $N_1$ ) |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------|---|
| Ton                  | 9,3 - 12,0                     | 85                             | 29                      | 15  |
| Feinschluff          | 3,0 - 7,7                      | 80                             | 48                      | 20  |
| Mittelschluff        | 0,7 - 5,0                      | 79                             | 39                      | 21  |
| Grobschluff          | 0,2 - 2,4                      | 81                             | 38                      | 19  |
| Sand                 | 0,2 - 3,4                      | 76                             | 54                      | 24  |
| Boden                | 0,5 - 4,4                      | 81                             | 38                      | 19  |

Mit **off-line Pyrolyse** wurden zwischen 21 % (Sand, Ungedüngt) und 84 % (Ton, Ungedüngt), **im Mittel 53 %**, des nichthydrolysierten N verflüchtigt (LEINWEBER & SCHULTEN 1998). Diese Spanne gibt die obere Grenze der massenspektrometrisch identifizierbaren Anteile des nichthydrolysierten N an, wenn keine weiteren Vorbehandlungen (z.B. Derivatisierung) erfolgen.

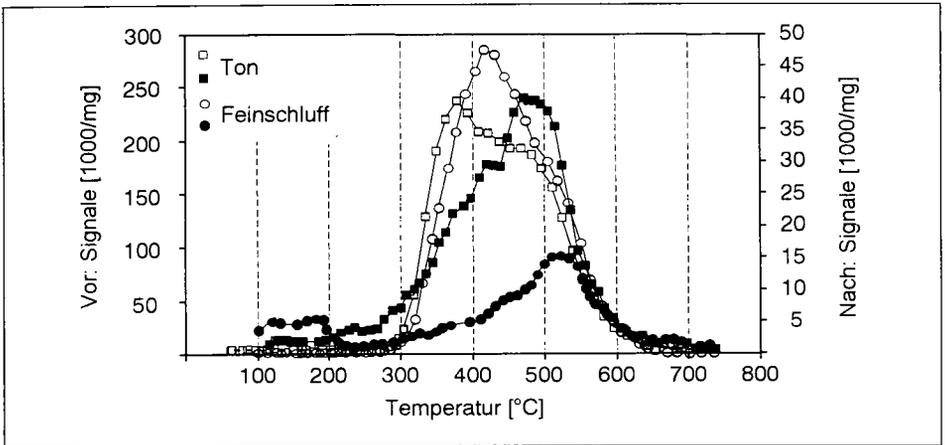
### 3 Massenspektrometrische Untersuchungen an Hydrolyserückständen

**Pyrolyse-Feldionisation Massenspektren** wurden von Hydrolyserückständen aus Ton und Feinschluff ("Ewiger Roggenbau", Halle/Saale, Stallmist-Variante) aufgenommen. Die Auswertung der FI-Massenspektren ergab, daß

- die nichthydrolysierten N-Verbindungen (1) Heterozyklen ( $\approx$  50 %), (2) Amino-N/ Aminen ( $\approx$  25 %) und (3) Nitrilen ( $\approx$  25 %) zugeordnet werden können und daß
- diese N-Verbindungen aus Hydrolyserückständen erst bei höheren Temperaturen freigesetzt werden, was als Hinweis auf organisch-mineralische Verbindungen zu werten ist (siehe Thermogramme in Abb. 1).

**Pyrolyse-GC/Massenspektrometrie mit N-selektivem Detektor** an diesen Proben führte zur Identifizierung von 37 N-haltigen Einzelverbindungen, wie Imidazole, Pyrazole, Pyrrole, Pyrazine, Pyridine, aromatische Amine, Nitrile, Benzothiazol und Quinolinderivate. Während Anteile einige dieser Verbindungen (Imidazole, Pyrazole, Pyrrole, Pyrazine, Pyridine) möglicherweise durch Pyrolyse von Peptiden entstanden sind, handelt es sich bei den verbleibenden Anteilen dieser Verbindungsklassen sowie bei aromatischen Aminen und Nitrilen, Benzothiazol und Quinolinderivaten sehr wahrscheinlich weitgehend um Neubildungen in Böden. Dafür spricht, daß sie auch ohne Pyrolyse mit Acetylierung/GC nachgewiesen wurden (SCHNITZER & SPITELLER 1986) und sie keine Pyrolyseprodukte von Pflanzenrückständen und mikrobieller Biomasse sind (SCHULTEN et al. 1995). Die Ergebnisse der Py-GC/MS bestätigen damit die Signalzuordnungen in den Py-FI Massenspektren.

**Abb. 1:** Thermogramme der Freisetzung von N-Verbindungen aus Ton und Feinschluff vor (□, ○) und nach (■, ●) Hydrolyse mit 6 M HCl (Stallmist-Variante, "Ewiger Roggenbau", Halle/Saale).



#### 4 Bedeutung pedogener Oxide

Wenn die Hydrolyserückstände noch N aus Peptidstrukturen enthalten, wie Py-FI/MS und Py-GC/MS unzweifelhaft zeigten, ist zu fragen, warum diese Verbindungen der Hydrolyse mit 6 M HCl widerstehen. Um eine mögliche Bindung an pedogene Oxide zu untersuchen, wurden die 6 M HCl-Hydrolyserückstände mit DCB behandelt und die Extrakte und Extraktionsrückstände weiter auf N-Gehalte und N-Formen analysiert. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse:

- Im Mittel sind  $34 \pm 13$  % des  $N_{\text{hydr}}$  extrahierbar mit DCB und daher an/in pedogene(n) Oxide(n) gebunden/eingeschlossen ( $Fe_d > Al_d > Mn_d$ , Korrelation  $r = 0,83^{***}$ ).
- Nach Reduktion der Oxide mit DCB wurden 3-7 % des  $N_{\text{hydr}}$  in Feinbodenproben als  $\alpha$ -Amino-N identifiziert (Maximum in Fe-reicher, saurer Braunerde aus Gneis).
- Die DCB-Extrakte von Hydrolyserückständen enthalten 27-160 mg  $kg^{-1}$  N; davon sind 74 % hydrolysierbar, 31 %  $\alpha$ -Amino-N (Ton > Schluff < Sand) und die Aminosäure-Muster entsprechen denen von Böden.

**Tab. 2:** Nichthydrolysiertes N ( $N_{\text{hydr}}$ ) und dessen Extrahierbarkeit mit DCB in Partikelgrößenklassen (Mittelwerte aus 5 Böden)

| Größen-<br>klasse | $N_{\text{hydr}}$ | $\Sigma Al_d Mn_d Fe_d$<br>(mmol $kg^{-1}$ ) | DCB-extrahierter N |                        |
|-------------------|-------------------|--|--------------------|------------------------|
|                   |                   |  |                    | (% $N_{\text{hydr}}$ ) |
| Ton               | 148               | 55   | 73                 | 46                     |
| Feinschluff       | 101               | 38   | 36                 | 36                     |
| Mittelschluff     | 49                | 4  | 13                 | 25                     |
| Grobschluff       | 11                | 1  | 4                  | 32                     |
| Sand              | 14                | 1  | 4                  | 19                     |
| Boden             | 25                | 4  | 9                  | 32                     |

## 5 Diskussion: Sind N-Heterozyklen wichtige Bestandteile des "unbekannten" N und Strukturbausteine der OBS?

Auf Basis von  $^{15}\text{N}$ -Kernmagnetischer Resonanzspektroskopie ( $^{15}\text{N}$ -NMR) ist in neuen Arbeiten das Vorkommen von N-Heterozyklen als Strukturbausteine der OBS angezweifelt und ihr Nachweis mit Py-MS als "Artefakte" erklärt worden (z.B. KNICKER et al. 1997). Diese Argumentation ist wenig stichhaltig, da

- $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von Komposten selbst auf bis zu 10 % heterozyklischer Strukturen hinweisen und von Komposten nicht auf Böden geschlossen werden kann (Fehlen von reaktiven Oberflächen in Kompost, geringe Entwicklungsdauer),
- ein erheblicher Teil des  $\text{N}_1$  eng mit pedogenem Fe (s. Tab. 2) assoziiert ist und Sensitivität/quantitative Auswertbarkeit der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von Böden durch Fe/N-Verhältnisse in der Größenordnung 0,5-1 : 1 an pedogenen Oxiden und natürliche  $^{15}\text{N}$ -Häufigkeiten von 0,4 % beeinträchtigt werden,
- auf der anderen Seite N-Heterozyklen in Ausgangsmaterialien der OBS (Pflanzen, Tiere) synthetisiert werden (Chlorophyll, Nukleinsäuren, Enzyme) und in Böden gelangen, wo sie in Tonfraktionen, d.h. an reaktiven Oberflächen angereichert werden,
- sie weiterhin angereichert sind in Böden mit Verarmung an  $\text{N}_1$  und  $\alpha$ -Amino-N sowie mit "Alterung" der OBS über mehrere Jahrzehnte und
- sie schließlich mehrfach ohne thermische Zersetzung nachgewiesen und in Py-Experimenten nicht zusätzlich gebildet wurden nach Zugabe von 23 Aminosäuren oder mit Erhöhung der Curie-Punkt-Temperatur (SCHULTEN & SCHNITZER 1998).

## 6 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen

Der "unbekannte" N besteht z.T. aus nichthydrolysierbaren N-Verbindungen, die mit Py-MS als **Heterozyklen**, **Nitrile** und **Amino-N/Amine** identifiziert wurden. Nicht-hydrolysierbarkeit von Amino-N-Verbindungen kann durch Reaktion mit pedogenen Oxiden erklärt werden: (1) Nichthydrolysiertes N wird mit DCB extrahiert, (2) die Extrakte enthalten  $\alpha$ -Amino-N, zeigen (3) typische Aminosäuremuster und (4) Pyrolyseprodukte von Peptiden in Massenspektren. (5) Nach Entfernung der pedogenen Oxide werden 6-24 % der vorher nicht hydrolysierten N-Verbindungen hydrolysiert, was auf Okklusion von N-Verbindungen schließen läßt. Es ist notwendig, Quantität, Zusammensetzung und organisch-mineralische Bindungen des organischen N in Böden zu analysieren und die ökologische Bedeutung der N-Fractionen erforschen.

## 7 Literatur

- IVARSON, K.C. & SCHNITZER, M. (1979) The biodegradability of the „unknown“ soil nitrogen. *Can. J. Soil Sci.* 59, 59-67. KNICKER, H., LÜDEMANN, H.-D. & HAIDER, K. (1997) Incorporation studies of  $\text{NH}_4^+$  during incubation of organic residues by  $^{15}\text{N}$ -CPMAS-NMR-spectroscopy. *Europ. J. Soil Sci.* 48, 431-441. LEINWEBER, P. & SCHULTEN, H.-R. (1998) Nonhydrolyzable organic nitrogen in soil size separates from long-term field experiments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (in press). SCHNITZER, M. & IVARSON, K.C. (1982) Different forms of nitrogen in particle-size fractions separated from two soils. *Plant Soil* 69, 383-389. SCHNITZER, M. & SPITELLER, M. (1986) The chemistry of the „unknown“ soil nitrogen. Transactions XIIIth Congress Int. Soil Sci. Soc., Hamburg, 473-474. SCHULTEN H.-R., SORGE-LEWIN C. & SCHNITZER, M. (1997) The structure of "unknown" soil nitrogen investigated by analytical pyrolysis. *Biol. Fertil. Soils* (in press). SCHULTEN, H.-R. & SCHNITZER, M. (1998) The chemistry of soil organic nitrogen: a review. *Biol. Fertil. Soils*, 26, 1-15.

**Methodische Probleme bei der Gewinnung von Bodeneluaten (DEV S4) für die Schwermetallanalytik - Ergebnisse von Ringversuchen**

von

**LICHTFUSS,R.; BOCHERT,U.**

## 1. Einleitung und Problemstellung

Die Konzentration von Schadstoffen im Wassereluat nach dem Deutschen Einheitsverfahren (DEV S4) [1] stellt in zahlreichen neueren und geplanten Regelwerken des Boden- und Wasserschutzes sowie der Abfallwirtschaft einen entscheidenden Bewertungsparameter dar, u.a. auch im Entwurf der geplanten Bundesbodenschutzverordnung.

In einem 1995 durchgeführten Ringversuch (RV) wurde deutlich, daß die Eluat-Herstellungsmethode in der DEV S4 nicht ausreichend genau vorgeschrieben ist. In einem 1997 durchgeführten Ringversuch wurde eine präzisierte Arbeitsvorschrift getestet.

### **Auszüge aus dem DEV S4 (DIN 38414, Teil 4):**

1. Einwaage von 100 g (Trockenmasse) der Probe; Zugabe von 1 Liter Wasser
2. langsames Überkopfdrehen oder Schütteln, Elutionsdauer 24 h
3. Abtrennen des ungelösten Rückstandes durch Filtrieren bzw. Zentrifugieren
4. „Das ... erhaltene Eluat soll völlig klar sein. Andernfalls muß es noch einmal durch ein ... Membranfilter, Porenweite 0,45 µm, filtriert werden.“

Bei der Herstellung der Eluate ist also Bedingung, daß das erhaltene Eluat „völlig klar“ ist, wobei das DEV den Begriff „klar“ jedoch nicht eindeutig definiert. Wenn das Eluat nicht „klar“ ist, soll eine Membran-Filtration bei einer Porenweite von 0,45 µm durchgeführt werden. Diese Vorschrift läßt somit eine ganze Reihe unterschiedlicher Verfahren zur Eluatgewinnung zu.

## 2. Ringversuch 1995 - frei nach DEV S4

Die 29 teilnehmenden Labors hatten folgende Materialien zu untersuchen:

- eine Standardlösung mit vorgegebenen realistischen Stoffkonzentrationen sowie
- zwei Bodenproben (Humusgley, naturnaher Waldstandort; Regosol, mäßig humos, Altlastverdachtsfläche)

Während die Standardlösung von den Teilnehmern mit gutem Erfolg untersucht wurde, sind die Ergebnisse der Schwermetallbestimmungen der Eluate insgesamt als ungenügend zu bewerten (s. Tab. 1+2); am Beispiel des Zinks sollen die Ergebnisse im Folgenden diskutiert werden.

Da die Teilnehmer Zink in der Standardlösung mit einer Standardabweichung von nur 6,1 % bestimmt hatten, war zu schließen, daß nicht die Analytik ein besonderes Problem darstellt, sondern die Gewinnung des Eluats und hierbei wahrscheinlich vor allem die Technik der Trennung von Fest- und Flüssigphase.

**Tab. 1. Nicht DIN-konforme statistische Kenndaten der beiden Bodenproben des RV 1995**

|                         | Cl<br>mg/l | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>mg/l | Pb<br>µg/l | Cd<br>µg/l  | Cu<br>µg/l  | Zn<br>µg/l |
|-------------------------|------------|---------------------------------------|------------|-------------|-------------|------------|
| <b>Boden 1, RV 1996</b> |            |                                       |            |             |             |            |
| Min.                    | 1,2        | 101                                   | 0,3        | 0,10        | 2,0         | 16         |
| 16%-Quantil             | 6,9        | 289                                   | 1,0        | 0,30        | 5,8         | 25         |
| <b>Median</b>           | <b>7,6</b> | <b>303</b>                            | <b>2,5</b> | <b>0,60</b> | <b>10,4</b> | <b>41</b>  |
| 84%-Quantil             | 9,7        | 342                                   | 6,1        | 1,10        | 16,9        | 247        |
| Max.                    | 37         | 375                                   | 16         | 1,50        | 23,4        | 810        |
| <b>Boden 2, RV 1996</b> |            |                                       |            |             |             |            |
| Min.                    | 0,3        | 1,5                                   | 0,7        | 0,05        | 10          | 14         |
| 16%-Quantil             | 0,5        | 4,9                                   | 2,5        | 0,14        | 22          | 24         |
| <b>Median</b>           | <b>1,1</b> | <b>6,7</b>                            | <b>7,6</b> | <b>0,25</b> | <b>29</b>   | <b>73</b>  |
| 84%-Quantil             | 2,5        | 10,8                                  | 93         | 0,50        | 51          | 289        |
| Max.                    | 10,4       | 40                                    | 703        | 2,9         | 315         | 2248       |

**Tab. 2. Zink-Konzentrationen in den Eluaten von Boden 2 in aufsteigender Reihenfolge der 29 teilnehmenden Labors des RV 1995**

| Zink (µg/l) |             |
|-------------|-------------|
| <50         |             |
| 14          |             |
| 21          |             |
| 23          |             |
| 24          | 16%-Quantil |
| 24          |             |
| 25          |             |
| 30          |             |
| 31          |             |
| 33          |             |
| 34          |             |
| 36          |             |
| 44          |             |
| 54          | Median      |

Fortsetzung

| Zink (µg/l) |                |
|-------------|----------------|
| 54          | Median         |
| 73          |                |
| 97          | Z0: 100 µg/l   |
| 125         | Z1.1: 100 µg/l |
| 132         |                |
| 140         |                |
| 140         |                |
| 179         |                |
| 195         |                |
| 214         |                |
| 255         | 84%-Quantil    |
| 295         | Z1.2: 300 µg/l |
| 424         |                |
| 528         | Z2: 600 µg/l   |
| 1600        |                |
| 2242        |                |

Z = Zuordnungswerte der Technischen Regeln der LAGA  
 „Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen“

**Fraktionierte Membranfiltration**

Im Labor wurde mit dem Boden 2 eine fraktionierte Membranfiltration durchgeführt. Hierfür wurde das Filtrat während des Filtrierens in 6 verschiedenen „Portionen“ aufgefangen und jedes dieser Teilfiltrate auf Schwermetalle analysiert; Abb. 1 zeigt, daß das Filtrat zu Beginn der Filtration eine vielfach höhere Zn-Konzentration aufweist als am Ende der Filtration. Die Ursache hierfür ist, daß der Membranfilter anfangs noch Partikel kleiner 0,45 µm und damit größere Mengen partikulär gebundener Schwermetalle durchläßt; danach werden jedoch die Poren des Filters durch die

Bildung eines Filterkuchens zunehmend verstopft, so daß am Ende vorwiegend die partikelfreie Phase in das Filtrat gelangt.

### Umfrage bei den Ringversuchsteilnehmern

Diese Interpretation wurde durch die Umfrage bestätigt. Unter den Teilnehmern gab es eine Gruppe von Labors, die den ersten Teil des Filtrats der Membranfiltration entweder verworfen oder in die Filtrationsapparatur zurückgegeben haben, um ihn nach Ausbildung des Filterkuchens ein 2. Mal zu filtrieren. In dieser Laborgruppe wurden für den Boden 2 vorwiegend die niedrigen Zn-Konzentrationen ermittelt, während drei Labors, die statt der Membran- eine Faltenfilterfiltration durchgeführt bzw. nur zentrifugiert hatten, die höchsten Werte abliefern. Eine weitere Ursache der großen Streuung der Zn-Werte ist offensichtlich die Verwendung von Zn-haltigen Glasfaserfiltern.

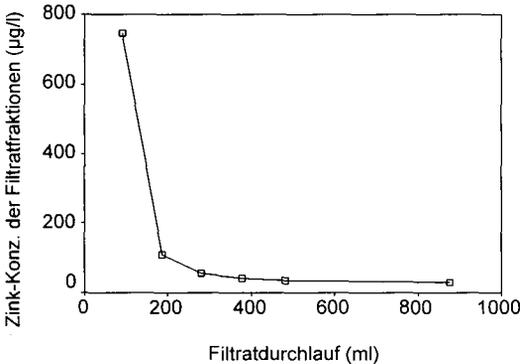


Abb.1. Zink-Konzentrationen in fortlaufenden Filtrat-Fractionen von Boden 2, entnommen nach zunehmenden Durchlaufzeiten des Zentrifugats durch die Membranfiltrationsapparatur

### 3. Ringversuch 1997 - nach DEV S4 mit standardisierter Phasentrennung

Von den 88 teilnehmenden Labors wurden folgende Materialien untersucht:

- eine Bodenprobe (Spülfeldboden aus Baggergut) sowie
- zwei Müllverbrennungsschlacken (Ergebnisse zufriedenstellend, hier nicht dargestellt)

#### DEV-S4-Präzisierung verschiedener Teilschritte der Trennung von Fest- und Flüssigphase

1. Nach dem Schütteln 15 min. Stehenlassen der Suspension zur Sedimentation der Partikel
2. Dekantieren in Zentrifugenbecher, Zentrifugation (30 min., 2000 g)
3. Membrandruckfiltration mit definierter Porenweite (0,45 µm) und definiertem Filterdurchmesser (142 mm); langsame Erhöhung des Filtrationsdruckes auf 3,5 bar, ggf. Abbruch der Filtration nach 2 h

Die Streuung der RV-Ergebnisse der Bodenprobe sind - bezogen auf die jeweiligen Mediane - insgesamt deutlich niedriger als bei den Bodenproben des 1. Ringversuches von 1995. Dennoch ist die Streuung bei einigen Parametern wie z.B. Zn und vor allem Pb unbefriedigend hoch, so daß ein weiterer Verbesserungsbedarf besteht.

**Tab. 3. Nicht DIN-konforme statistische Kenndaten der Bodenprobe des RV 1997**

|                      | <b>Cl</b><br>mg/l | <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b><br>mg/l | <b>Pb</b><br>µg/l | <b>Cd</b><br>µg/l | <b>Cu</b><br>µg/l | <b>Zn</b><br>µg/l |
|----------------------|-------------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Boden RV 1997</b> |                   |  |                   |                   |                   |                   |
| Min.                 | 0,3               | 4,5  | 2,4               | 1,3               | 69                | 147               |
| 16%-Quantil          | 0,5               | 5,4  | 11                | 2,7               | 298               | 463               |
| <b>Median</b>        | <b>1,5</b>        | <b>7,1</b>                                 | <b>26</b>         | <b>3,9</b>        | <b>333</b>        | <b>591</b>        |
| 84%-Quantil          | 3,0               | 12,5                                       | 106               | 6,6               | 401               | 890               |
| Max.                 | 11,1              | 67   | 374               | 48                | 775               | 1800              |

#### 4. Fazit und Ausblick

Im RV 1995 hat sich gezeigt, daß für die Herstellung reproduzierbarer und vergleichbarer Bodeneluate für die Schwermetall-Analytik ein genau definierter Filtrationsschritt vorgegeben werden muß.

Ein zweiter, 1997 durchgeführter RV, in dem eine präzisierte Vorschrift für die Phasentrennung vorgeschrieben wurde, führte zwar zu deutlich besseren Befunden in der Schwermetall-Analytik. Dennoch sind für einige Elemente immer noch zu hohe Schwankungsbereiche zu verzeichnen. Es ist davon auszugehen, daß diese Abweichungen zum großen Teil darauf zurückzuführen sind, daß eine Reihe von Labors sich nicht an die präzisierte Vorschrift gehalten hat. Besonders durch den vermehrten Einsatz von Druckfiltrationsapparaturen mit 142 mm Durchmesser dürfte eine Verbesserung der Vergleichbarkeit zu erwarten sein.

Die Standardisierung verschiedener Teilschritte der Trennung von Fest- und Flüssigphase wurde in die LAGA-AG Analysemethoden eingebracht, eine entsprechende LAGA-Vorschrift befindet sich z.Z. in der Abstimmung.

##### Anmerkung:

Die Eluat-Methode DEV S4 wurde bereits 1984 und ursprünglich für die Bestimmung der gelösten Stoffe in Schlämmen und Sedimenten entwickelt. Der eigentliche Anwendungsbereich waren nach unserer Einschätzung vor allem Feststoffe mit größeren Mengen an gelösten Salzen.

Die generelle Anwendbarkeit der Methode stößt jedoch dann an Grenzen, wenn damit auch die „Löslichkeit“ von Stoffen in Böden bestimmt werden soll, die allgemein in Böden eher unlöslich sind, wie z.B. oxidisch, adsorptiv oder organisch gebundene Schwermetalle.

Weil Schwermetalle auch bei geringer Löslichkeit eine relativ große Umweltrelevanz besitzen, sind die unteren Zuordnungswerte und Prüfwerte für Schwermetall-Konzentrationen in Eluaten allgemein sehr niedrig angesetzt, so daß höchste Ansprüche an die Laboruntersuchung gefordert sind. Je niedriger die „reine“ Löslichkeit von Schwermetallen in einer kontaminierten Bodenprobe ist, um so größer ist der relative Einfluß von kolloidal-partikulären Anteilen im Eluat auf das Analyseergebnis.

Die Eluierung mit destilliertem Wasser stellt damit im Vergleich zu Extraktionen, wie z.B. den CaCl<sub>2</sub>- oder NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Verfahren, eine relativ „labile“ Methode dar.

Nach unserer Auffassung wird dieses Verfahren insbesondere im Hinblick auf Schwermetalle in feinkörnigen humusreichen und elektrolytarmen Bodenproben auch bei sorgfältigster Beachtung der standardisierten Vorschrift einen vergleichsweise großen systemimmanenten Fehler aufweisen.

##### Literatur

[1] Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser- und Schlamm-Untersuchung. Schlamm und Sedimente (Gruppe S). Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4). DIN 38414. Verlag Beuth Oktober 1984.

**Phosphor- Schwefel- und Molybdänstatus  
unterschiedlich genutzter brasilianischer  
Savannenböden**

LILIENFEIN, J.\*; ZECH, W.\*; AYARZA, M.A.\*\*; VILELA, L.\*\*\*; WILCKE, W.\*

- \* Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth
- \*\* CIAT/EMBRAPA, Caixa Postal 08223, Planaltina-DF, Brasília, Brasilien
- \*\*\* EMBRAPA, Caixa Postal 08223, Planaltina-DF, Brasília, Brasilien



**Phosphor-, Schwefel- und Molybdänstatus unterschiedlich genutzter  
brasilianischer Savannenböden**

von

**LILIENFEIN,J.; ZECH,W.; AYARZA,M.A.; VILELA,L.; WILCKE,W.**

Pflanzenbau auf den nährstoffarmen Savannenböden Zentralbrasilien ist nur mit hohen Düngergaben, vor allem an P möglich. Eine angemessene Düngerdosierung erfordert die Kenntnis von Nährstoffkonzentrationen und -verfügbarkeit im Boden. Zur Untersuchung des Nährstoffstatus von Böden und seine Beeinflussung durch die Art der Landnutzung bieten sich sequentielle Extraktionsverfahren an. Während P-Konzentrationen und -Verfügbarkeit in brasilianischen Oxisols bereits untersucht wurden (Lilienfein et al., 1996), liegen kaum Daten über S- und Mo-Status dieser Böden vor (Goedert, 1983).

Das von Hedley et al. (1982) entwickelte sequentielle P-Extraktionsverfahren erlaubt die Spezierung von P-Fractionen unterschiedlicher Pflanzenverfügbarkeit. Dabei wird mit dem Bicarbonat-Extrakt der ersten Fraktion sofort pflanzenverfügbarer P und mit NaOH (2. Fraktion) mittelfristig verfügbarer P erfaßt. Verdünnte HCl (3. Fraktion) extrahiert die primären Ca-Phosphate, die in stark verwitterten Böden nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Mit heißer konzentrierter HCl (4. Fraktion) und dem darauf folgenden Gesamtaufschluß (5. Fraktion) wird überwiegend in kristallinen Eisenoxiden okkludierter P erfaßt (Agbenin und Tiessen, 1995).

Sequentielle Extraktionsverfahren für S und Mo wurden bisher nur für Böden der gemäßigten Breiten verwendet. Zucker et al. (1986) untersuchten die Schwefelformen saurer Waldböden und bestimmten neben den Gesamtgehalten auch die Anteile des  $H_2O$ -,  $MgCl_2$ - und  $KH_2PO_4$ -löslichen Schwefels. Hierbei wird mit  $KH_2PO_4$  vor allem der an Sesquioxide gebundene S extrahiert. Eine Methode zur Bestimmung von pflanzenverfügbarem S ist, analog zum P, die Extraktion mit  $NaHCO_3$  (Kilmer und Neapass, 1960).

Smith and Leeper (1969) untersuchten die Umwandlung von Dünger-Mo im Boden. Dazu wurde der Boden nacheinander mit Bicarbonat (direkt pflanzenverfügbares Mo), 0,1 M NaOH (mittelfristig verfügbares Mo) und Dithionit (resistentes, mit Al und Fe assoziiertes Mo) extrahiert. Die Autoren fanden, daß Mo, ähnlich wie P, nicht ausgewaschen, sondern langsam in schwerer verfügbare Formen umgewandelt wird. Pflanzenverfügbares Mo wird oft mit Hilfe einer Oxalatextraktion erfaßt (Rebafka et al., 1993; Lang, 1995).

Die in der Literatur bisher verwendeten Extraktionsverfahren erfassen häufig vergleichbare Pools. Obwohl P, S und Mo in ähnlicher Weise im Boden gebunden werden, wurde bisher jedoch nie versucht mit demselben Extraktionsverfahren gleichzeitig P-, S- und Mo-Pools zu charakterisieren.

Ziel dieser Arbeit war es daher, (i) die Verteilung von P, S und Mo in den Fraktionen der Hedley-Sequenz und (ii) den Einfluß der Landnutzung auf die Nährstoffpools zu untersuchen.

\* Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

\*\* CIAT/EMBRAPA, Caixa Postal 08223, Planaltina-DF, Brasilia, Brasilien

\*\*\* EMBRAPA, Caixa Postal 08223, Planaltina-DF, Brasilia, Brasilien

## Material und Methoden

Die Studie wurde in der Savannenregion Zentralbrasilien, nahe der Stadt Uberlândia (Minas Gerais) durchgeführt (Abb. 1). Das gesamte Untersuchungsgebiet nimmt eine Fläche von etwa 100 km<sup>2</sup> ein. Wir beprobten jeweils 3 tonige Oxisols (> 60 % Ton) in allen in dieser Region vorkommenden Landnutzungssystemen: produktive Weide (*Brachiaria*-Monokultur, gedüngt), traditionelle Weide (*Brachiaria*, teilweise offene Stellen, Boden verdichtet, Invasiva), *Eucalyptus*- und *Pinus*-Forst, konventionell bearbeiteter Zuckerrohracker, konventionell und im Direktsaatverfahren bearbeiteter Mais-/Sojaacker. Als Referenz wurden Böden unter Natursavanne ("Cerrado") untersucht. Auf jedem der insgesamt 24 Plots wurde eine Mischprobe, bestehend aus 5 Einzelproben genommen.

An den luftgetrockneten und auf < 2 mm gesiebten Proben der obersten 15 cm der Böden wurde eine sequentielle Extraktion nach Tiessen und Moir (1993, verändert) durchgeführt (Abb.2).

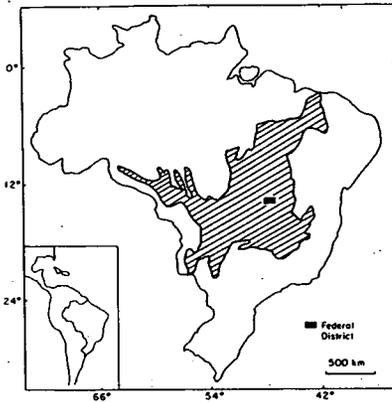


Abb. 1: Lage der Savannenregion Brasiliens (schraffierte Fläche, Goedert, 1983).

| Extraktionsmittel                     | Pool   |
|---------------------------------------|--|
| 1 g Boden                             |  |
| 0,5 M NaHCO <sub>3</sub>              | Leicht pflanzenverfügbar                               |
| 0,1 M NaOH                            | Mittelfristig pflanzenverfügbar, amorphe Al-, Fe-Oxide |
| 1 M HCl                               | Mit Ca assoziiertes P, S, Mo                           |
| Heiße konz. HCl                       | In Fe-Oxiden okkludierter P, S, Mo                     |
| HClO <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub> - | Residualfraktion                                       |
| Gesamtaufschluß                       |  |

Abb. 2: Fraktionierungsschema (Tiessen und Moir, 1993, verändert).

In den Extrakten wurde jeweils P, S und Mo bestimmt. Die Bestimmung von Gesamt-P und -S erfolgte am ICP-AES, diejenige von Mo am ICP-MS.

Die durch den Landnutzungseinfluß hervorgerufenen Unterschiede wurden varianzanalytisch untersucht (Tukey's honestly significant difference (HSD) mean separation test, Hartung und Elpelt, 1989). Die statistische Auswertung wurde mit STATISTICA für Windows 5.1 (StatSoft, 1995) durchgeführt. Die Korrelationsanalyse erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate.

## Ergebnisse und Diskussion

Die untersuchten Böden wurden alle als Anionic Acrustox (Soil Survey Staff, 1992) klassifiziert. Die wichtigsten Bodeneigenschaften sind in Tab.1 dargestellt.

Tab. 1: Spannen ausgewählter Eigenschaften der untersuchten Oxisols.

| pH<br>(H <sub>2</sub> O) | pH<br>(KCl) | C <sub>org</sub>                  | Fe <sub>o</sub> | Al <sub>o</sub> | KAK                                   |
|--------------------------|-------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------------|
|                          |             | ----- [g kg <sup>-1</sup> ] ----- |                 |                 | [cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> ] |
| 4,7-6,2                  | 4,0-5,4     | 20,1-24,8                         | 1,3-1,8         | 3,1-4,7         | 0,36-3,9                              |

*P-, S- und Mo-Fractionen*

Die Gesamtkonzentrationen im Oberboden liegen für P bei 320-570 mg kg<sup>-1</sup>, für S bei 240-290 mg kg<sup>-1</sup> und für Mo bei 3,2-3,9 mg kg<sup>-1</sup>. Diese Werte liegen im unteren Bereich der in mitteleuropäischen Böden häufig gemessenen Konzentrationen (P: 200-1500 mg kg<sup>-1</sup>, S: 200-2000 mg kg<sup>-1</sup>, Mo: 0,5-10 mg kg<sup>-1</sup>, Amberger, 1988).

Die Verteilung von P, S und Mo auf die Fraktionen ist unterschiedlich. In der Natursavanne wird P zu etwa gleichen Teilen mit den Fraktionen NaOH (38 %), HCl<sub>konz</sub> (32 %) und HNO<sub>3</sub> (29 %) extrahiert. Der Anteil des NaHCO<sub>3</sub>-P ist < 5 %, HCl-löslicher P ist nicht nachweisbar (Abb. 3). Die größte S-Fraktion in der Natursavanne ist die HNO<sub>3</sub>-Fraktion mit 34 % des Gesamt-S. Die leicht und mittelfristig pflanzenverfügbaren Fraktionen enthalten zusammen 35 % des Gesamt-S. Schwefel ist das einzige der untersuchten Nährelemente, das im verdünnten HCl-Extrakt nachweisbar ist, der Anteil am Gesamt-S in diesem Extrakt beträgt 8 %. Molybdän wird zu 87 % mit der stark gebundenen HCl<sub>konz</sub>-Fraktion extrahiert. Im NaHCO<sub>3</sub>-Extrakt ist in der Natursavanne kein Mo nachweisbar.

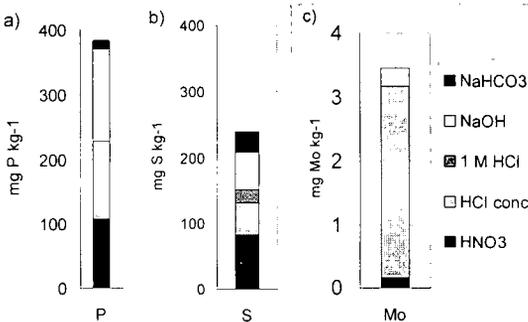


Abb. 3: Verteilung von a) P, b) S und c) Mo auf die Fraktionen in der Natursavanne.

*Landnutzungseinfluß auf die P-, S- und Mo-Fractionen*

Der Landnutzungseinfluß ist für P am deutlichsten, da P vor allem auf den Äckern stark gedüngt wird (ca. 80 kg P (ha a)<sup>-1</sup> (Abb. 4). Dünger-P reichert sich in leichter pflanzenverfügbaren Fraktionen stärker an als in schwer verfügbaren. Die NaOH-lösliche P-Fraktion steigt von 14 mg kg<sup>-1</sup> in der Natursavanne auf 24 mg kg<sup>-1</sup> im Direktsaatacker signifikant an. Trotz der teilweise starken Düngung ist kein P in der 1 M HCl-Fraktion nachweisbar, das heißt es sind keine Ca-Phosphate vorhanden. Die Weiden werden durch die im Verhältnis zum erhöhten Entzug geringe Düngung leicht an P abgereichert, die P-Konzentrationen unter Zuckerrohr und in den Forsten zeigen keinen Landnutzungseinfluß.

Schwefel und Mo werden nicht gezielt gedüngt, sondern vermutlich vor allem mit den P-Düngern eingetragen. Entsprechend geringer ist der Einfluß der Landnutzung auf die S- und Mo-Fractionen. Im NaOH-Extrakt ist unter Acker wie für P dennoch eine Anreicherung von S und Mo erkennbar, die allerdings nicht signifikant ist. Molybdän ist unter Acker im NaHCO<sub>3</sub>-Extrakt nachweisbar (< 50 µg kg<sup>-1</sup>).

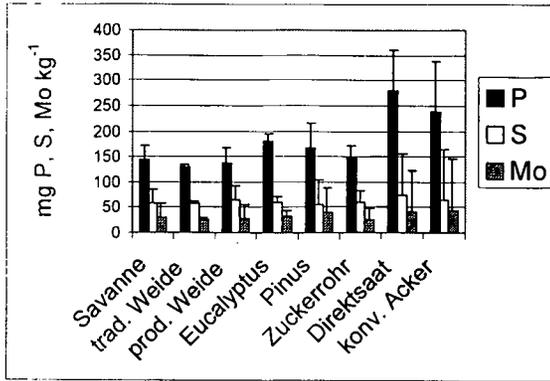


Abb. 4: P-, S- und Mo- (100-fach überhöht)-Konzentrationen im NaOH-Extrakt in den verschiedenen Landnutzungssystemen.

### Schlußfolgerungen

Die P-, S- und Mo-Konzentrationen liegen im unteren Bereich der für mitteleuropäische Böden typischen Konzentrationen. Die Verteilung von P, S und Mo auf die Fraktionen der Hedley-Extraktion in den untersuchten Oxisols ist unterschiedlich. Der Landnutzungseinfluß auf P-, S- und Mo-Konzentrationen und -spezierung ist vergleichbar, für P jedoch am stärksten ausgeprägt. Dünger-P, -S und -Mo wird v.a. in den in den leichter verfügbaren Fraktionen angereichert.

### Dank

Wir bedanken uns bei der DFG, die diese Untersuchung gefördert hat (Az. Ze 154/36-1).

### Literatur

- Agbenin, J.O. und H. Tiessen (1995): Phosphorus forms in particle-size fractions of a topequence from northeast Brazil. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 59, 1687-1639.
- Amberger, A. (1988). *Pflanzenernährung*, UTB, Stuttgart, 264 S.
- Goedert, W.J. (1983): Management of the Cerrado soils in Brazil: a review. *J. Soil Sci.* 34, 405-428.
- Hartung, J. und B. Elpelt (1989): *Multivariate Statistik*. Oldenburg-Verlag, München, 815 S.
- Hedley, M.J., J.W.B. Stewart und B.S. Chauhan (1982): Changes in inorganic and organic soil phosphorous fractions by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 970-976.
- Kilmer, V.J. und D.C. Nearpass, (1960): The determination of available sulfur in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 24, 337-340.
- Lilienfein, J., A. Freibauer, H. Neufeldt, R. Westerhof, M.A. Ayarza, J.E. da Silva, D.V.S. Resck und W. Zech (1996): Influence of land-use on the distribution of water-stable aggregates and P status of sandy and clayey "Cerrado" Oxisols, Brazil. *Proceedings of the 1st International Symposium on tropical savannas*, 323-328.
- Rebafka, F.P., B.J. Ndunguru und H. Marschner (1993): Crop residue application increases nitrogen fixation and dry matter production in groundnut (*Arachis hypogena* L.) grown on an acid sandy soil in Niger, West Africa. *Plant and Soil* 150, 213-222.
- Smith, B.H. und G.W. Leeper (1969): The fate of applied molybdate in acidic soils. *J. Soil Sci.* 20, 246-254.
- Soil Survey Staff (1996): *Keys to Soil Taxonomy*. SmSS Technical Monograph No. 19, 7th edition.
- Tiessen, H. und J.O. Moir (1993): Characterization of available P by sequential extraction. S. 75-86. *In: M.R. Carter (Hrsg.): Soil sampling and methods of analysis*. CRC Press, Boca Baton, FL.
- Zucker, A., H. Helger und W. Zech (1986): Schwefelformen saurer Waldböden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 149, 110-119.

## Verlagerungstendenzen von Schwermetallen in Böden einer ehemaligen Klärschlammdeponie

von

MERKLE, A.; STAHR, K.; KLOTZ, D.

### Frage

Untersucht wurden verschiedene Profile einer Bachau bei Stuttgart-Mühlhausen, die zwischen 1940 und 1970 als Klärschlammdeponie genutzt wurde. Mit den erhaltenen Daten sollten vertikale und laterale Verlagerungstendenzen festgestellt werden.

### Material und Methoden

Die Gesamt-Schwermetallgehalte (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn) wurden im Königswasseraufschluß (KWA) (KSVO 1992) und die Schwermetallfraktionen nach ZEIEN & BRÜMMER (1989) bestimmt. Um die Wasserlöslichkeit zu untersuchen, wurde ein Säulenmigrationsversuch mit fünf ungestörten Geländeproben im Labor durchgeführt. Als Beregnungswasser diente  $H_2O_{deion.}$

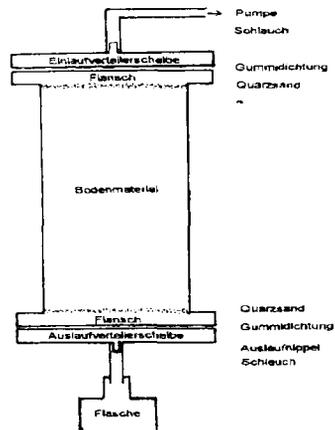


Abb. 1: Längsschnitt und Aufbau einer Säule

Für den Migrationsversuch wurden Plexiglas-Säulen mit einer Länge von 250 mm, die der Gesamtmächtigkeit von  $Y_{hh}$  und  $Y_{ho}$  des Klärschlammprofils entspricht, verwendet.

Daten der Säulen:  $L = 250 \text{ mm}$ ,  $\varnothing = 90 \text{ mm}$ ,  $A = 64 \text{ cm}^2$ ,  $V = 1590 \text{ cm}^3$ . Beregnungsmenge (3,5-facher Jahresniederschlag):  $2450 \text{ mm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{a}^{-1}$ , Versuchszeitraum: 6 Wochen.

<sup>1</sup> Institut für Bodenkunde und Standortslehre, UNIVERSITÄT HOHENHEIM, 70599 STUTTGART

<sup>2</sup> Institut für Hydrologie, GSF NEUHERBERG, 85758 OBERSCHLEISHEIM

## Ergebnisse

Das Klärschlammprofil (Reduktosol) ist carbonathaltig mit pH-Werten von 6,6 - 7,4 in den einzelnen Horizonten. Die pH-Werte in den Säulen-Eluaten lagen im Bereich von  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -gesättigter Lösungen von 8,1 - 8,3. Die elektrische Leitfähigkeit in den Eluaten erreichte 1,0 - 1,3  $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ , so daß eine starke Anreicherung mit Ionen zu erkennen ist.

## Auswaschungstendenzen

Mit Hilfe des Migrationsversuchs konnte dargestellt werden, daß eine Auswaschung von Schwermetallen aus dem Klärschlamm prinzipiell möglich ist (Abb. 1). Die Schwermetallgehalte in den Parallelen stimmten gut überein. Prinzipiell ist zu beachten, daß der Versuch unter wassergesättigten Bedingungen und damit weitgehendem Luftabschluß abließ. Dies dürfte einen mitentscheidenden Einfluß auf die Ergebnisse gehabt haben, da die Schwermetall-Mobilität von den Redox-Bedingungen maßgeblich mitbeeinflußt wird.

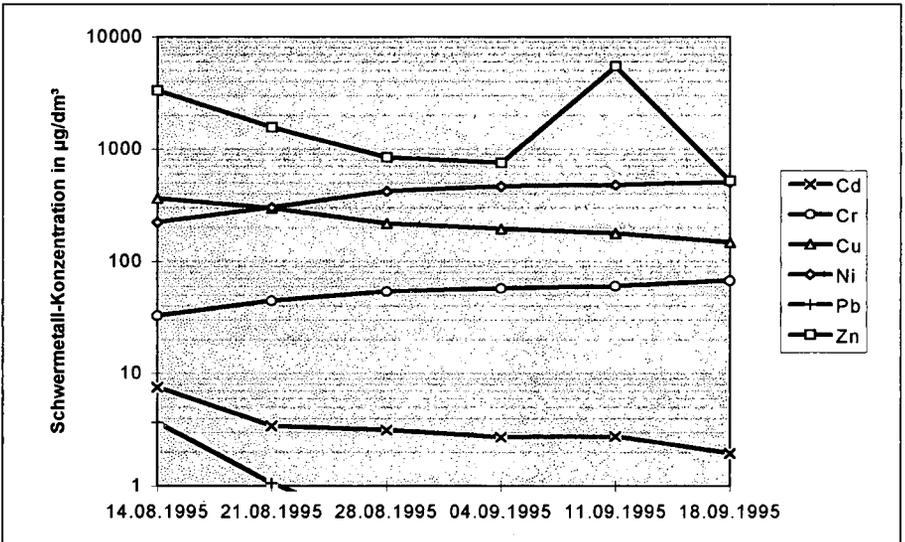


Abb. 2: Auswaschungstendenzen der Schwermetalle im Versuchszeitraum

Es waren elementbezogene Unterschiede feststellbar. Die Cd-, Cu- und Zn-Auswaschung ging mit zunehmender Versuchsdauer (pH-Erniedrigung, vermindertes Redoxpotential) zurück. Gleichzeitig stieg die Cr- und Ni-Auswaschung stark an (Tab. 1).

Tab. 1: Gemittelte Schwermetall-Konzentrationen ( $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) in den Eluaten 1 - 5 im Versuchszeitraum

| Datum      | Cd   | Cr   | Cu  | Ni  | Pb   | Zn   |
|------------|------|------|-----|-----|------|------|
| 14.08.1995 | 7,53 | 32,5 | 361 | 222 | 3,68 | 3300 |
| 21.08.1995 | 3,41 | 44,3 | 296 | 301 | 1,06 | 1560 |
| 28.08.1995 | 3,14 | 53,8 | 217 | 418 | 0,42 | 840  |
| 04.09.1995 | 2,70 | 57,0 | 194 | 464 | 0,14 | 748  |
| 11.09.1995 | 2,75 | 60,2 | 176 | 478 | 1,38 | 5430 |
| 18.09.1995 | 1,94 | 66,7 | 147 | 506 | 0,00 | 518  |

kursiv sind die Messungen an der Nachweisgrenze dargestellt

Im Juli traten hohe Niederschläge auf, so daß der Grundwasserzulauf im Reduktosol hoch war, daher wurden zum Vergleich in der Profilgrube Sickerwasserproben entnommen. Diese Sickerwässer (Tab. 2) weisen größtenteils die gleichen Schwermetallgehalte auf wie die Eluate des Migrationsversuchs (Tab. 1). Setzt man die im Versuchszeitraum ausgewaschenen Schwermetalle in Relation zu den Gesamtgehalten, so bewegen sich diese zwischen 0,007 % (Cd) und 0,17 % (Ni).

**Tab. 2:** Schwermetall-Gehalte ( $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) im Sickerwasser der Profilgrube Reduktosol (Juli 1995)

|        | Cd   | Cr   | Cu  | Fe  | Ni  | Pb   |
|--------|------|------|-----|-----|-----|------|
| Mittel | 21,1 | 15,6 | 279 | 210 | 380 | 12,7 |

### Schwermetallbelastung und -gefährdung

Die festgestellten sehr hohen Gesamt-Schwermetall-Gehalte (Tab. 3) übertreffen die in der KSVO (1992) festgelegten Grenzwerte für Klärschlämme je nach Element um das 4- bis 80-fache.

**Tab. 3:** Schwermetall-Gesamtgehalte ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) des vergleyten Reduktosols

| Horizont | Tiefe (cm) | Cd  | Cr    | Cu    | Fe    | Mn   | Ni   | Pb   | Zn    |
|----------|------------|-----|-------|-------|-------|------|------|------|-------|
| O        | +5-0       | 139 | 75500 | 3960  | 64700 | 1470 | 1920 | 3880 | 15200 |
| Yhh      | 0-15       | 146 | 35400 | 4870  | 58600 | 1100 | 1790 | 3750 | 15800 |
| Yho      | 16-25      | 153 | 42700 | 4730  | 53000 | 812  | 1490 | 3330 | 14500 |
| Yhor     | 26-50      | 423 | 74400 | 11100 | 94000 | 1270 | 2080 | 5690 | 32400 |
| Yhr      | 51-105     | 546 | 64300 | 11200 | 93700 | 1580 | 2100 | 5950 | 34100 |

Bei der durch eine sequentielle Extraktion bestimmten Schwermetall-Bindung ergaben sich deutliche Unterschiede zwischen dem organischen Profil und den mineralischen Profilen. Es konnten Abhängigkeiten der Schwermetall-Mobilität von den Faktoren Gesamtgehalt, pH-Wert, Redoxverhältnisse und organische Substanz aufgezeigt werden. Betrachtet man die mobile plus die leicht nachlieferbare Fraktion, ergibt sich eine abnehmende Bindungsstabilität von  $\text{Cr, Fe} > \text{Pb, Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Cd}$ , die in den mineralischen Profilen und dem organischen Profil kaum differiert. Als Beispiel sind die Cd-Werte des Reduktosols dargestellt (KSVO-Grenzwert für Cd-Gesamtgehalt:  $1,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

**Tab. 4:** Absolute ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) und relative Cd-Gehalte der einzelnen Fraktionen

| Horizont | Tiefe in cm | KWA ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | mobil |     | leicht nachlieferbar |      | Mn-Oxide |      | organ. geb. |      |
|----------|-------------|--|-------|-----|----------------------|------|----------|------|-------------|------|
|          |             |  |       | %   |                      | %    |          | %    |             | %    |
| O        | +5-0        | 140,0                                    | 1,63  | 1,0 | 35,3                 | 22,5 | 15,8     | 9,9  | 56,2        | 35,2 |
| Yhh      | 0-15        | 146,0                                    | 1,30  | 0,9 | 59,9                 | 39,5 | 16,4     | 10,9 | 40,4        | 26,6 |
| Yho      | 16-25       | 153,0                                    | 1,30  | 0,7 | 67,1                 | 37,9 | 17,4     | 9,8  | 41,7        | 23,5 |
| Yhor     | 26-50       | 423,0                                    | 5,33  | 1,1 | 252,0                | 51,1 | 50,8     | 10,3 | 93,3        | 18,9 |
| Yhr      | 51-105      | 547,0                                    | 12,7  | 2,1 | 384,0                | 64,4 | 50,9     | 8,5  | 75,0        | 12,6 |

Addiert man die ersten vier Fraktionen (einschließlich der organischen Fraktion) liegen die meisten Schwermetalle darin gebunden vor (ca. 70 - 80 %), d.h. sie sind potentiell pflanzenverfügbar.

### **Schlußfolgerung**

Die hohe potentielle Pflanzenverfügbarkeit der Schwermetalle, die Wasserlöslichkeit sowie die im Yhr-Horizont des Klärschlammprofils (Reduktosol) ansteigende Mobilität und die Sickerwasseranalysen deuten auf eine Schwermetall-Auswaschung aus den Schlammbecken hin (da in tieferen Bereichen der Schlammdeponie mit ähnlichen Milieubedingungen und Schwermetall-Verhältnissen zu rechnen ist). Inwieweit diese vertikale Verlagerung schädlich ist, hängt davon ab, ob die Schwermetalle ins Grundwasser (hoch anstehend, der Grundwasserflurabstand zum Muschelkalk-Grundwasser beträgt etwa 10 - 15 m) gelangen. Dies ist wiederum abhängig von der Wasserbewegung, der Filterstrecke, den Sorptionskapazitäten der unterlagernden Schichten und nicht zuletzt der Zeit.

### **Literatur:**

- KLOTZ, D. (1992): Erfahrungen mit Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffmigration. GSF-Bericht 7/91.
- KSVO (1992): Abfall-Klärschlammverordnung. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Bundesgesetzblatt 1: 912 - 934. Bonn.
- MERKLE, A. (1996): Schwermetallbelastung und -gefährdung von Böden in einer als Klärschlammdeponie genutzten Aue. Diplomarbeit. Univ. Hohenheim, unveröff.
- ZEIEN, H. & BRÜMMER, W. (1989): Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. - Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesell. 591: 505 - 510.

### **Dank:**

Wir danken dem Institut für Hydrologie der GSF Neuherberg für die Bereitschaft zur Zusammenarbeit und die Bereitstellung der Versuchssäulen, sowie für die fachlichen Ratschläge.

## Chemische Beschaffenheit subhydrischer Böden in Parkteichen des Ruhrgebietes

von

MEUSER, H.

### 1. Einleitung

Wenig Beachtung fanden bislang die Unterwasserböden kleiner urbaner Gewässer, die häufig in Stadtparks oder Forstflächen zu finden sind. Stark eutrophierte Teiche neigen insbesondere durch die Entstehung von Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) im Sediment zu Geruchsbelästigungen und müssen folglich in kontinuierlichen Abständen entschlammt werden. Bei der Entschlammung können dabei entsorgungsspezifische Probleme auftreten, da die Schlämme von Teichen aus dem Verdichtungsraum einen hohen Schadstoffstatus aufweisen können. Welche Nähr- und Schadstoffsituation im einzelnen vorliegen kann, soll im folgenden an 10 typischen Teichen aus Essen dargelegt werden.

### 2. Die Untersuchungsstandorte und ihr Einzugsgebiet

Bei allen 10 Untersuchungsstandorten handelt es sich um Teiche mit einer Flächengröße von 150 bis 2500 m<sup>2</sup>. Die Standorte 1 bis 4 befinden sich im Stadtteil Borbeck-Mitte, der sich durch einen hohen Versiegelungsgrad von 44 %, hohe Flächenanteile für Gewerbe/Industrie und Siedlung und sehr geringe land- bzw. forstwirtschaftliche Flächenanteile auszeichnet. Die Standorte 5 bis 7 sind dem Stadtteil Huttrop zuzuordnen, dessen Versiegelungsgrad mit 50 % noch höher ausfällt und dessen Flächenanteile sowohl für die Bereiche Gewerbe/Industrie und Siedlung, als auch für den Bereich Landwirtschaft und Forstwirtschaft dem Stadtteil Borbeck-Mitte vergleichbar sind. Beide Gebiete sind damit als typische urban-industrielle Verdichtungsräume anzusehen, die zudem auch über einen hohen Anteil an Verkehrsflächen verfügen. Ein ganz anderes Bild ergibt sich für die Stadtteile, in denen die Untersuchungsstandorte 8 bis 10 liegen. Bei deutlich geringeren Versiegelungsgraden (20 bis 24 %) liegen erheblich höhere Flächenanteile für Landwirtschaft und Wald vor.

Bei den Sedimenten dominiert die Farbe schwarz, die auf anaerobe Prozesse schließen läßt. Das wird unterstützt durch den häufig feststellbaren  $H_2S$ -Geruch. Bei den Wassertiefen lassen sich zwei Hauptgruppen differenzieren. Die Standorte 1, 3, 4 und 9 weisen lediglich eine geringe Wassertiefe  $\leq 30$  cm auf, während die Standorte 2, 5, 6, 7 und 10 eine tiefere Beckenmorphologie anzeigen.

### 3. C-Gehalte, Nährstoffversorgung und pH-Werte (Tab. 1)

Insbesondere die dem urban-industriellen Einzugsgebiet zuzuordnenden Untersuchungsstandorte zeichnen sich im Sediment durch einen hohen C-Gehalt aus. Die C-Zufuhr ist überwiegend das Resultat pflanzlicher Einträge (z. B. in Form von Fallaub) und weniger auf die Sedimentation von Kohle- oder Aschepartikeln zurückzuführen, da die N (org.-)Gehalte ebenfalls erhöht sind und das

C/N-Verhältnis zwischen 13 und 18 liegt. Eine Ausnahme stellt Standort 1 mit einem C/N-Verhältnis von 24 dar, das auf die Beimengung C-reicher, aber N-armer Kohle- oder Aschepartikel schließen läßt [1]. Im Bereich der urban-industriell geprägten Standorte zeigen die P- und K-Gehalte ein uneinheitliches Bild. Von Standort 1 und 3 abgesehen kann allerdings festgehalten werden, daß die  $P_2O_5$ -Gehalte auf mittlerem Niveau liegen. Eine starke P-Eutrophierung weist lediglich Standort 1 auf. Die  $K_2O$ -Gehalte sind im Falle von Standort 1 als besonders hoch einzuordnen. Die drei im landwirtschaftlich geprägten Einzugsgebiet befindlichen Standorte 8 bis 10 zeigen hinsichtlich Phosphor einen tendenziell höheren Eutrophierungsgrad an als die urban-industriell geprägten Untersuchungsstandorte. Die pH-Werte der 10 Sedimente unterscheiden sich nahezu nicht. Die Werte liegen stets im neutralen bis schwach alkalischen Bereich (6.9 bis 7.5), im Falle von Standort 10 im schwach sauren Bereich. Die pH-Werte der Teichsedimente entsprechen damit den in urbanen Räumen (z.B. auf Gartenstandorten) üblicherweise anzutreffenden Werten [2].

#### 4. Schadstoffgehalte

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Schadstoffanalysen zusammengefaßt. Vergleicht man die Gehalte mit den für das Stadtgebiet von Essen gültigen Hintergrundwerten der Oberböden (0 - 30 cm) aus Lößlehm, die keine Fremdbeimengungen wie Bauschutt und Aschen enthalten [3], dann zeigt sich, daß den Sedimenten der Oberflächengewässer eine Senkenfunktion zukommt. Dies wird insbesondere bei den Standorten des urban-industriellen Verdichtungsraumes (Nr. 1 bis 7) deutlich, die in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle erhöhte As-, Cd-, Cu, Hg-, Pb- und Zn-Werte aufweisen. Eine besonders hohe Schadstoffakkumulation liegt in dem Stadtteil Borbeck-Mitte vor, der von der montan-industriellen Schwerindustrie geprägt ist und neben Metallen auch auffällig hohe Werte organischer Schadstoffe (Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe als  $\Sigma$  PAK und Leitsubstanz Benzo(a)pyren) anzeigt. Die Elemente Chrom und Nickel sind in den suhydrischen Sedimenten nicht erhöht. Bei den im Außenbereich gelegenen Standorten 8 bis 10 liegen vergleichsweise niedrige Schadstoffgehalte vor, die in der Mehrzahl der Fälle die Hintergrundwerte der terrestrischen Oberböden nicht überschreiten.

#### 5. Diskussion der Ergebnisse

Bei den Sedimenten mit Ausnahme von Standort 10 liegt jeweils ein schwarzes,  $H_2S$ -geruchsintensives Substrat vor, das bodensystematisch dem Faulschlamm (Sapropel) zuzuordnen ist.

Die Nährstoffverhältnisse schwanken zwischen den untersuchten Sedimenten erheblich. Generell kann jedoch ein erhöhter N- und P-Status ausgemacht werden, der sich auch auf die Teiche mit landwirtschaftlichem Einzugsgebiet erstreckt. Für den Nährstoffeintrag sind verschiedene Ursachen denkbar (Tab. 3). Bei allen Standorten kommt es zu einem großen Eintrag von Fallaub, da die Gehölze bis unmittelbar an die Wasserflächen reichen. In den Sedimenten wurde häufig Laubdetritus angetroffen. Abschwemmungen von gedüngten Acker- oder Gartenflächen sind nur bei den Standorten 8 und 10 möglich. Die Fütterung von Wassergeflügel mußte den Nährstoffhaushalt der Sedimente von Standort 2 und 6 beeinflussen haben, während bei allen anderen Teichen entweder keine Tiere vorhanden sind oder eine Zugänglichkeit zum Ufer unmöglich ist.

Die Frage nach möglichen Einleitern ist nicht nur in Hinblick auf den Nährstoffhaushalt von Bedeutung. Die auffällig hohen Schadstoffgehalte der Standorte 2 und 3 dürften das Resultat einer Eintrages durch eine schadhafte Kanalisation bzw. durch einen Sickerwasserzutritt aus einer registrierten Altlastenverdachtsfläche (ehemalige Müllkippe) sein. Bei den Standorten 5 bis 7 induzierte die direkte Zuleitung von Abwässern aus mehreren Klärteichen einer Kommunalen Kläranlage eine Schadstoffanreicherung im Sediment. Außerdem haben in erheblichem Umfang weggeworfene Müllbestandteile Auswirkungen auf den Nähr- und Schadstoffgehalt. Für alle Standorte gilt, daß die ungünstige Beckenmorphologie (sehr geringe Wassertiefe), der Blattfall der Ufervegetation sowie die Deposition von Stäuben Hauptquellen der Nähr- und Schadstoffeinträge sind [4].

**Literatur:**

- [1] Meuser, H.; Wüstefeld, M.; Bailly, F.: Wasser und Boden, H. 8, 1996.
- [2] Meuser, H.: Schriftenreihe des Instituts für Pflanzenernährung und Bodenkunde der Universität Kiel, 1996.
- [3] Meuser, H.; Strehlau, K.: Beiträge zum Umweltschutz in Essen, 12, 1996.
- [4] Besch, W.-K.; Hamm, A.; Lenhart, B.; Metzger, A.; Scharf, B.; Steinberg, C.: Ecomed-Verlag, 1985, Landsberg.

**Tab.1: C-Gehalte, Nährstoffgehalte und pH-Werte der 10 Untersuchungsstandorte**

n.n. = nicht nachweisbar

n.e. = nicht ermittelt

| Stadtteil         | Standort          | Nr. | C<br>Masse-% | N<br>mg/100g | C/N | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>mg/100g | K <sub>2</sub> O<br>mg/100g | pH<br>CaCl <sub>2</sub> |
|-------------------|-------------------|-----|--------------|--------------|-----|--|-----------------------------|-------------------------|
| Borbeck-<br>Mitte | Gerschermannweg   | 1   | 8.5          | 360          | 24  | 39                                       | 37                          | 7.5                     |
|                   | Schloßpark        | 2   | 4.2          | 254          | 17  | 4  | 13                          | 7.1                     |
|                   | Pausmühlenbach I  | 3   | 4.7          | 301          | 16  | 18                                       | 25                          | 7.2                     |
|                   | Pausmühlenbach II | 4   | 5.8          | 325          | 18  | 6  | 9                           | 7.3                     |
| Huttrop           | Stattrops Aue I   | 5   | 12.0         | 947          | 13  | n.n.                                     | 9                           | 7.4                     |
|                   | Stattrops Aue II  | 6   | 5.7          | 394          | 15  | 3  | 11                          | 7.5                     |
|                   | Stattrops Aue III | 7   | 12.0         | 734          | 16  | 7  | 22                          | 7.3                     |
| Kettwig           | Am Stadtbad       | 8   | 1.5          | 1050         | 14  | 19                                       | n.e.                        | 6.9                     |
| Bredene           | Beckmannbusch     | 9   | 4.3          | 240          | 18  | 31                                       | 21                          | 7.5                     |
| Haarzopf          | Haus Stein        | 10  | 1.4          | 101          | 14  | 16                                       | 15                          | 6.3                     |

**Tab. 2: Schadstoffgehalte (Angaben in mg/kg) der 10 Untersuchungsstandorte**

Bap = Benzo(a)pyren  
 n.n. = nicht nachweisbar  
 n.e. = nicht ermittelt

| Stadtteil                       | Standort          | Nr. | As | Cd  | Cr   | Cu   | Hg  | Ni   | Pb  | Zn   | Bap  | ΣPAK |
|---------------------------------|-------------------|-----|----|-----|------|------|-----|------|-----|------|------|------|
| Borbeck-Mitte                   | Gerschermannweg   | 1   | 15 | 2.9 | 29   | 104  | 1.7 | 29   | 234 | 1180 | 1.6  | 14.4 |
|                                 | Schloßpark        | 2   | 11 | 3.3 | 24   | 56   | 0.2 | 17   | 150 | 851  | 1.3  | 11.3 |
|                                 | Pausmühlenbach I  | 3   | 30 | 4.9 | 20   | 56   | 0.4 | 18   | 977 | 1950 | 1.5  | 11.9 |
| Huttrop                         | Pausmühlenbach II | 4   | 39 | 0.2 | n.n. | n.n. | 0.1 | n.n. | 15  | 136  | n.n. | 0.2  |
|                                 | Stattrops Aue I   | 5   | 10 | 2.3 | 21   | 50   | 0.2 | 18   | 84  | 430  | n.n. | n.n. |
|                                 | Stattrops Aue II  | 6   | 8  | 0.6 | 24   | 29   | 0.1 | 12   | 40  | 152  | 0.4  | 3.5  |
|                                 | Stattrops Aue III | 7   | 7  | 1.6 | 23   | 41   | 0.3 | 15   | 79  | 358  | n.n. | 0.7  |
| Kettwig<br>Bredeneß<br>Haarzopf | Am Stadtbad       | 8   | 6  | 0.6 | 24   | 12   | 0.1 | 16   | 32  | 96   | n.n. | n.n. |
|                                 | Beckmannsbusch    | 9   | 9  | 1.7 | 32   | n.e. | 0.2 | 23   | 183 | n.e. | 0.9  | 7.6  |
|                                 | Haus Stein        | 10  | 7  | 0.6 | 32   | 20   | 0.1 | 21   | 45  | 121  | 0.9  | 5.4  |
|                                 | Löblehm*          |     | 9  | 0.9 | 33   | 15   | 0.1 | 18   | 51  | 187  | 0.1  | --   |

\* Hintergrundwerte von terrestrischen Oberböden im Stadtgebiet von Essen

**Tab. 3: Zusammenstellung möglicher Ursachen für den Eintrag von Nähr- und Schadstoffen in die Sedimente der 10 Untersuchungsteiche**

| Standort                             | Nr. | Laubfall vom Uferstrand | Äcker/Gärten im Einzugsgebiet (Erosion) | Einleiter                               | Entenfütterung möglich |
|--------------------------------------|-----|-------------------------|---|---|------------------------|
| Gerschermannweg<br>Schloßpark        | 1   | ja                      | nein                                    | nicht bekannt                           | nein                   |
|                                      | 2   | ja                      | nein                                    | Einleitung aus schadhafter Kanalisation | ja                     |
| Pausmühlenbach I                     | 3   | ja                      | nein                                    | Sickerwasserzutritt aus Altablagerung   | nein                   |
| Pausmühlenbach II<br>Stattrops Aue I | 4   | ja                      | nein                                    | nicht bekannt                           | nein                   |
|                                      | 5   | ja                      | nein                                    | Zulauf aus Klärschlammteichen           | nein                   |
| Stattrops Aue II                     | 6   | ja                      | nein                                    | Zulauf aus Klärschlammteichen           | ja                     |
| Stattrops Aue III                    | 7   | ja                      | nein                                    | Zulauf aus Klärschlammteichen           | nein                   |
| Am Stadtbad<br>Beckmannsbusch        | 8   | ja                      | ja                                      | nicht bekannt                           | nein                   |
|                                      | 9   | ja                      | nein                                    | Zulauf von Autobahnabwässern            | nein                   |
| Haus Stein                           | 10  | ja                      | ja                                      | nicht bekannt                           | nein                   |

**Quellen- und Senkenfunktion eines nordwestdeutschen Niedermoors  
für klimarelevante Spurengase bei unterschiedlichem  
Wiedervernässungsmanagement**

von

**MEYER, K.; HÖPER, H.; BLANKENBURG, J.**

**Einleitung**

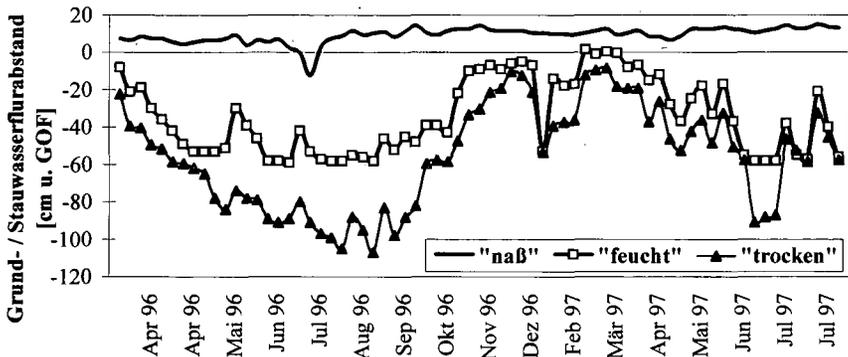
In Deutschland gibt es rund 1 Mio. Hektar Niedermoore, deren Stickstoff- und Kohlenstoffvorrat auf  $1,2 \cdot 10^8$  t N bzw.  $1,8 \cdot 10^9$  t C geschätzt wird (KUNTZE, 1993). Die für die landwirtschaftliche Nutzung erforderliche Entwässerung führt zu Veränderungen der Gefügeeigenschaften und der Stoffdynamik. Das Moor verliert seine Senkenfunktion für Kohlenstoff und Stickstoff im Landschaftshaushalt und wird zu einer bedeutenden Kohlendioxidquelle. Zur Wiederherstellung der Senkenfunktion und der Funktion als Feuchtbiotope müssen Niedermoore wiedervernässt werden. In Abhängigkeit von der Topographie, den nutzbaren Wasserressourcen und den Zielen der Gebietsentwicklung aus Sicht des Natur- und Artenschutzes werden im Gelände Bereiche unterschiedlicher Grundwasserflurabstände entstehen. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es daher, die Auswirkungen unterschiedlicher Wiedervernässungsintensitäten eines vormals intensiv landwirtschaftlich genutzten Niedermoors auf die Freisetzung und den Verbrauch der klimarelevanten Spurengase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  zu ermitteln.

**Material und Methoden**

Die Untersuchungen wurden im Gebiet der Dümmerniederung, etwa 90 km südlich von Bremen, durchgeführt. Der Boden des Untersuchungsstandortes ist ein flaches Mulm- (Norm) Niedermoor (Verlandungs-/Überflutungsmoor) mit einer Moormächtigkeit inklusive Mudde zwischen 70 und 110 cm. Einige Kenndaten des Bodens (0-20 cm Tiefe): Rohdichte:  $450 \text{ g l}^{-1}$ ,  $C_{\text{org}}$ : 25,2 %, C/N: 13,  $C_{\text{mik}}$ :  $2947 \mu\text{g g}^{-1}$  TS (CFE; JOERGENSEN, 1995) und  $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ : 4,7. Die mittlere Jahresniederschlagshöhe beträgt 698 mm bei einer Jahresmitteltemperatur von  $9,1^\circ\text{C}$ . Auf der Versuchsfläche wurden drei Vernässungsvarianten von jeweils 1,5 ha Größe eingerichtet: permanenter Überstau 5-10 cm über Geländeoberfläche ('naß', seit 1995), Grabeneinstau 25 cm unter Geländeoberfläche ('feucht', seit 1993) und eine nicht vernähte Variante ('trocken'). Die Bestimmung der  $\text{CO}_2$ -,  $\text{CH}_4$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Flußraten erfolgt in der Regel wöchentlich nach der 'closed chamber'-Methode (MOSIER, 1989) ( $0,22 \text{ m}^2$  Grundfläche) mit zwölf Wiederholungen je Variante, wovon sechs zur Ermittlung der  $\text{CO}_2$ -Freisetzung aus dem Moorkörper bewuchsfrei gehalten werden. Die Analyse der Gasproben erfolgt gaschromatographisch (GC-ECD/FID, Shimadzu). Bodenlösung wird mit keramischen Kerzen (P 80, Hoechst Ceramtec, Marktredwitz) in 25 cm und 50 cm Tiefe bei einem Unterdruck von 400 hPa gewonnen.

**Ergebnisse und Diskussion**

Der Verlauf der Grund- bzw. Stauwasserflurabstände (Abb.1) zeigt für die Variante 'trocken' eine erhebliche Jahresamplitude mit einem Abfall der Wasserstände im Sommer auf 1 m unter Geländeoberfläche (GOF). Durch die Vernässung über Grabeneinstau ('feucht') konnte ein Abfallen der Wasserstände unter 60 cm unter GOF verhindert werden. Der Überstau der Variante 'naß' wird seit Herbst 1995 konstant gehalten.



**Abb 1:** Jahreszeitlicher Verlauf der Grund- bzw. Stauwasserflurabstände der Varianten 'naß', 'feucht' und 'trocken' von März 1996 bis August 1997

Die  $\text{N}_2\text{O}$ -Freisetzungsraten (Abb. 2) der nicht überstauten Varianten ('feucht', 'trocken') wiesen Spannweiten von  $0\text{--}865 \mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$  auf. Dagegen wurden bei permanentem Überstau ('naß')  $\text{N}_2\text{O}$ -Aufnahmeraten bis zu  $80 \mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$  beobachtet und nur nach kurzzeitigem Trockenfallen der Fläche Emissionen bis zu  $40 \mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$  festgestellt. Die  $\text{N}_2\text{O}$ -Aufnahme deutet auf eine denitrifikative  $\text{N}_2\text{O}$ -Reduktion zu  $\text{N}_2$  im Überstauwasser hin. Erhöhte  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen traten sowohl 1996 als auch 1997 nur bei Grundwasserflurabständen zwischen 20 und 60 cm unter GOF auf. Emissionsspitzen waren nach Frieren und Wiederauftauen des Bodens im Spätwinter und im Herbst bei Vorhandensein von Nitrat (bis zu  $18 \text{ mg NO}_3\text{-N l}^{-1}$  Sickerwasser) im Boden und Wiederanstieg der Grundwasserstände zu beobachten. Nahezu 80 % der  $\text{N}_2\text{O}$ -Freisetzung der Variante 'feucht' im Jahr 1996 waren auf diese Emissionsspitzen zurückzuführen. Emissionsereignisse nach Bodenfrost deuten auf eine verbesserte C- und N-Verfügbarkeit, möglicherweise durch verstärktes Absterben mikrobieller Biomasse bei Wechselrösten, hin. Daneben dürften durch die gefrorene Bodenoberfläche veränderte Diffusionsverhältnisse zu einer Akkumulation von  $\text{N}_2\text{O}$  im Boden führen, welches nach dem Auftauen entweichen kann.

Während im Jahr 1996 moderate Wiedervernässung ('feucht') eine signifikante Erhöhung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Freisetzung zur Folge hatte (Tab. 1), trat 1997 bis Juli ein gegenteiliger Effekt auf. Durch den zeitweiligen Überstau der Variante 'feucht' im Februar wurden erhöhte Emissionen durch Frost- und Wiederauftauzyklen verhindert. Die Variante 'naß' war 1996 und 1997 eine Senke für  $\text{N}_2\text{O}$  (Tab.1).

Die Variante 'naß' war im gesamten Untersuchungszeitraum eine Methanquelle (Abb.2; Spannweite  $288\text{--}41073 \mu\text{g CH}_4\text{-C m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ). Die sehr hohen Raten der  $\text{CH}_4$ -Freisetzung nach vollständiger, ganzjähriger Überstauung deuten auf eine hohe C-Verfügbarkeit für die Methanogenese hin. Ein Hinweis hierauf können die DOC-Konzentrationen in der Bodenlösung mit Maximalwerten von über  $600 \text{ mg C l}^{-1}$  sein. Ein Vergleich der kumulierten Freisetzungsraten von April bis Juli 1996 ( $311 \text{ kg CH}_4\text{-C ha}^{-1}$ ) mit denen im Jahr 1997 ( $324 \text{ kg CH}_4\text{-C ha}^{-1}$ ) zeigt, daß auch im dritten Jahr der permanenten Überstauung die  $\text{CH}_4$ -Emissionen noch nicht abnehmen. Die jahreszeitliche Variation der  $\text{CH}_4$ -Emissionen (Variante 'naß') kann zu 89 % durch die Bodentemperatur (10 cm Tiefe) als Regelgröße erklärt werden ( $\text{CH}_4\text{-C} [\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}] = 516,4 e^{0,22 \text{ Bodentemperatur}}$ ;  $n = 61$ ).

Im Gegensatz hierzu waren die Varianten 'feucht' und 'trocken' im Jahr 1996 Senken für Methan (Tab. 1). Auffallend hohe Emissionen bis zu  $285 \mu\text{g CH}_4\text{-C m}^{-2} \text{h}^{-1}$  waren nur im April 1996 nach dem Auftauen des gefrorenen Moorkörpers festzustellen. Der zeitweise Überstau der Fläche 'feucht' im Winter 1996/97 führte nur zu einem geringen Anstieg der Methanemissionen, da offensichtlich bei

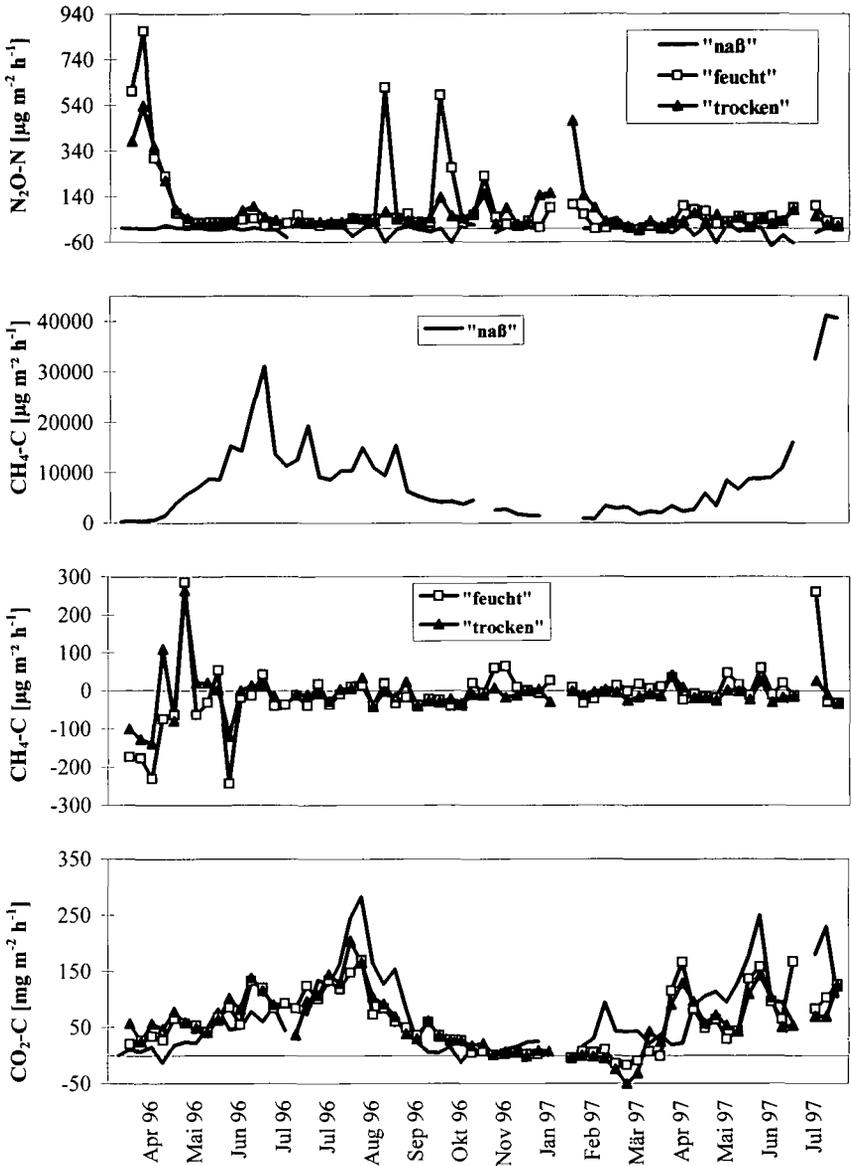


Abb. 2: Mittlere N<sub>2</sub>O-N, CH<sub>4</sub>-C und CO<sub>2</sub>-C-Flußraten der Varianten 'naß', 'feucht' und 'trocken' von März 1996 bis August 1997 (n = 6, CO<sub>2</sub> wurde an vegetationsfreien Meßplätzen bestimmt)

**Tab. 1:** Kumulierte N<sub>2</sub>O-, CH<sub>4</sub>- und CO<sub>2</sub>- Freisetzungs- und Verbrauchsdaten in 1996 und 1997

|           | N <sub>2</sub> O-N<br>[g ha <sup>-1</sup> ] |                   | CH <sub>4</sub> -C<br>[kg ha <sup>-1</sup> ] |                   | CO <sub>2</sub> -C<br>[kg ha <sup>-1</sup> ] |                   |
|-----------|---|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|
|           | Apr.-Dez.<br>1996                           | Jan.-Jul.<br>1997 | Apr.-Dez.<br>1996                            | Jan.-Jul.<br>1997 | Apr.-Dez.<br>1996                            | Jan.-Jul.<br>1997 |
| 'naß'     | -179 *                                      | -381 *            | 497 *  | 351 *             | 3627   | 3720 *            |
| 'feucht'  | 6826 *                                      | 2846 *            | -1,45  | 1,07 *            | 3550   | 2784 *            |
| 'trocken' | 4632  | 4199              | -0,67  | -0,44             | 3723   | 1992              |

\*Abweichung von der Variante 'trocken' (LSD-test, n=6, P < 0.05) - **negative Werte = Senke** -

Bodentemperaturen unter 4° C die Aktivität der methanogenen Mikroflora sehr gering war. Bisherige Ergebnisse des Jahres 1997 der Variante 'feucht' deuten darauf hin, daß bei niedrigeren Grundwasserflurabständen (Abb. 1) die Methanoxidationskapazität der methylophilen Mikroflora nicht ausreicht, um in anaeroben Bereichen tieferliegender Torfschichten produziertes CH<sub>4</sub> vollständig zu oxidieren.

Die Kohlendioxidflüsse wurden an vegetationsfrei gehaltenen Stellen bestimmt und stellen daher Netto-Torfmineralisationsraten dar. Der Zeitverlauf der CO<sub>2</sub>-Freisetzung wies eine deutliche jahreszeitliche Dynamik entsprechend der Bodentemperatur auf (Abb. 2), wobei die größten CO<sub>2</sub>-Flußraten auf der Variante 'naß' bei hohen Bodentemperaturen erreicht wurden. Im Jahr 1996 waren die CO<sub>2</sub>-Gesamtemissionen auf der Variante 'trocken' am höchsten, gefolgt von der permanent überstauten Variante (Tab.1). Dagegen waren von Januar bis Juli 1997 die höchsten Emissionen auf der Variante 'naß' und die niedrigsten auf der Variante 'trocken' festzustellen. Diese Ergebnisse, wie auch die sehr hohen CH<sub>4</sub>-Emissionen deuten auf eine initiale, sehr große anaerobe C-Verfügbarkeit bei permanentem Überstau eines langjährig entwässerten Niedermoors hin. Unklar bleibt, wie lange die anaeroben Umsetzungen sich auf diesem hohen Niveau fortsetzen werden. Durch Wiedervernäsungsmaßnahmen, welche noch eine extensive landwirtschaftliche Nutzung ermöglichen (Variante 'feucht'), kann nach bisherigen Ergebnissen die Torfmineralisation nur unwesentlich gemindert werden (Tab. 1). Mittels einer schrittweisen multiplen Regression konnten Bodentemperatur und Grundwasserflurabstand als signifikante Steuergrößen der CO<sub>2</sub>-Freisetzung der Varianten 'feucht' und 'trocken' bestimmt werden. Die durch die Regression erklärte Variabilität zwischen gemessenen und berechneten CO<sub>2</sub>-Freisetzungsraten lag bei 61 % (n = 110). Anhand der bisherigen Ergebnisse sind daher längerfristige Prognosen zur C-Dynamik nach Wiedervernäsung von Niedermooren nur bedingt möglich.

Diese Untersuchungen werden im Rahmen des Verbundvorhabens 'Ökosystemmanagement für Niedermoore' mit Mitteln des BMBF (BEO-0339558) gefördert

### Literatur

- JOERGENSEN, R.G., 1995: The fumigation extraction method to estimate soil microbial biomass: Extraction with 0.01 M CaCl<sub>2</sub>. *Agrobiol. Res.*, 48: 319-324.
- KUNTZE, H., 1993: Moore als Senken und Quellen für C und N. *Mitt. Deutsch. Bodenkdl. Ges.*, 69: 277-280.
- MOSIER, A.R., 1989: Chamber and isotope techniques. In: Andreae, M.O., Schimel, D.S. [Eds.], *Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester.

## Standardisierung der Ultraschalldispergierungsenergie für die Korngrößenfraktionierung

von

SCHMIDT, M.W.; RUMPEL, C.; KÖGEL-KNABNER, I.

### 1 Einleitung

Die physikalische Fraktionierung nach Korngröße und/oder Dichte der Partikel hat sich als sinnvolle Methode zu Trennung von organo-mineralischen Komplexen erwiesen. Vor der Fraktionierung wird häufig mit Ultraschall dispergiert, um Veränderungen durch chemische Vorbehandlung zu vermeiden. Die zur Dispergierung eingesetzte Energie variierte in bisherigen Untersuchungen erheblich (90 bis 5350 J/ml, CHRISTENSEN, 1992). Systematische Untersuchungen der zur vollständigen Dispergierung von Böden notwendigen Energie wurden bisher nicht durchgeführt. Auch die tatsächlich aufgewandte Ultraschallenergie wird in vielen Fällen nicht kalibriert.

In der vorliegenden Untersuchung wurde

- i) die Ultraschallenergie verschiedener Ultraschallgeräte mit Hilfe einer einfachen kalorimetrischen Methode kalibriert,
- ii) die notwendige Energie zur vollständigen Dispergierung von Böden unterschiedlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften bestimmt, und
- iii) die Bildung von Artefakten durch Umverteilung organischer Substanz zwischen Korngrößenfraktionen abgeschätzt.

### 2 Material und Methoden

- i) Die Ultraschallgeräte wurden kalorimetrisch kalibriert. In einem isolierten Gefäß wurde eine bekannte Menge Wasser mit Ultraschall behandelt. Über den resultierenden Temperaturanstieg wurde die durch Ultraschall aufgebrachte Leistung nach folgender Gleichung bestimmt (NORTH, 1976):

$$P = (m_w \cdot c_w) \Delta T / t + H$$

Hierbei ist P: Leistung (W), t: Ultraschallzeit (s),  $\Delta T$ : Temperaturdifferenz (K),  $m_w$ : Masse des Wasser (g), H: Verlust durch Konduktion (J/s),  $c_w$ : spez. Wärmekapazität von Wasser (J/(g K)).

- ii) Die Korngrößenverteilung wurde durch die Standardmethode (GEE & BAUDER, 1986) bestimmt (Vorbehandlung mit  $H_2O_2$ , Dispergierung mit  $Na_4P_2O_7$ ) und mit den Ergebnissen der Ultraschallmethode (30 bis 590 J/ml Ultraschallenergie, ohne chemische Vorbehandlung) verglichen.
- iii) Zur Abschätzung einer möglichen Umverteilung von organischer Substanz zwischen den Korngrößenfraktionen durch die Ultraschalldispergierung wurden die C- und N-Gehalte der Korngrößenfraktionen bei unterschiedlicher Ultraschallenergie (30 und 590 J/ml) bestimmt und daraus die Verteilung des Kohlenstoffs auf die Korngrößenfraktionen berechnet.

<sup>1</sup> Lehrstuhl für Bodenkunde, TU München, 85350 Freising-Weihenstephan

<sup>2</sup> Lehrstuhl für Bodenschutz und Rekultivierung, Brandenburgische TU Cottbus, 03013 Cottbus

Tabelle 1: Untersuchte Böden und Horizonte

| Boden, Horizont*  | Textur*  | C org (g/kg) | C gelöst (%) # |
|-------------------|----------|--------------|----------------|
| Schwarzerde Ap    | Sand l u | 22,6         | 1,0            |
| Parabraunerde Ah  | Sand l   | 19,4         | 5,4            |
| Parabraunerde Bvt | Lehm s   | 4,2          | 4,2            |
| Podsol Bh         | Sand     | 34,5         | 2,9            |
| Gley Ap           | Sand u   | 18,8         | 3,0            |

\* AG BODEN, 1994

# % des gesamten Corg nach Dispergierung mit 440 J/ml

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### i) Kalorimetrische Kalibration der Ultraschallgeräte

Die kalorimetrische Kalibration von fünf Ultraschallgeräten (Abbildung 1) zeigt, daß die kalorimetrisch gemessene Ultraschallenergie (Beispiel: 75 W) immer unter den von den Geräten angezeigten Werten liegt (Beispiel: 88 bis 235 W) und nicht nur zwischen unterschiedlichen Gerätetypen sondern auch innerhalb einer Serie schwanken kann. Die Angabe der von den Ultraschallgeräten angezeigten Werte ist nicht ausreichend für eine reproduzierbare Dispergierung. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit einer Kalibration der Ultraschallenergie für die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit verschiedener Studien von organischer Substanz in Korngrößenfraktionen.

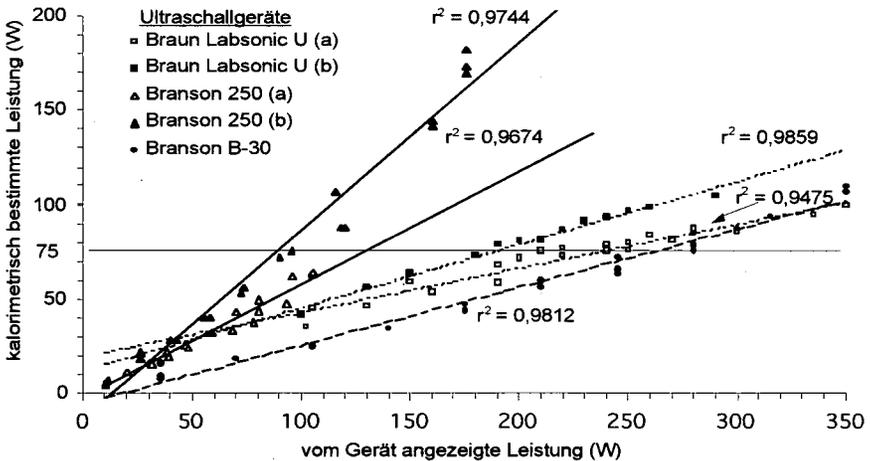


Abbildung 1: Vergleich der von fünf Ultraschallgeräten angezeigten Leistung mit der kalorimetrisch ermittelten Leistung. Von den Modellen Braun Labsonic U und Branson 250 wurden jeweils zwei Geräte (a und b) in unterschiedlichen Laboratorien getestet.

#### ii) Vollständige Dispergierung - Bestimmung der notwendigen Ultraschallenergie

Die Böden wurden mit Ultraschallenergien zwischen 30 und 590 J/ml behandelt und die Korngrößenverteilung bestimmt (Abbildung 2). Eine vollständige Dispergierung ist dann erreicht, wenn i) sich die Anteile der Korngrößenfraktionen mit zunehmender Ultraschallenergie nicht mehr ändern und wenn ii) die Anteile der Korngrößenfraktionen den Ergebnissen der Standardkorngrößenanalyse entsprechen (CHRISTENSEN, 1992).

Mit zunehmender Dispergierungsenergie sinken die Anteile der Fraktionen Sand und Grobschluff kontinuierlich (-2 bis -3 g/100g). Die Aggregate in diesen Fraktionen zerfallen mit zunehmender Dispergierungsenergie. Die Anteile der Tonfraktionen hingegen steigen (+2 bis +3 g/100g) mit zunehmender Dispergierungsenergie, es erfolgt eine kontinuierliche Freisetzung von Tonpartikeln aus zerfallenden Aggregaten. Mittel- und Feinschluff zeigen nur geringe Veränderung und keine eindeutige Tendenz. Die Gewinne aus Sand und Grobschluff gleichen die Verluste an die Tonfraktion aus. Ab einer Energie von 450 bis 500 J/ml zeigen sich nur noch geringfügig Änderungen der Anteile der Korngrößenfraktionen, d. h. das Plateau der vollständigen Dispergierung (CHRISTENSEN, 1992) ist erreicht.

Der Vergleich mit den Ergebnissen der Standardmethode zeigt, daß die Sandgehalte nach Ultraschalldispergierung geringfügig niedriger (-2 bis -3 g/100g) sind, nur für den Bh Horizont sind die Sandgehalte deutlich geringer (-8 g/100g). Die Grobschluffgehalte sind bei Ultraschalldispergierung geringfügig höher als bei Anwendung der Standardmethode. Die Fein- und Mittelschluffgehalte sowie die Tongehalte sind bei beiden Methoden weitgehend identisch. Die Korngrößenverteilung bei einer Ultraschalldispergierung mit 450 bis 500 J/ml entspricht der konventionell ermittelten Korngrößenverteilung. Ähnliche Werte wurden für Prärieböden (500 J/ml) und für durch industrielle Stäube beeinflusste Böden (450 bis 500 J/ml) ermittelt (AMELUNG, 1997; SCHMIDT ET AL., 1998).

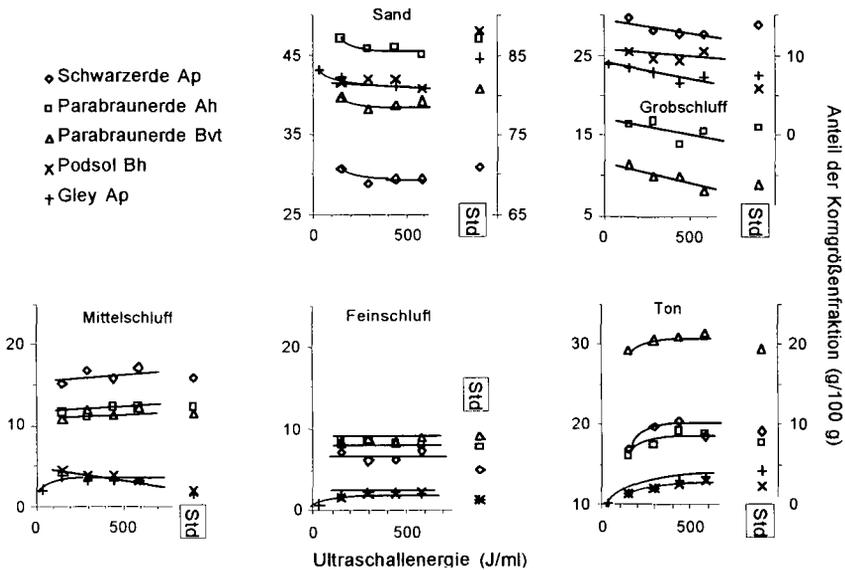


Abbildung 2: Korngrößenverteilung bei Dispergierung mit Ultraschall und Standardmethode (in Abbildung als Std.). Für Podsol und Gley rechts eine zusätzliche Ordinate. Alle Ordinaten zeigen die gleiche Teilung (25 g/100g).

**iii) Artefakte durch Ultraschalldispergierung?**

Bei hoher Dispergierungsenergie sind die Anteile des Kohlenstoffs in den Fraktionen Sand, Grob- und Feinschluff geringer (Faktor 0,4 bis 0,8) als bei niedriger Dispergierungsenergie (Abbildung 3a). In den feinen Fraktionen hingegen steigt der C-Anteil mit höherer Dispergierungsenergie (Feinschluff: Faktor 1,9; Ton: Faktor 6,9). Der Anteil der gelösten Fraktion des Kohlenstoffs bleibt bei niedriger und hoher Dispergierungsenergie gering (2,0 bzw. 3,0 % des gesamten Corg). Auch bei den anderen untersuchten Böden ist dieser Anteil < 5,4 % (Tabelle 1). Die steigenden C-Anteile in den feinen Fraktionen bei höherer Dispergierungsenergie könnten ein Hinweis auf das Ablösen von organischer Substanz in der Sandfraktion und Umverteilung in feine Fraktionen sein. Doch dann wären vermutlich auch die Anteile der gelösten Fraktion größer, es sei denn sie würden sofort wieder an andere Fraktionen gebunden (CHRISTENSEN, 1992).

Die C/N-Verhältnisse (Abbildung 3b) der Fraktionen zeigen nur geringfügige Änderungen ( $\pm 0$  bis 2). Es läßt sich kein Zusammenhang mit der Dispergierungsenergie beobachten. Die konstanten C/N-Verhältnisse bei geringer und hoher Ultraschallenergie sind ein Hinweis, daß sich die chemische Gesamtzusammensetzung der organischen Substanz in den Korngrößenfraktionen wahrscheinlich nicht ändert. Vermutlich zerfallen die Aggregate in organo-mineralische Komplexe mit ihrer ursprünglich assoziierten organischen Substanz. Diese Schlußfolgerung wird von anderen Studien unterstützt, in denen keine Hinweise auf strukturelle Veränderungen von organischer Substanz bei Ultraschall dispergierung (440 J/ml) in Gegenwart von Quarz bzw. Bodenmaterial gefunden wurden (SCHMIDT ET AL., 1997). Für einige Böden kann die Abtrennung der Sandfraktionen vor der Ultraschall dispergierung sinnvoll sein, um eine mögliche Bildung von Artefakten zu minimieren (AMELUNG, 1997).

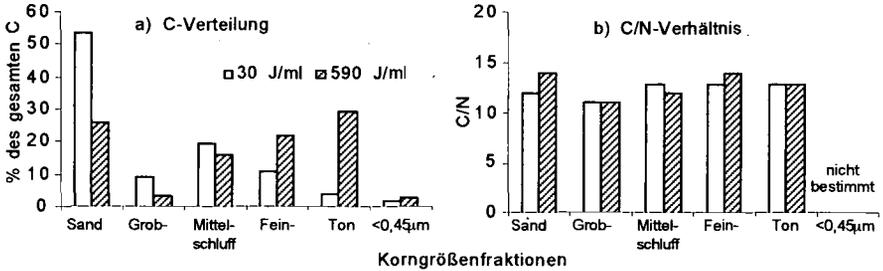


Abbildung 3: C-Verteilung (a) und C/N-Verhältnis (b) bei unterschiedlicher Dispergierungsenergie.

#### 4 Schlußfolgerungen

- Eine kalorimetrische Kalibration der zur Dispergierung aufgewandten Ultraschallenergie ist notwendig, um die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Studien organischer Substanz in Korngrößenfraktionen zu gewährleisten.
- Die Anwendung von 450 bis 500 J/ml Ultraschallenergie reicht zu vollständiger Dispergierung der untersuchten Böden und Horizonte aus.
- Eine Umverteilung von organischer Substanz zwischen den Korngrößenfraktionen durch Ultraschall dispergierung kann nicht nachgewiesen werden.

#### Danksagung

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit finanziell (Ko 1035/6-1 und -2). Malcolm Oades (University of Adelaide, Australien) und Jan Skjemstad (CSIRO, Glen Osmond, Australien) stellten ihre Ultraschallgeräte für Vergleichsmessungen zur Verfügung.

#### Literatur

- AG BODEN (Arbeitsgemeinschaft Boden der Geologischen Landesämter und Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe der Bundesrepublik Deutschland) 1994. *Bodenkundliche Kartieranleitung*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- AMELUNG W. 1997. Zum Klimaeinfluß auf die organische Substanz nordamerikanischer Prärieböden. *Bayreuther Bodenkundliche Berichte*, 53.
- CHRISTENSEN B. T. 1992. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle and density separates. *Advances in Soil Science*, 20, 1-90.
- GEE G. W., & BAUDER J. W. 1986. Particle size analysis. In: *Methods of soil analysis, part 1* (Ed. Klute A.) S. 383-441. American Society of Agronomy.
- NORTH P. F. 1976. Towards an absolute measurement of soil structural stability using ultrasound. *Journal of Soil Science*, 27, 451-459.
- SCHMIDT M. W. I., KNICKER H., HATCHER P. G., KÖGEL-KNABNER I. 1997. Does ultrasonic dispersion and homogenization by ball milling change the chemical structure of organic matter in geochemical samples? - a CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR study with lignin. *Organic Geochemistry*, 26 (im Druck).
- SCHMIDT M. W. I., RUMPEL C., KÖGEL-KNABNER I. 1998. Dispersion and particles size fractionation of contaminated soils comprising organic particles from coal industries. *European Journal of Soil Science* (eingereicht).

## Thermische Zersetzung von Buchenstreu unter dem Einfluß von Mineralphasen

von

MILTNER, A.

### 1. Einleitung

Das Auftreten hocharomatischer Huminsäuren und deren chemische Zusammensetzung können durch biologische Prozesse nicht erklärt werden. Dagegen ähneln verkohlte Pflanzenreste den hocharomatischen Huminsäuren dieser Böden (Shindo, 1991). Almendros et al. (1992) zeigten, daß die Aromatizität von Huminsäuren unter dem Einfluß hoher Temperaturen zunimmt, während die anderen Bestandteile bevorzugt thermisch zersetzt werden. Ergebnisse zur analytischen Pyrolyse (Alcañiz et al., 1989; Schnitzer et al., 1994) lassen vermuten, daß die Mineralmatrix des Bodens diese Prozesse beeinflusst. Die thermischen Umsetzungen organischer Bodensubstanz und der Einfluß der Mineralmatrix auf diese Prozesse wurden in einem Laborexperiment untersucht.

### 2. Material und Methoden

Als Modell für organische Bodensubstanz diente Buchenstreu. Sie wurde gemahlen und mit synthetischen Mineralphasen ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , Birnessit) oder Montmorillonit bzw. Seesand im Massenverhältnis 5:1 gemischt. Diese Gemische sowie eine Kontrolle ohne Mineralbeimischung wurden in einem Wösthoff Carmhomat unter  $\text{N}_2$  auf  $350^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Dauer der Hitzeeinwirkung betrug 2; 4; 6 bzw. 8 min. Während des Experiments wurde die  $\text{CO}_2$ -Freisetzung mit Hilfe des Carmhomats erfaßt. Nach dem Erhitzen wurden in den Proben der C-Gehalt (Carlo Erba ANA 1500 C/N-Analyser), der Gehalt an nichtcellulosischen und cellulosischen Polysacchariden (Hydrolyse mit 1 M HCl bzw. 72%iger/1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach Ziegler und Zech, 1991; spektrophotometrische Bestimmung der Gesamtzucker mit der MBTH-Methode nach Johnson und Sieburth, 1977) sowie die Ligninkennzahlen (CuO-Oxidation nach Hedges und Ertel, 1982) bestimmt. Eine allgemeinere Charakterisierung der organischen Substanz lieferten DRIFT-Spektren der Proben vor und nach 8minütigem Erhitzen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. $\text{CO}_2$ -Produktion

Die  $\text{CO}_2$ -Produktion liegt in der Kontrolle, in der Montmorillonit- und in der Seesandvariante während des gesamten Erhitzens bei etwa 10% des freigesetzten C (Abb. 1). Dieser Anteil ist in Anwesenheit von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Birnessit deutlich erhöht. Dies ist zu Beginn des

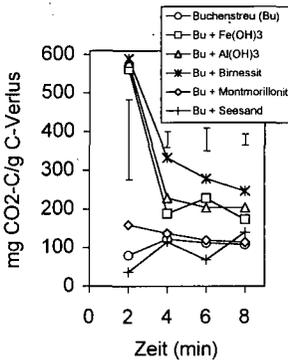


Abb. 1: Anteil von CO<sub>2</sub>-C am C-Verlust während des Erhitzens

Experimentes besonders deutlich. Die Erhöhung gegenüber den anderen Varianten ist jedoch über die gesamte Dauer des Experimentes signifikant.

Der erhöhte CO<sub>2</sub>-Anteil im entstehenden Gas in Anwesenheit von Fe(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> und Birnessit deutet auf die oxidierende Wirkung dieser Mineralphasen hin. Fe(OH)<sub>3</sub> und Birnessit können organische Substanz direkt oxidieren (Sunda und Kieber, 1994; Dejana et al., 1995), während Al(OH)<sub>3</sub> vermutlich indirekt über katalytische Effekte auf die CO<sub>2</sub>-Bildung einwirkt (McBride et al., 1989).

### 3.2. Polysaccharide

Nichtcellulose Polysaccharide werden thermisch zersetzt (Abb. 2a). Dagegen erhöht sich zu Beginn des Erhitzens die Menge der cellulose Polysaccharide (Abb. 2b). Nichtcellulose Polysaccharide könnten von anderen Pyrolyseprodukten eingeschlossen werden und in dieser Form nicht mehr mit 1 M HCl hydrolysierbar sein und deshalb als cellulose Polysaccharide identifiziert werden. Bei länger anhaltender Hitzewirkung werden auch cellulose Polysaccharide thermisch zersetzt. Fe(OH)<sub>3</sub> und Birnessit fördern diese Prozesse.

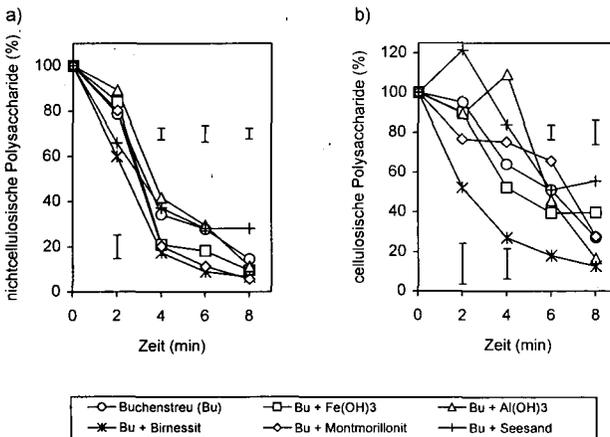


Abb. 2: Veränderung der Vorräte an (a) nichtcellulose und (b) cellulose Polysacchariden.

### 3.3 Ligninkennzahlen

Lignin wird durch die Hitze einwirkung thermisch zersetzt. Die V+S+C-Mengen verringern sich vor allem zwischen der 2. und der 4. Minute deutlich (Abb. 3a). Wie beim Ligninabbau in Humusprofilen nimmt S/V während des Erhitzens zu (Abb. 3b). Lignin wird während des thermischen Abbaus oxidativ verändert, obwohl das Experiment unter O<sub>2</sub>-Ausschluß durchgeführt wurde (Abb. 3c). Eventuell werden andere Komponenten der organischen Substanz reduziert. Das oxidative Abbaumuster ist besonders deutlich in der Fe(OH)<sub>3</sub>- und der Birnessitvariante, was die oxidierende Wirkung dieser Mineralphasen unterstreicht. Die Veränderungen des Lignins während 8minütigen Erhitzens entsprechen jenen, die in Humusprofilen von L nach Ah stattfinden (Kögel, 1986).

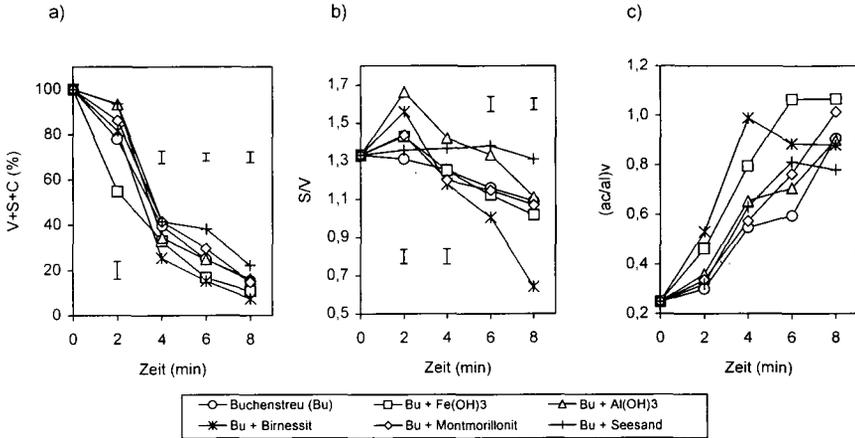


Abb. 3: Veränderungen (a) der V+S+C-Vorräte sowie von (b) S/V und (c) (ac/al)<sub>v</sub> während des Erhitzens

### 3.4 DRIFT-Spektroskopie

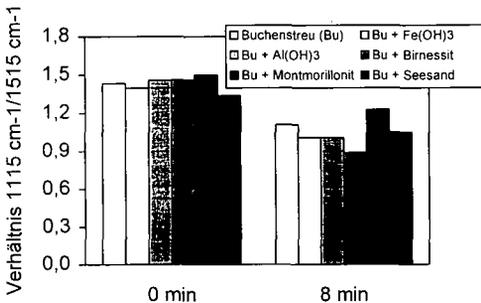


Abb. 4: Intensitätsverhältnisse der Banden bei 1115 cm<sup>-1</sup> und 1515 cm<sup>-1</sup>

Die DRIFT-Spektren zeigen, daß die wichtigsten Veränderungen der organischen Substanz während des Erhitzens die Decarboxylierung, der Abbau von Kohlenhydraten und die relative Anreicherung von aromatischen Strukturen sind. Die relative Anreicherung der Aromaten im Vergleich zu den Kohlenhydraten wird durch das Intensitätsverhältnis der Banden bei 1115 cm<sup>-1</sup> (C-O-

Bindungen) und bei  $1515\text{ cm}^{-1}$  (aromatische C=C-Bindungen) quantifiziert (Niemeyer et al., 1992; Abb. 4). Die Veränderungen der organischen Substanz während des Erhitzens sind am wenigsten stark in Anwesenheit von Montmorillonit, während die organische Substanz in der  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -, der  $\text{Al}(\text{OH})_3$ - und der Birnessitvariante stärker verändert wird als in der Kontrolle.

#### 4. Schlußfolgerungen

Während des Erhitzens wird die organische Substanz decarboxyliert, Kohlenhydrate und Lignin werden abgebaut, andere aromatische Strukturen relativ angereichert. Die Mineralphasen beeinflussen diese Prozesse. Insbesondere wirken  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Birnessit oxidierend. Montmorillonit und Seesand beeinflussen dagegen die Reaktionen fast nicht.

Der thermische Ligninabbau gleicht stark dem Abbau von Lignin in Humusprofilen. Insbesondere überrascht der oxidative Abbau in diesem Experiment, das unter  $\text{O}_2$ -Ausschluß durchgeführt wurde. Das Ausmaß der Veränderungen entspricht etwa den Veränderungen in Humusprofilen zwischen dem L- und dem Ah-Horizont. Thermische Umsetzungen der organischen Substanz während natürlicher Feuer können daher signifikant an den Humifizierungsprozessen in Böden beteiligt sein.

#### Danksagung

Die DFG unterstützte diese Arbeit finanziell (SFB 137 C1). Die DRIFT-Spektren wurden am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Bayreuth aufgenommen.

#### Literatur

- Alcañiz, J., Romera, J., Comellas, L., Munne, R. und Puigbo, A. (1989): Effects of some mineral matrices on flash pyrolysis-GC of soil humic substances. *Sci. Total Environ.* 81/82, 81 – 90.
- Almendros, G., González-Vila, F.J., Haider, K., Knicker, H. und Lüdemann, H.-D. (1991):  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  CPMAS NMR-spectra of soil organic matter and composts. *FEBS Letters* 282, 119 – 121.
- Deiana, S., Gessa, C., Manunza, B., Rausa, R. und Solinas, V. (1995): Iron(III) reduction by natural humic acids: a potentiometric and spectroscopic study. *Europ. J. Soil Sci.* 46, 103 – 108.
- Hedges, J.I. und Ertel, J.R. (1982): Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1019 – 1029.
- Johnson, K.M. und Sieburth, J.McN. (1977): Dissolved carbohydrates in seawater. I, A precise spectrophotometric analysis for monosaccharides. *Mar. Chem.* 5, 1 – 13.
- Kögel, I. (1986): Estimation and decomposition patterns of the lignin component in forest humus layers. *Soil Biol. Biochem.* 18, 585 – 594.
- McBride, M.B., Sikora, F.J. und Wesseling, L.G. (1988): Complexation and catalyzed oxidative polymerization of catechol by aluminium in acidic solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 985 – 993.
- Niemeyer, J., Chen, Y. und Bollag, J.-M. (1992): Characterization of humic acids, composts and peat by diffuse reflectance Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy. *Soil Sci. Am. J.* 56, 135 – 140.
- Schnitzer, M., Kodama, H. und Schulten, H.-R. (1994): Mineral effects on the pyrolysis field ionization mass spectrometry of fulvic acid. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1100 – 1107.
- Shindo, H. (1991): Elementary composition, humus composition, and decomposition of charred grassland plants. *Soil Sci. Plant Nutr.* 37, 651 – 657.
- Sunda, W.G. und Kieber, D.J. (1994): Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low molecular weight organic substrates. *Nature* 367, 62 – 64.
- Ziegler, F. und Zech, W. (1991): Veränderungen in der stofflichen Zusammensetzung von Buchenstreu und Gerstenstroh beim Abbau unter Laborbedingungen. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 154, 377 – 385.

## Einfluß einer Fe-(Oxid-)gabe auf die Cd-Verfügbarkeit eines kontaminierten Auenbodens

von

MÜLLER,I.; PLUQUET,E.

### 1. Einleitung

Eisenoxide haben ein hohes Adsorptionsvermögen für Schwermetalle in Lösungen (GERTH & BRÜMMER, 1983) und sind auch bei der Schwermetallbindung im Boden von großer Bedeutung. Starke Anreicherungen von Schwermetallen an Eisenoxide im Boden lassen sich mit Hilfe von Mikrostrahlsonden-Untersuchungen belegen (HILLER & BRÜMMER, 1995). Erste Erfahrungen über die Wirkung von Fe-Oxidgaben in kontaminierten Böden (FÖRSTER et al., 1983; MENCH et al., 1994) zeigen, daß ein Einbringen von Fe-Oxiden in belastete Böden zur Verringerung der Mobilität von Schwermetallen beitragen kann.

In einem Gefäßversuch wurde seit 1994 die Möglichkeit einer „sanften Sanierung“ schwermetall-belasteter Böden über eine Festlegung der Schwermetalle durch Zugabe Fe-(Oxid-)haltiger Materialien untersucht. Aufgrund der praktischen Ausrichtung des Vorhabens wurden insbesondere Fe-haltige Reststoffe in den Versuch einbezogen. Der Einsatz von Fe-Oxiden soll dabei nicht als Konkurrenz zur Kalkung als Maßnahme zur Verringerung der Mobilität der Schwermetalle gesehen werden, sondern als Ergänzung in Fällen, in denen eine Optimierung des pH-Wertes nicht ausreicht.

### 2. Material und Methoden

Mit einem belasteten Boden aus der Okeraue (Harzvorland) bei Schladen (Tab. 1) wurden in 7 1 Kick-Brauckmann-Gefäßen folgende Varianten in 8-facher Wiederholung angelegt:

- KO** Kontrolle (ohne Zusätze)
- CA** Kalkung (4 g  $\text{CaCO}_3/\text{kg}$  Boden)
- Zusatz von **1 % rein Fe** je kg Bodentrockenmasse durch:
  - RS** Rotschlamm (21 % Fe) aus der Al-Produktion
  - WW** Wasserwerksschlamm (35 % Fe), Fe-Fällungsschlamm aus der Trinkwasseraufbereitung
  - RES** Raseneisenstein (37 % Fe) als natürliche Fe-Oxidverbindung
  - EKS** Eisenkugelschrot (98 % Fe), gebrochener Gußstahl, „steel shot“
  - SAE** Strahlmittelabfall (78 % Fe) aus der Entzunderung von gewalzten Stahlblechen

Je 4 Gefäße wurden mit Grasbewuchs und je 4 als „Fruchtfolge“ u.a. mit Spinat und Weizen bewirtschaftet, dabei wurden Bewässerung, Düngung und Pflanzenschutz konstant gehalten. Als Kriterien für den Einfluß der Fe-(Oxid-)haltigen Materialien auf die Cd-Verfügbarkeit wurden in

<sup>1</sup> NLFB-Bodentechnologisches Institut, Friedr. Mißlerstr. 46/50, 28211 Bremen

erster Linie Pflanzengehalte, desweiteren Bodenextrakte (DTPA,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) herangezogen. Als Maß für den Einfluß auf die Cd-Adsorption des Bodens wurden FREUNDLICH-Isothermen nach SCHLICHTING et al. (1995) mit 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  als Begleitelektrolyt erstellt.

Tab. 1: Kenndaten des Versuchsbodens aus der Okeraue (Schladen)

| Bodenart | KAK<br>mmol IAE/100g | pH<br>CaCl <sub>2</sub> | CaCO <sub>3</sub><br>% | C <sub>org</sub><br>% |
|----------|----------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|
| Ut4      | 20,9                 | 7,6                     | 1,55                   | 2,2                   |

| Extraktionsmittel                     | Cd<br>mg/kg | Pb<br>mg/kg | Zn<br>mg/kg | Cu<br>mg/kg |
|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Königswasser                          | 7,58        | 4003        | 2736        | 400         |
| DTPA <sup>a</sup>                     | 3,05        | 1010        | 198         | 91          |
| $\text{NH}_4\text{NO}_3$ <sup>a</sup> | 0,047       | 0,18        | 1,48        | 2,26        |

<sup>a</sup> zu Versuchsbeginn

### 3. Ergebnisse

Die Cd-Gehalte im Weizenstroh waren in der Kontrolle mehr als doppelt so hoch als im Weizenkorn und wurden durch die Fe-Materialien stärker beeinflusst (Abb. 1). Besonders ausgeprägt war der Rückgang der Cd-Gehalte durch WW und RS um 75 % im Stroh und um 30-40 % im Korn.

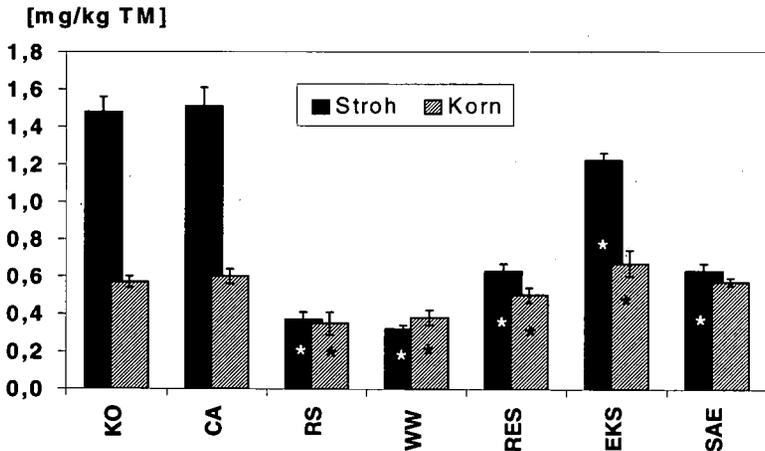


Abb. 1: Einfluß der Bodenzusätze auf die Cd-Gehalte im Weizen 1995

Im Gras und im Spinat war ebenfalls ein Rückgang der Cd-Gehalte durch die Fe-haltigen Materialien zu verzeichnen. Dabei gingen die Gehalte um mindestens 20 %, durch WW und RS um mehr als 50 % zurück (Tab. 2). Ein Einfluß einer Kalkgabe zeigt erwartungsgemäß keine Wirkung auf die Cd-Gehalte in den Pflanzen.

Tab. 2: Cd-Gehalte im Gras 1995 und im Spinat 1996 der Behandlungsvarianten [mg/kg TM]

|        | KO   | CA   | RS    | WW    | RES   | EKS   | SAE   |
|--------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gras   | 1,28 | 1,20 | 0,49* | 0,56* | 0,91* | 0,90* | 0,93* |
| Spinat | 2,96 | 2,79 | 0,99* | 1,32* | 2,05* | 2,33* | 2,37* |

\* signifikanter Unterschied zur Kontrolle (ANOVA m. anschl. LSD-Test,  $p < 0,05$ )

Die Zugabe der Fe-haltigen Materialien bewirkte einen Rückgang der Cd-Gehalte im Gras bis unter den Grenzwert der Futtermittel-VO von 1,14 mg/kg TM. Die Cd-Gehalte im Weizenkorn konnten auch durch die wirksamsten Fe-Varianten WW und RS nicht bis unter den doppelten ZEBIS Wert von 0,23 mg/kg TM abgesenkt werden. Im Spinat wurden selbst der einfache ZEBIS-Wert von 5,95 mg/kg TM von keiner Probe überschritten.

Im Boden wurde der pH-Wert nur durch den alkalischen RS um 0,3 Einheiten angehoben, die übrigen Varianten zeigten keinen Einfluß auf den pH-Wert. Auch die KAK wurde kaum beeinflußt, nur durch WW um etwa 10 % angehoben. Die Cd-Gehalte im DTPA und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt wurden hingegen durch die Fe-haltigen Materialien spürbar vermindert. Während die DTPA-Gehalte durch die Zugabe von RS und WW um etwa 25 % gesenkt wurden, gingen die mobilen Cd-Gehalte um 47 % (RS) bzw. 68 % (WW) zurück und unterschritten damit den diskutierten Prüfwert von 40  $\mu\text{g/kg}$  deutlich (Tab. 3)

Tab. 3: Cd-Gehalte im DTPA- und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt der Varianten (Mittel 1994-96; [mg/kg])

|                          | KO    | CA    | RS     | WW     | RES    | EKS    | SAE    |
|--------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| DTPA                     | 3,37  | 3,33  | 2,60*  | 2,43*  | 2,98*  | 2,97*  | 3,12*  |
| $\text{NH}_4\text{NO}_3$ | 0,057 | 0,056 | 0,031* | 0,019* | 0,040* | 0,049* | 0,052* |

\* signifikanter Unterschied zur Kontrolle (ANOVA m. anschl. LSD-Test,  $p < 0,05$ )

Die Korrelationen zwischen den Cd-Gehalten in den Bodenextrakten und den Pflanzengehalten waren ausgesprochen gut, insbesondere für die Versuchspflanzen Gras und Spinat (Tab. 4). Das Bestimmtheitsmaß ( $r^2$ ) für  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -DTPA war mit 0,80<sup>\*\*\*</sup> ebenfalls hoch.

Tab. 4: Beziehungen zwischen Cd-Gehalten in Bodenextrakten und Versuchspflanzen ( $r^2$ )

| Pflanze     | Jahr | $\text{NH}_4\text{NO}_3$ | DTPA    |
|-------------|------|--------------------------|---------|
| Gras        | 1995 | 0,72*                    | 0,87**  |
| Weizenkorn  | 1995 | 0,65*                    | 0,66*   |
| Weizenstroh | 1995 | 0,66*                    | 0,69*   |
| Spinat      | 1996 | 0,88**                   | 0,91*** |

Die Daten der Cd-Adsorptionsversuche ließen sich nach einer Korrektur um die Anfangsbeladung (DTPA-lösliche Gehalte zu Versuchsbeginn, FILIUS et al., 1991) an eine FREUNDLICH-Isotherme anpassen. Die FREUNDLICH-Konstante lag in den Varianten mit Zusatz von RS und WW deutlich über der unbehandelten Kontrolle und belegt damit die gesteigerte Adsorptionsfähigkeit für Cd nach Zusatz von RS und WW (Tab. 5).

Tab. 5: Einfluß der Bodenzusätze auf die Cd-Adsorption des Bodens (FREUNDLICH Isothermen)

|  | KO   | CA   | RS  | WW   | RES  | EKS | SAE  |
|--|------|------|-----|------|------|-----|------|
| FREUNDLICH K<br>[mg <sup>1-N</sup> ] <sup>N</sup> kg <sup>-1</sup> ] | 158  | 172  | 257 | 266  | 168  | 155 | 166  |
| N [-]  | 1,72 | 1,68 | 1,7 | 1,67 | 1,84 | 1,8 | 1,75 |

#### 4. Schlußbetrachtung

Fe-(Oxid-)haltige Materialien, insbesondere Rotschlamm und Fe-Fällungsschlamm aus der Trinkwasseraufbereitung (Wasserwerksschlamm), sind als Bodenzusätze in einem kontaminierten Auenboden in der Lage, vorhandene Schwermetalle wirksam festzulegen. Dabei gehen die Cd-Gehalte in den Versuchspflanzen und in den Bodenextrakten deutlich zurück, meistens bis unter bestehende Grenz- und Prüfwerte. Dies gilt auch für die Elemente Zn und Pb.

Da bei einem praktischen Einsatz neben der festlegenden Wirkung im Boden auch die eigenen Schwermetallgehalte der Fe-(Oxid-)haltigen Materialien von Bedeutung sind, sollte von einem Einsatz von Rotschlamm u.a. wegen seines hohen Cr-Gehaltes (bis 1000 mg/kg) abgesehen werden. Ein schadstoffkontrollierter (insb. As) Fe-Fällungsschlamm aus der Trinkwasseraufbereitung kann hingegen für eine „sanfte Sanierung“ schwermetallbelasteter Böden wirksam eingesetzt werden.

Auch die Ergebnisse aus Gefäßversuchen mit zwei weiteren belasteten Böden, sowie erste Daten aus Feldversuchen auf kontaminierten Standorten bestätigen eine intensive und anhaltende Festlegung der Schwermetalle durch Zusatz von Fe-Fällungsschlamm (Wasserwerksschlamm).

**Das zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des BMBF (Kennz.: 0339601) gefördert.**

#### Literatur

- Filius, A.; Streck, T.; Richter, J. (1991): Freundlich-Isothermen für Schwermetalle bei landwirtschaftlich genutzten Böden. Z. angew. Geowiss., H. 10, S 5-14.
- Förster, C.; Kuntze, H.; Pluquet, E. (1983): Influence of iron in soils on the Cd-uptake of plants. Proc. 3rd. Int. Sympos. on sewage sludge; Brighton, Reidel Publ. Comp. 426-430.
- Gerth, J.; Brümmer, G. (1983): Adsorption und Festlegung von Nickel, Zink und Cadmium durch Goethit; Fresenius Z. Anal. Chem. 316, 616-620.
- Hiller, D.; Brümmer, G. (1995): Mikrosondenuntersuchungen an unterschiedlich stark mit Schwermetallen belasteten Böden. 1. Methodische Grundlagen und Elementanalysen an pedogenen Oxiden; Z. Pfl.ernähr. Bodenk. 158, 147-156.
- Mench, M.; Didier, V.; Löffler, M.; Gomez, A.; Masson, P. (1994): A mimicked In-Situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead; J. Environ. Qual. 23, 58-63.
- Schlichting, E.; Blume, H.P.; Stahr, K. (1995): Bodenkundliches Praktikum. 2. Aufl.; Pareys Studentexte 81.

## Messung und Simulation des Verhaltens der Herbizide Simazin und Diuron in einer Para-braunerde unter obstbaulicher Nutzung

von

PÄTZOLD, St.; BRÜMMER, G.W.

### Einleitung

Im Kernobstanbau werden zur Unkrautbekämpfung im Bereich der Baumstreifen meistens Herbizide eingesetzt; dabei kommen häufig alljährlich dieselben Wirkstoffe zum Einsatz. Bodenbearbeitungsmaßnahmen werden in der Regel nicht durchgeführt, so daß Herbizidrückstände allein durch Verlagerungsprozesse transportiert werden. Durch die fehlende Bodenbearbeitung reichen Regenwurmgänge häufig bis an die Bodenoberfläche; außerdem bildet sich ein ungestörtes Bodengefüge aus. Ziel der durchgeführten Untersuchungen war es, das Abbau-, Sorptions- und Verlagerungsverhalten der Herbizidwirkstoffe Simazin und Diuron in Böden unter den besonderen Bedingungen des Obstbaus zu charakterisieren.

Zur Simulation des Verhaltens von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen in Böden stehen verschiedene Modelle zur Verfügung; das Simulationsmodell PELMO besitzt insofern eine besondere Bedeutung, als es von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft im Rahmen des Zulassungsverfahrens eingesetzt wird, um die Verlagerungsneigung von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen abzuschätzen (Klein 1994, Nolting 1995). Ein weiteres Ziel der Arbeit war es daher, die Eignung von PELMO zur Prognose der in den Feldversuchen unter praxisüblichen Bedingungen gewonnenen Daten zu überprüfen und den Einfluß einzelner Eingabeparameter sowie Möglichkeiten zur Verbesserung der Prognose aufzuzeigen.

### Material und Methoden

In drei aufeinanderfolgenden Jahren wurden auf zwei Teilflächen der Obstversuchsanlage Klein-Altendorf der Universität Bonn die Herbizide Simazin bzw. Diuron in praxisüblicher Form appliziert. Der Bodentyp am Versuchsstandort ist eine Parabraunerde aus Löß (Bodenart: Ut4; Tiefe 0-5 cm: 1,7% C<sub>org</sub>, pH 7,1). Versuchsanlage, Bodenprobenahme und -aufbereitung sind bei Pätzold & Brümmer (1997) beschrieben. Mit Diuron und Bodenmaterial aus 0-5 cm Tiefe wurde ein Abbauersuch nach der BBA-Richtlinie (BBA 1986) durchgeführt. In den Proben sowohl der Feld- als auch der Laborversuche wurden neben den insgesamt extrahierbaren Rückstandsgehalten auch die gelösten Herbizidanteile bestimmt und daraus K'-Werte (Verteilungskoeffizienten zwischen adsorbierten und gelösten Rückständen) zur Kennzeichnung der Wirkstoffmobilität errechnet. Mit Bodenmaterial aus verschiedenen Tiefen der Feldversuchspartellen wurden Batch-Versuche nach der OECD-Guideline Nr. 106 (OECD 1981) durchgeführt und Freundlich-Ad- und Desorptionsisothermen für Simazin und Diuron erstellt (Pätzold 1997). Für die Simulationsrechnungen wurden durch die Variation der Parameter für Herbizidabbau und -sorption unterschiedliche Szenarien aufgestellt (Tab. 1). Die Boden-, Applikations-, Kultur- und Witterungsdaten wurden am Versuchsstandort erhoben und für alle Szenarien in gleicher Weise verwendet.

**Tab. 1: Parameterkombinationen der Simulationsrechnungen mit dem Modell PELMO**

| Variante  | Sorptionsparameter   | Abbauparameter   |
|---|--|--|
| 1. <i>Standardbedingungen</i>                     | Freundlich-Parameter $K_F$ , $1/n$ aus Batch-Versuchen; keine Veränderung mit der Zeit | $DT_{50}$ , $DT_{90}$ aus Labor-Abbauversuchen (Simazin: <i>Bunte</i> 1991; Diuron: <i>Pätzold</i> 1997); Kinetik 1. Ordnung |
| 2. <i>optimierte Sorptionsparameter</i>           | $K'$ -Werte aus Abbauversuchen; Zunahme mit der Zeit                                   | wie 1.   |
| 3. <i>optimierte Sorptions- u. Abbauparameter</i> | wie 2.   | $DT_{50}$ , $DT_{90}$ aus Feld-Abbauversuchen; Kinetik n-ter Ordnung   |

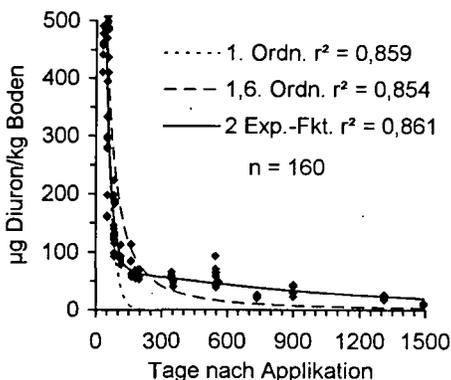
## Ergebnisse und Diskussion

Die Rückstände an Simazin und Diuron wurden im Verlauf aller drei Versuchsjahre bis zur jeweiligen Folgeapplikation nur unvollständig abgebaut; ein Jahr nach Applikation verblieben in der Tiefe 0-5 cm jeweils etwa 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Nach dreijähriger Anwendung waren jedoch keine signifikant höheren Simazin- und Diuron-Gehalte als zu Versuchsbeginn nachweisbar. Mit abnehmenden Rückstandsgehalten nahm die Mobilität und Verfügbarkeit der Rückstände stark ab (zunehmende  $K'$ -Werte; *Pätzold & Brümmner* 1997). Auch in der Literatur wird über die Zunahme von Verteilungskoeffizienten mit der Zeit berichtet (*Denkler* 1994, *Gottesbüren et al.* 1994).

Abb. 1 zeigt die zusammengefaßten Diuron-Analysendaten der Feldversuche (0-5 cm Tiefe; Herbizid- und Nullparzellen), die insgesamt einen Zeitraum von vier Jahren umfassen. Die Kinetik des Herbizidabbaus in 0-5 cm Tiefe läßt sich mit Abbaufunktionen 1. und 1,6. Ordnung sowie mit zwei gekoppelten Exponentialfunktionen beschreiben. In den ersten sechs Monaten nach der Spritzung werden mit den drei Abbaufunktionen gute Anpassungen an die Rückstandsgehalte erzielt.

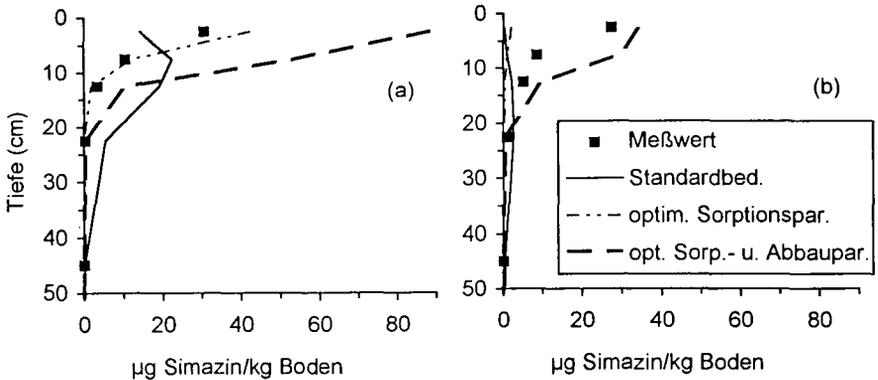
In längeren Zeiträumen unterschätzt jedoch die Abbaufunktion 1. Ordnung die gemessenen Rückstandsgehalte; hier ergibt eine Abbaukinetik 1,6. Ordnung eine bessere Beschreibung des Rückstandsiveaus (Abb. 1). Die beste Anpassung über den gesamten Zeitraum mit einer Beschreibung der Phasen des schnellen und des langsamen Abbaus gelingt bei Verwendung von zwei gekoppelten Exponentialfunktionen. Für Simazin wurden ähnliche Ergebnisse erzielt (nicht dargestellt).

Die Wirkstoffe wurden während des Sommers weitgehend abgebaut und festgelegt; daher war die Verlagerung von Herbizidrückständen durch chromatographischen Transport in den auf die Frühjahrsapplikationen folgenden Winterhalbjahren insgesamt gering. Abb. 2a zeigt die gemessenen Simazin-Rückstandsgehalte sechs Monate nach der Frühjahrsapplikation im Vergleich zu den drei Simulationsszenarien; für Diuron wurden grundsätzlich die gleichen Ergebnisse erzielt (nicht dargestellt). Der überwiegende Anteil der Simazin-Rückstände fand sich zu diesem Zeitpunkt in der Tiefe 0-5 cm; nur



**Abb. 1: Abnahme der Diuron-Rückstandsgehalte im Verlauf von 4 Jahren nach der Applikation und Beschreibung der Abbaukinetik mit Funktionen 1. und 1,6. Ordnung sowie mit zwei gekoppelten Exponentialfunktionen (Daten von vier Spritzungen in verschiedenen Jahren in einer Anpassung zusammengefaßt; Parabraunerde aus Löß, 0-5 cm)**

geringe Anteile wurden in größere Tiefen verlagert. Nicht alle Varianten (Var.) der Simulation können diese Simazin-Tiefenverteilung richtig prognostizieren. Bei Verwendung der *Standard*-Eingabeparameter (Tab. 1) überschätzt PELMO die Mobilität des Wirkstoffs; daraus resultiert die Vorhersage eines Verlagerungspeaks mit maximalen Wirkstoffkonzentrationen in 5-10 cm Tiefe. Werden anstelle der Freundlich-Parameter aus Batch-Versuchen die  $K'$ -Werte aus Abbaustudien und ihre Zunahme mit der Zeit zur Kennzeichnung der Sorption verwendet, liefert PELMO eine sehr gute Prognose der Simazin-Tiefenverteilung (Var. *optimierte Sorptionsparameter*). Damit ist die Berücksichtigung der zunehmenden Festlegung der Herbizidrückstände Voraussetzung für ein richtiges Simulationsergebnis. Zur Beschreibung des Sorptionsverhaltens für die Prognose der Wirkstoffverlagerung mit PELMO sind somit die in Abbaustudien nach zusätzlicher Bestimmung der mobilen Wirkstoffanteile ermittelten Verteilungskoeffizienten besser geeignet als die Parameter von Freundlich-Sorptionsisothermen aus Batch-Versuchen. In den Feld- und den Laborversuchen war das Ausmaß der Abnahme der Diuron-Mobilität - zumindest bis 56 Tage nach Applikation - gut vergleichbar (Pätzold & Brimmer 1995), so daß der Verlauf der Festlegung von Wirkstoffrückständen auch in Laborstudien realistisch charakterisiert werden kann.



**Abb. 2: Gemessene und mit PELMO simulierte Tiefenverteilung der Simazin-Rückstände (a) sechs Monate und (b) ein Jahr nach Frühjahrsapplikation in einer Apfelanlage (Klein-Altendorf, Parabraunerde aus Löß)**

Wird der Wirkstoffabbau durch eine Abbaukinetik 1,6. Ordnung gekennzeichnet, errechnet PELMO am Termin sechs Monate nach Applikation zu hohe Rückstandsgehalte in den obersten 10 cm (Abb. 2a; Var. *optimierte Sorptions- und Abbauparameter*). Nach dem Winter (ein Jahr nach Applikation) ergibt sich eine andere Bewertung der Simulationsvarianten (Abb. 2b). Nur bei *optimierten Sorptions- und Abbauparametern* (Abbau 1,6. Ordnung) errechnet PELMO eine annähernd richtige Tiefenverteilung der Simazin-Rückstände, während bei Vorgabe einer Abbaukinetik 1. Ordnung (Var. *Standardbedingungen und Var. optimierte Sorptionsparameter*) ein nahezu vollständiger Wirkstoffabbau prognostiziert wird. Selbst die Berücksichtigung der abnehmenden Mobilität (Var. *optimierte Sorptionsparameter*) reicht nicht aus, um eine gute Prognose der Wirkstoffverteilung zu erzielen (Abb. 2b). Damit ergibt sich je nach betrachtetem Termin (vor oder nach dem Winter) eine unterschiedliche Bewertung der verschiedenen Simulationsszenarien, die mit der nicht optimalen Charakterisierung des Wirkstoffabbaus sowohl durch die Funktion 1. Ordnung als auch die Funktion 1,6. Ordnung zu begründen ist. Dagegen kann mit Hilfe von zwei gekoppelten Exponentialfunktionen (s. Abb. 1) der Wirkstoffabbau sowohl in der Phase schnellen Abbaus kurz nach der Applikation als auch in der Phase der langsamen Abnahme in längeren Zeiträumen sehr gut beschrieben werden. Daher wäre die Implementierung von

zwei gekoppelten Exponentialfunktionen in das Modell wünschenswert, um verbesserte Prognosen des Wirkstoffverhaltens zu ermöglichen.

Im dritten Versuchsjahr wurden erhebliche Anteile der ausgebrachten Herbizide kurz nach der Applikation durch präferentiellen Fluß bis in den Unterboden verlagert (Pätzold & Brümmer 1997). Abb. 3 zeigt die Tiefenverteilung der Diuron-Rückstandsgehalte eine Woche nach der Applikation. Bei hohen Wirkstoffkonzentrationen im Oberboden wurden im Mittel 25 µg/kg bis in die Tiefe 30-60 cm und annähernd 40 µg/kg bis in die Tiefe 60-90 cm verlagert.

Präferentieller Fluß folgt häufig makroskopisch erkennbaren Leitbahnen wie Schrumpfrissen und Regenwurmgingen (Flury 1996). In eigenen Untersuchungen wurde durch Ausbringung eines Farbstofftracers und anschließende Beregnung die besondere Bedeutung von Regenwurmgingen als präferentielle Fließwege in unbearbeiteten Böden belegt (Pätzold 1997). Bereits Niederschlagsmengen von etwa 20 mm können nach diesen Ergebnissen unter bestimmten Bedingungen (durch Verschlämmung gehemmte Infiltration; ausgeprägte Gefügebildung mit Schrumpfrissen; nicht unterbrochene Regenwurmginge) insbesondere wenige Tage nach Herbizid-Applikationen zur Verlagerung von erheblichen Anteilen der Rückstände bis in mindestens 80 cm Tiefe führen.

Die PELMO-Simulationsrechnungen geben diese Tiefenverteilung erwartungsgemäß nicht wieder (Abb. 3). PELMO kann damit - wie auch andere Modelle, die den Wasser- und Stofftransport auf der Basis der Konvektions-Dispersionsgleichung beschreiben - die Wirkstoffverlagerung durch präferentiellen Fluß nicht prognostizieren (Denkler 1994, Printz et al. 1995, Wagner et al. 1997). Wahrscheinlich ist jedoch gerade dieser Prozeß eine wesentliche Ursache dafür, daß selbst relativ immobile Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe wie Diuron bis in das Grundwasser verlagert werden können.

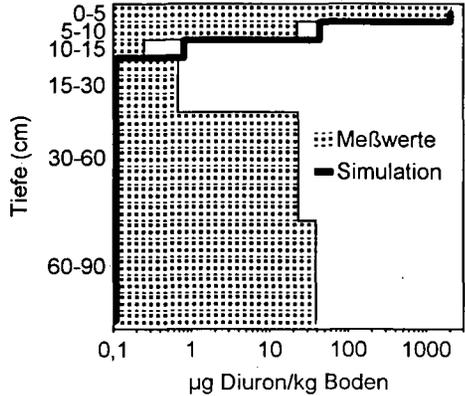


Abb. 3: Gemessene und mit PELMO simulierte Diuron-Rückstandsgehalte eine Woche nach Applikation und 20 mm Niederschlag (Apfelanlage, Parabraunerde aus Löß)

### Literatur

- BBA, 1986 (Hrsg.): Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4-1. Saphir, Ribbesbüttel, 32 S. Bunte, D., 1991: Diss., Univ. Hannover, 120 S. Denkler, M., 1994: Bonner Bodenkundl. Abh. 16, 229 S. Flury, M., 1996: J. Environ. Qual. 25, 25-45. Gotesbüren, B.; W. Pestemer & S. Beulke, 1994: Z. PflKrankh. PflSchutz SH XIV, 661-670. Klein, M., 1994: J. Environm. Sci. Health, A29, 748-757. Nolting, H.-G., 1995: In: Industrieverband Agrar e.V. (Frankfurt/M., Hrsg.): Forum Gewässerschutz und Pflanzenschutz, 16.3.1995, Bonn, 42-45. OECD, 1981: Guideline for testing of chemicals 106, 1-23, Paris. Pätzold, S., 1997: Diss. Univ. Bonn, in Vorbereitung. Pätzold, S. & G.W. Brümmer, 1995: Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 76A, 405-408. Pätzold, S. & G.W. Brümmer, 1997: Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 160, 165-170. Printz, H.; M. Dust & H. Vereecken, 1995: BCPC-monograph 62, 275-280. Wagner, B.; R. Funk & F.-X. Maidl, 1997: Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 160, 309-316.

## Modellierungen und Untersuchungen zur Kationensorption tropischer Böden

von

PRENZEL, J.; LUDWIG, B.; ANURUGSA, B.

### Einleitung

Übliche Methoden zur Bestimmung austauschbarer Kationen (KAK) beinhalten die Verwendung konzentrierter Austauschlösungen (Meiwes et al., 1984). Hierbei liegen Ionenstärken vor, die unter Freilandbedingungen nicht erreicht werden, so daß bei tropischen Böden die austauschbaren Mengen überschätzt werden (Gillman, 1979). Zielsetzung dieser Arbeit war es, i) die Ergebnisse der KAK-Routinemethode (Meiwes et al., 1984) mit den Ergebnissen sequentieller Sorptionsversuche zu vergleichen, ii) zu bestimmen, welche Mengen austauschbar sind, wenn Ionenstärken vorliegen, die im Freiland herrschen und iii) Prozesse zu beschreiben.

### Material und Methoden

Probematerial war ein Ultisol-Unterboden aus Belem, Para, Brasilien. Die KAK-Bestimmung erfolgte nach Meiwes et al. (1984). Sequentielle Sorptionsversuche wurden mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösungen in den Konzentrationen 1 (A), 10 (B), 100 (C) und 1000 (D) mM durchgeführt. Die Sorptionsversuche wurden nach Ludwig et al. (1997) ausgeführt.

Modellierungen erfolgten mit einem Modell gekoppelter Gleichgewichte (Prenzel, 1991), welches anorganische Komplexe, Kationenaustausch und Lösung/Fällung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  berücksichtigt (Ludwig et al., 1997). Austauschselektivitätskoeffizienten für die Elemente K, Mg, Ca und Al wurden aus den Konzentrationen der Gleichgewichtsbodenlösungen (Schritt 1) und den  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -austauschbaren Kationen erhalten. Für Na führte der Einsatz des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -austauschbaren Wertes zu einer starken Überschätzung der Na-Sorptionen, deshalb wurde die maximal desorbierte Na-Menge bei Versuch D (sequentielle Extraktion mit 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) als austauschbares Na im Modell verwendet.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -austauschbares H (nicht detektiert) und austauschbares  $\text{NH}_4$  (nicht bestimmt) wurden im Modell als 0.1 bzw. 0.01 mmol  $\text{kg}^{-1}$  angenommen.

### Ergebnisse und Diskussion

Sequentielle Sorptionsversuche mit 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  desorbierten in 7 Extraktionsschritten annähernd die gleichen Mengen K, Mg und Al, die auch mit dem KAK-Routineverfahren erhalten wurden (Tab. 1). Die desorbierten Mengen an Ca und Na betragen jedoch nur 60 % bzw. 10 %. Diese Unterschiede sind nicht in der Auflösung leichtlöslicher Salze, sondern in den abweichenden Versuchsbedingungen begründet. Eine verunreinigende Na-Quelle bei der KAK-Bestimmung ist nicht bekannt (Ringversuche), aber auch nicht völlig auszuschließen.

|                      | Na  | K   | Mg  | Ca  | Al  |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| KAK                  | 1.2 | 0.1 | 0.8 | 2.2 | 2.1 |
| Sorptionsexperimente | 0.1 | 0.1 | 0.7 | 1.2 | 1.8 |

Tab. 1: Austauschbare Kationen in  $\text{mmol kg}^{-1}$ . Ergebnisse der KAK-Bestimmung und der Sorptionsexperimente (maximale Desorption).

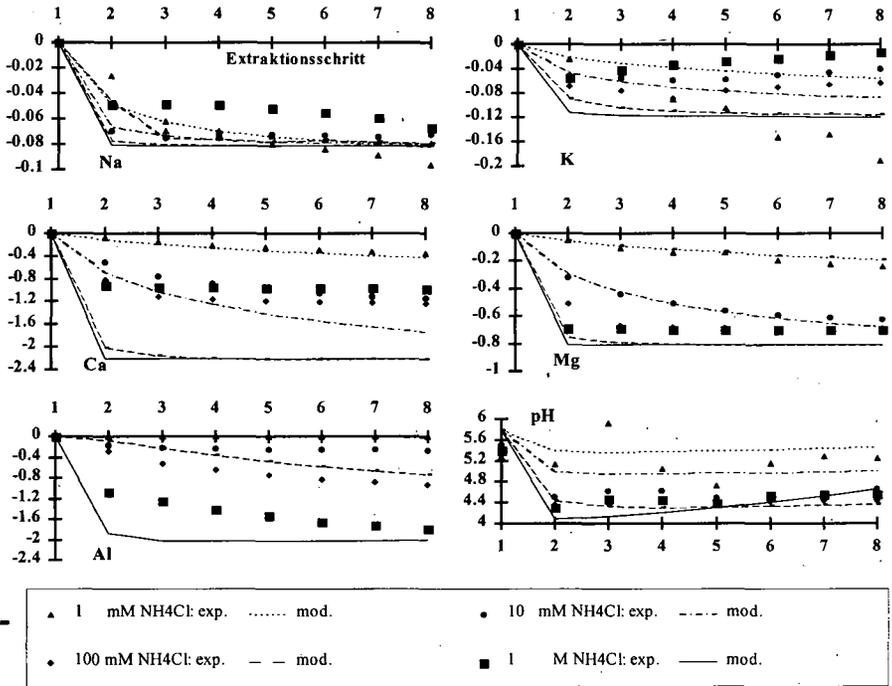


Abb. 1: Kumulative Sorptionsverläufe ( $\text{mmol kg}^{-1}$ ) und pH bei sequentieller Extraktion mit 1, 10, 100 und 1000 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Experimentelle und modellierte Werte.

Der Vergleich der Sorptionsexperimente A-D ergibt, daß in sämtlichen Versuchen ca.  $0.1 \text{ mmol kg}^{-1}$  K und Na desorbiert werden, unabhängig von der Höhe der eingesetzten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentration (Abb. 1). Für Ca, Mg und Al hingegen nimmt die jeweils desorbierte Menge stark zu mit ansteigender  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentration. Bei Verwendung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit einer Ionenstärke, die im Freiland vorliegt (exp. A) werden erheblich weniger Mengen desorbiert ( $1.2 \text{ mmol}(+) \text{ kg}^{-1}$ ) als mit der Routine-methode ( $14 \text{ mmol kg}^{-1}$ ). Die Modellierung der Experimente A-D ergibt recht gute Übereinstimmungen für die Kationensorption von Mg, Na, Al und pH zwischen modellierten und experimentellen Werten (Abb. 1). Für K streuen die experimentellen Werte und für Ca liegen größere Abweichungen vor. Die Ergebnisse zeigen, daß die unterschiedlich desorbierten Kationenmengen bei den Reihen A-D mithilfe von Kationenaustausch (Selektivitätskoeffizienten) und  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Lösung/Fällung (Ionenaktivitätsprodukt) beschrieben werden können.

### Literatur

Gillman, G.P. (1979): A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. *Aust. J. Soil Res.*, 17:129-139.  
 Ludwig, B. et al. (1997): Modelling of sorption experiments and seepage data of an Amazonian Ultisol subsoil under cropping fallow. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, in press.  
 Meiwes, K.J. et al. (1984): Chemische Untersuchungsverfahren für Mineralböden, Auflagehumus und Wurzeln zur Charakterisierung und Bewertung der Versauerung von Waldböden. *Rep. Forest Ecosystem Research Center at the Göttingen Univ.*, 7, 1-67.  
 Prenzel, J. (1991): Introduction to BEM (Batch Equilibrium Model). *Rep. Forest Ecosystem Research Center at the Göttingen Univ.*, Series B, 28.

## Stoffkonzentrationsänderungen in Sand-Podsolen unter Kiefernforst bei unterschiedlichen Depositionssituationen: Ergebnisse aus einem Säulenversuch und Erklärungsansätze

von

PUHLMANN, M.; BÖTTCHER, J.; DUIJNISVELD, W. H. M.

### Einleitung und Problemstellung

Bereits seit über 20 Jahren wird system-orientierte Forschung zum Stoffhaushalt des Grundwassereinzugsgebietes Fuhrberger Feld betrieben. Die hier dargestellten Ergebnisse gehen aus diesen Forschungsarbeiten hervor und betreffen eines von drei betrachteten System-Elementen, nämlich den Boden und die ungesättigten Zone.

Anlaß für umfangreiche Untersuchungen zur Aziditäts- und Sulfat-Speicherung gaben die seit Jahren gemessenen niedrigen pH-Werte und hohen Al- und  $\text{SO}_4$ -Konzentrationen in der Grundwasserneubildung unter Kiefernwald (Sandböden). Das Vordringen der Versauerung in den Grundwasserleiter ist im Fuhrberger Feld bereits heute festzustellen. Zur Prognose der weiteren Entwicklung ist die Abschätzung der zukünftigen Azidität der Grundwasserneubildung eine wichtige Voraussetzung. Hierzu müssen u.a. Prozesse der Speicherung bzw. Remobilisierung von  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) und  $\text{SO}_4^{2-}$  im Boden bekannt sein.

Eigene Sorptionsversuche (vgl. Böttcher et al., 1997) haben gezeigt, daß in den Sandböden des Fuhrberger Feldes Adsorption, vor allem beim Sulfat, als alleiniger Prozeß zur Erklärung auftretender Speichervorgänge nicht ausreicht. Als wesentlicher Prozeß der zur Veränderung der Stoffkonzentration in der Bodenlösung führen kann, muß deshalb die Bildung bzw. Auflösung von Hydroxo-Sulfaten, angesehen werden.

Die Bildung von Hydroxo-Sulfaten in Böden wird schon seit längerer Zeit (van Breemen, 1973) als möglicher Speicherprozeß für Azidität und Sulfat postuliert. Bisher beschränkten sich die Untersuchungen i. d. Regel allerdings auf lehmig-tonige Böden (Prenzel, 1983; Khanna et al., 1987). Untersuchungen mit Sandböden, wie sie auch im Fuhrberger Feld anzutreffen sind, gibt es dagegen nur wenige (von Freiesleben, 1988). Aus diesem Grund wurde mit Hilfe verschiedener Ansätze versucht, Hinweise auf die Ausfällung und Remobilisierung von Hydroxo-Sulfaten in Sandböden unter Nadelwald zu erhalten, um schließlich diesen Säurespeicher quantifizieren und damit die Entwicklung der Aziditätsanlieferung an das Grundwasser voraussagen zu können.

Neben einer Vielzahl von Fällungs- und Batchversuchen wurden auch Versuche mit ungestörten Bodensäulen durchgeführt. Ausgewählte Ergebnisse aus diesen Säulenversuchen werden in der vorliegenden Arbeit dargestellt. Es zeigte sich, daß im Oberboden (0 bis 30 cm) sowohl Prozesse, an denen die organische Substanz beteiligt ist (Komplexierung, biologische Umsetzungen), als auch Ausfällungserscheinungen von Bedeutung sein können. Im Unterboden wird die Bodenlösungskonzentration von  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  sehr wahrscheinlich überwiegend durch die Fällung bzw. Remobilisierung von Hydrox-Sulfaten kontrolliert.

### Untersuchungsgebiet

Das Fuhrberger Feld liegt 30 km nördlich von Hannover in der Aller-Wietze-Niederung. Es ist ein für norddeutsche Verhältnisse typisches Wassergewinnungsgebiet mit einem mittleren Jahresniederschlag von ca. 680 mm. Die Böden, vorwiegend Podsole und Gleye sowie Übergangsformen zwischen beiden Bodentypen, sind in fluviatilen Fein- bis Mittelsanden entwickelt und unter Nadelwald (hauptsächlich Kiefer) stark versauert.

\* Insitut für Bodenkunde der Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, 30419 Hannover

\*\* Bundesanstalt für Geowissenschaften u. Rohstoffe, Stilleweg 2, 30655 Hannover

## Versuchsaufbau

Aus 2 Profilgruben von unterschiedlichen Standorten (grundwassernah = 'Sprillgehege'; grundwasserfern = 'Hirschgehege') wurden jeweils aus 3 Tiefen (0 bis 30 cm; 30 bis 60 cm; 60 bis 90 cm) 2 ungestörte Bodensäulen (Höhe ca. 30 cm,  $\varnothing$  8 bis 12 cm) entnommen und im Labor aufgebaut. Die Versuchsdauer betrug 550 Tage. Die Berechnungsmenge entsprach ca. dem 2fachen Jahresniederschlag (3,3 mm/d). Auf die Bodensäulen der ersten Tiefe (0 bis 30 cm) wurde zunächst eine Beregnungslösung ausgebracht, die in ihrer Zusammensetzung der heute in Fuhrberg anzutreffenden 'Niedrigen Deposition' entspricht. Nach ca. 230 Tagen wurde die Beregnungslösung gewechselt. Die zweite Lösung wurde in Anlehnung an Matzner (1989) zusammengestellt und als 'Hohe Deposition' bezeichnet. Die Zusammensetzung der beiden Lösungen geht aus Tabelle 1 hervor. Weiterhin wurde so verfahren, daß der Output der 1. Tiefe als Input für die 2. Tiefe und der Output der 2. Tiefe als Input für die 3. Tiefe verwendet wurde. Im Out- und Input erfolgte wöchentlich die Messung der wichtigsten Kat- (AAS) und Anionen (IC), des pH-Wertes, des DOC sowie der elektrischen Leitfähigkeit.

Tab. 1: Zusammensetzung der verwendeten Beregnungslösungen für die 1. Tiefe

| Beregnungslösung      | pH   | Na       | K     | Ca    | Mg    | NH <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> | Cl    | SO <sub>4</sub> |
|-----------------------|------|----------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|
|                       |      | (mmol/l) |       |       |       |                 |                 |       |                 |
| 'Niedrige Deposition' | 4,28 | 0,087    | 0,036 | 0,025 | 0,014 | 0,078           | 0,090           | 0,113 | 0,071           |
| 'Hohe Deposition'     | 3,20 | 0,170    | 0,125 | 0,092 | 0,033 | 0,249           | 0,298           | 0,338 | 0,437           |

## Ergebnisse und Diskussion

Aus den gesamten Ergebnissen der Säulenversuche wurde exemplarisch jeweils ein Beispiel für den grundwassernahen Standort 'Sprillgehege' (3. Tiefe) und eines für den grundwasserfernen Standort 'Hirschgehege' (1. Tiefe) ausgewählt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 bis 4 dargestellt.

Während des Versuchs 'Niedrige Deposition' ('ND') liegt die Al-Konzentration im Output der beiden Säulen aus dem 'Sprillgehege' bei ca. 0,2 mmol/l und damit deutlich über der Input-Konzentration (s. Abb. 1). Mit dem Versuch 'Hohe Deposition' ('HD') und der einhergehenden erhöhten H<sup>+</sup>-Belastung steigt die Al-Konz. im Output stark an. Hier kommt es offensichtlich zu einer Abpufferung der Protonen durch die Freisetzung von Al. Der pH-Wert im Output verändert sich deshalb nur wenig.

Beim Sulfat kommt es schon während der Phase mit 'ND' zu einer geringfügigen Speicherung. Die Output-Konz. liegt etwas unter der Input-Konzentration. Die Erhöhung der Sulfat-Input-Konz. im Versuch 'HD' bewirkt einen leicht verzögerten Anstieg der Output-Konzentration. Der Unterschied zwischen Input- und Output-Konz. ist gegenüber dem Versuch 'ND' allerdings deutlich größer geworden. Bei hoher Deposition wird demnach mehr Sulfat in den Bodensäulen gespeichert als bei niedriger. Die Höhe der Sulfat-Speicherung läßt sich hier nicht ausreichend durch Adsorption erklären. Aus diesem Grund wurden Ionenaktivitätsprodukte (IAP) für verschiedene Hydroxo-Sulfate berechnet. Einziges für die Speicherung von Sulfat in Frage kommendes Hydroxo-Sulfat in diesen Säulen ist nach den Berechnungen 'Alunit' (KAl<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Aus Abb. 2 geht hervor, daß es während der 'ND' sowohl zur Unter- als auch zur Übersättigung bezüglich des 'Alunits' kommt. Während der 'HD' herrscht dagegen ständig Übersättigung. Aus diesen Berechnungen und weiteren hier nicht dargestellten Untersuchungen kann man schließen, daß die Speicherung von Sulfat (und somit auch von Azidität) sehr wahrscheinlich durch die Ausfällung von 'Alunit' zustande kommt.

Im Output der Säulen aus der 1. Tiefe des 'Hirschgeheges' sinkt die Fe-Konz. mit dem Wechsel der Beregnungslösung von 'ND' zu 'HD' plötzlich ab (s. Abb. 3). Dies weist auf eine Ausfällungsreaktion hin. Gleichzeitig steigt die Sulfat-Konz. verzögert an und der pH-Wert sinkt ab.

Beim Sulfat kommt es während des Versuchs 'ND' aus beiden Bodensäulen zunächst zu einer Freisetzung. Nach ca. 175 Tagen sinkt dann die SO<sub>4</sub>-Output-Konz. der Säule H 2.1 unter die Input-Konz. ab. Gleichzeitig steigt der pH-Wert im Output dieser Säule an. Der Unterschied bleibt auch während des Versuchs 'HD' bestehen. Vermutlich nimmt hier die biologische Umsetzung von S in der Säule H 2.1 stark ab. Durch sie wird möglicherweise auch die Speicherung von Sulfat in Säule H 1.1 verschleiert (Auf eine nähere Erläuterung der vermuteten Vorgänge muß an dieser Stelle aus Platzgründen verzichtet werden.).

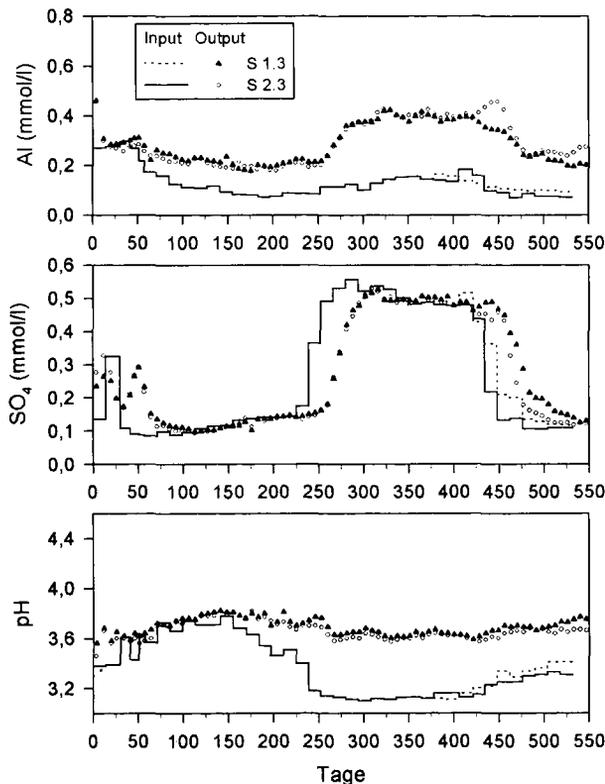


Abb. 1: Al- und SO<sub>4</sub>-Konzentrationsverläufe sowie pH-Wert-Verlauf für den Output und Input der Bodensäulen aus der 3. Tiefe (60 - 90 cm, Bh-G0- und Bsh-Go-Horizont) des Standortes 'Sprillgehe'.

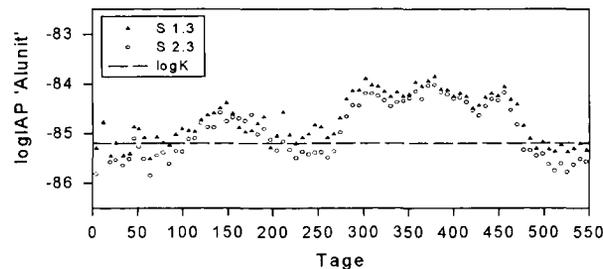


Abb. 2: Ionenaktivitätsprodukte für 'Alunit' (dargestellt als logIAP) berechnet mit den im Output der Bodensäulen aus der 3. Tiefe des Standortes 'Sprillgehe' gemessenen Konzentrationen.

Da sowohl der Fe-Konzentrationsverlauf als auch die Sulfat-Speicherung während 'HD' auf eine Ausfällungsreaktion hinweisen, wurde das IAP für das Hydroxo-Sulfat 'Jarosit' ( $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ) berechnet. Aus Abb. 4 geht hervor, daß während des gesamten Versuchszeitraums bezüglich des 'Jarosits' eine deutliche Übersättigungssituation herrscht. Für die Höhe der berechneten Übersättigung ist wahrscheinlich die hohe DOC-Konz. ( $\approx 7$  bis  $14$  mmol/l; o. Abb.) im Output der Säulen verantwortlich (Komplexierung). Durch sie kann es zu einer Überbewertung der tatsächlichen Fe<sup>3+</sup>-Konz. kommen. Trotzdem ist davon auszugehen, daß die 'Jarosit'-Bildung möglich ist.

### Schlußfolgerungen

Die Ausfällung/Remobilisierung von Hydroxo-Sulfaten ist auch in Sandböden möglich. Sie kann, im Gegenteil zur Adsorption, die Speicherung von Sulfat und Azidität während Phasen hoher Depositionsbelastung erklären. Neben Al-Hydroxo-Sulfaten können auch Fe-Hydroxo-Sulfate zur Sulfat- bzw. Aziditäts-Speicherung beitragen.

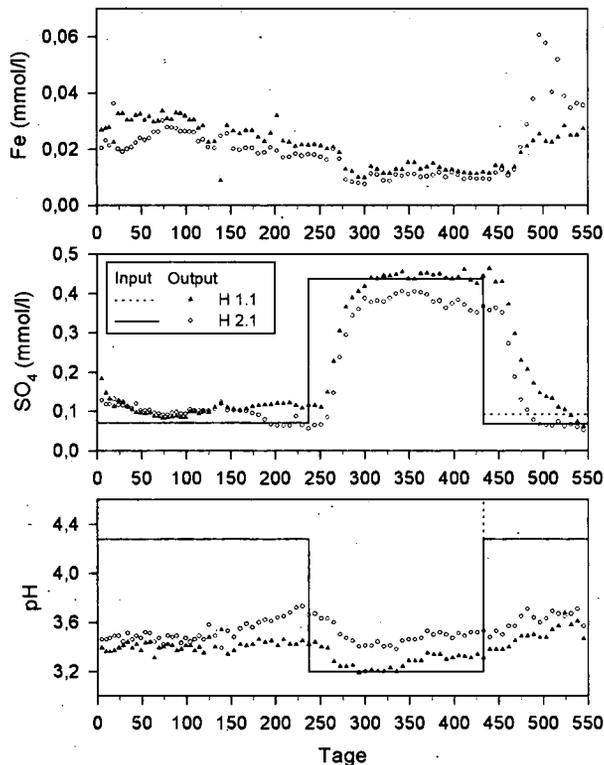


Abb. 3: Fe- und  $\text{SO}_4$ - Konzentrationsverläufe sowie pH-Wert-Verlauf für den Output und Input der Bodensäulen aus der 1. Tiefe (0 - 30 cm, yAeh- Aeh und Bh-Horizont) des Standortes 'Hirschegehe'.

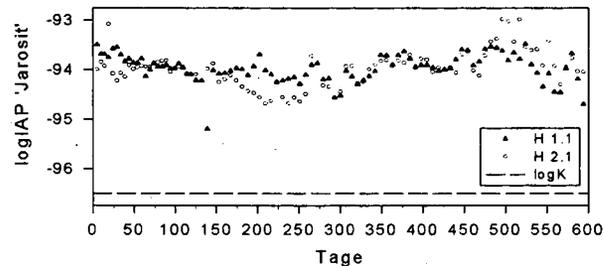


Abb. 4: Ionenaktivitätsprodukte für 'Jarosit' (dargestellt als  $\log IAP$ ) berechnet mit den im Output der Bodensäulen aus der 1. Tiefe des Standortes 'Hirschegehe' gemessenen Konzentrationen.

#### Literatur

- Böttcher, J., M. Puhmann und G. Springob (1997): Variabilität der Sulfatsorption in Sand-Podsolen unter Kiefernwald. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. [dieser Band]*
- Khanna, P.K., J. Prenzel, K.J. Meiwes, B. Ulrich, E. Matzner (1987): Dynamics of Sulfate Retention by Acid Forest Soils in an Acidic Deposition Environment. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol 51, 446 - 452.
- Matzner, E. (1989): Acidic Precipitation: Case Study Solling. *Adv. Environ. Sci.: Acidic Precipitation*, 1, 39 - 84.
- Prenzel, J. (1983): A mechanism for storage and retrieval of acid in acid soils. In: B. Ulrich and J. Pankrath (eds.): *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, pp. 157 - 170.
- van Breemen, N. (1973): Dissolved Aluminium in Acid Sulfate Soils and in Acid Mine Waters. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37, 694 - 697.
- von Freiesleben, N.E. (1988): Sulfate Mobility in Acid Danish Forest Soil. *J. Environ. Qual.*, 17, no. 2, 278 - 284.

## Wirkungen von linearen Alkylbenzolsulfonaten (LAS) auf Mobilität und biologische Verfügbarkeit von Cd und Cu in Böden

von

ROMMEL, J.; FISCHER, W.R.

### 1 Einleitung und Problemstellung

Das anionische Tensid LAS ist einer der wichtigsten Waschmittelrohstoffe und wird in großer Menge eingesetzt. Über die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen gelangen erhebliche Tensidmengen in Böden. Dort sorbieren sie bevorzugt an Anionenaustauscherplätzen sowie über ihren hydrophoben Molekülteil an die organische Substanz. Aufgrund ihrer grenzflächenaktiven Eigenschaften mindern sie die Oberflächenspannung des Bodenwassers und fördern Benetzung und Wasserbewegung; sie schwächen die Aggregatstruktur (vgl. Review in *Kuhnt* 1993). Daneben wurden auch Wechselwirkungen mit organischen Schadstoffen beobachtet (*Lienert*, 1993).

*Problemstellung* Ausgehend von den in der Literatur beschriebenen Tensidwirkungen wurden der vorliegenden Untersuchung folgende Versuchsfragen zugrunde gelegt:

1. Beeinflusst das Tensid LAS die Verteilungsgleichgewichte von Schwermetallen zwischen mineralischer, organischer und wässriger Phase der Böden und damit deren Mobilität und biologische Verfügbarkeit?
2. Werden Schwermetalle mit unterschiedlichem pedochemischem Verhalten verschieden beeinflusst?
3. Welche Komponenten des Stoffbestands von Böden steuern das Ausmaß der Tensidwirkungen auf die Schwermetallmobilität?

Ausgehend von diesen Fragen wurde der Einfluß von LAS auf die *Mobilität* der Schwermetalle mittels Sorptionsexperimenten untersucht. Wirkungen auf deren *biologische Verfügbarkeit* wurden anhand der Aktivität mikrobieller Parameter im Brutversuch mit künstlich belasteten Bodenproben indiziert.

### 2 Material und Methoden

*Böden* Es wurden vier Oberbodenhorizonte mit folgenden Eigenschaften ausgewählt:

| Boden         | Horizont                                      | Bodenart | pH (CaCl <sub>2</sub> ) | T <sub>on</sub> [%] | C <sub>org</sub> [%] | CaCO <sub>3</sub> [%] | KAK [mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> ] |
|---------------|---|----------|-------------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|---|
| Braunerde     | A <sub>p</sub>                                | Sl2      | 5,3                     | 5                   | 1,3                  | 0,4                   | 92  |
| Parabraunerde | A <sub>p</sub>                                | Ut4      | 6,6                     | 18                  | 0,9                  | 0                     | 170                                       |
| Peloso        | A <sub>h</sub> +A <sub>h</sub> S <sub>w</sub> | Tu3      | 6,6                     | 40                  | 2,6                  | 0                     | 216                                       |
| Niedermoor    | nH <sub>p</sub>                               | Hn, U    | 7,5                     | -                   | 16,1                 | 49,4                  | 993                                       |

\* Institut für Bodenkunde und Standortslehre (310), Universität Hohenheim, D-70593 Stuttgart (jrommel@uni-hohenheim.de)

† Institut für Bodenkunde, Universität Hannover

**Schwermetalle** Aufgrund ihres unterschiedlichen Verhaltens wurden Cadmium und Kupfer verwendet.

**Sorptionsversuche** An unbehandelten sowie an mit 100 mg/kg LAS vorbeladenen Bodenproben wurden im Batchversuch Ad- und Desorptionsisothermen mit Cd und Cu aufgenommen. Die Schüttelösungen enthielten 0,01 M CaCl<sub>2</sub> sowie die der Beladung entsprechende Gleichgewichtskonzentration an LAS. Aus den experimentellen Daten wurden durch Kurvenanpassung die Parameter der Langmuirisothermen bestimmt, wobei für die Desorption zusätzlich ein als „nicht desorbierbar“ interpretierbares Interzept geschätzt wurde.

**Brutversuche** In einem zweifaktoriell angelegten Brutversuch wurden Bodenproben mit LAS (0, 300 µmol/kg) und Cd (0, 10, 30 µmol/kg) bzw. Cu (0, 500, 1000 µmol/kg) versetzt (insgesamt 10 Varianten) und in fünf Parallelansätzen in gasdichten Gefäßen für 7, 14, 28 und 56 d bebrütet. Anschließend wurden die Ansätze geöffnet und folgende Parameter zur Kennzeichnung der Schwermetallverfügbarkeit bestimmt:

- Dehydrogenaseaktivität
- potentielle Nitrifikation
- CO<sub>2</sub>-Freisetzung

### 3 Ergebnisse und Diskussion

**Schwermetall-Mobilität** Bei Vorbeladung der Proben mit LAS verlaufen die Sorptionsisothermen für Cd *flacher* als ohne LAS (vgl. Abb. 1). Das Tensid führt also zu verminderter Sorption, was auch an den Schätzwerten für die Bindungskonstante *k* und das Sorptionsmaximum *q*<sub>max</sub> abzulesen ist (Daten hier nicht gezeigt). Weiterhin ist bei der Parabraunerde sowie beim Pelosol der nach elf Schritten insgesamt desorbierte Anteil der

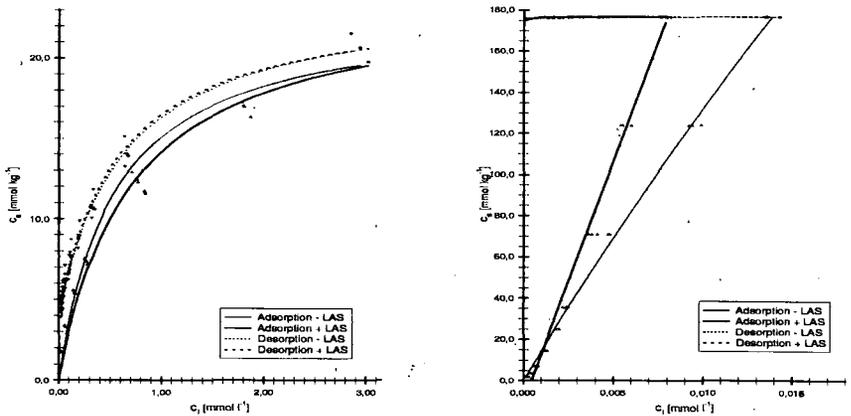


Abbildung 1: Einfluß von LAS auf die Sorption von Cd an der Braunerde (links) und von Cu am Niedermoor (rechts)

anfänglichen Beladung in der LAS-Variante erhöht und demzufolge der Schätzwert für den nicht desorbierbaren Anteil wesentlich niedriger als in der unbehandelten Variante. Insgesamt wirkt die LAS-Vorbeladung der Böden also *Cd-mobilisierend*.

Demgegenüber wird die Sorption von Cu in den Mineralböden durch LAS praktisch nicht beeinflusst. Am Niedermoor ist jedoch eine *Förderung* der Cu-Sorption durch LAS-Vorbeladung zu beobachten: die Gleichgewichtskonzentration von Cu in der Lösung beträgt bei gleicher Cu-Beladung in der LAS-Variante nur ca. 2/3 der unbehandelten Variante.

*biologische Verfügbarkeit* Die Wirkungen von LAS auf die biologische Verfügbarkeit der Schwermetalle wurden anhand der Reaktion mikrobieller Aktivitätsparameter im Brutversuch gekennzeichnet. Sie können als Kombinationswirkungen bzw. als Wechselwirkungen zwischen beiden Faktoren (LAS und Schwermetall) angesehen werden. Da beide Schadfaktoren mutmaßlich über verschiedene Mechanismen und/oder an verschiedenen Orten wirken, ist zur Beurteilung möglicher Wechselwirkungen die gemessene Kombinationswirkung mit der Summe der Einzelwirkungen zu vergleichen. Dies zeigt Abb. 2 für die Dehydrogenaseaktivität (DHA) der Braunerde: während die Wirkung von Cd auf die Dehydrogenase etwa derjenigen von LAS folgt (obere Grafik), zeigt die Kombinationswirkung einen davon abweichenden Verlauf. Cu hemmt die DHA wesentlich stärker als LAS (mittlere Grafik in Abb. 2), was durch die Kombination beider Faktoren noch verstärkt wird.

Der Vergleich der gemessenen Kombinationswirkung (dicke Linien) mit der Summe der Einzelwirkungen (gestrichelt) gibt über das Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen beiden Faktoren Auskunft. Der Quotient aus beiden, hier als *Kombinationsfaktor* bezeichnet (Abb. 2 unten), kann als quantitatives Maß dafür herangezogen werden. Es zeigt sich, daß nach der ersten Versuchswoche für beide Schwermetalle synergistische Wirkungen mit LAS vorliegen, d. h. die Wirkung auf die DHA ist stärker, als aus der Summe der Einzelwirkungen zu erwarten ist. Dies kehrt sich nach der zweiten Woche in eine antagonistische Wirkung um und nähert sich zum Versuchsende hin wieder dem erwarteten Wert an.

An der potentiellen Nitrifikation und der CO<sub>2</sub>-Freisetzung der Böden sind solche Wechselwirkungen ebenfalls häufig zu beobachten. Es bestehen jedoch keine einfachen Korrelationen zwischen deren Ausmaß und den sorptions- bzw. aktivitätsrelevanten Eigenschaften der Böden.

#### 4 Zusammenfassung

LAS erhöht die Mobilität von Cd im Sorptionsversuch. Die Cu-Mobilität wird dagegen in den Mineralböden nicht beeinflusst, während beim Niedermoor die Affinität von Cu erhöht wird. Das unterschiedliche pedochemische Verhalten der beiden Metalle spiegelt sich somit in ihrer Beeinflussung durch LAS wider.

Auch die biologische Schwermetall-Verfügbarkeit wird durch LAS häufig beeinflusst. Das Ausmaß solcher Wechselwirkungen kann mithilfe von Kombinationsfaktoren quantitativ beschrieben werden. Obwohl die Kombinationseffekte in Böden unterschiedlicher Eigenschaften verschieden ausgeprägt sind, sind Aussagen über kausale Zusammenhänge nicht möglich.

## Literatur

Kuhnt, G. (1993): Behavior and fate of surfactants in soil. *Environ. Toxicol. Chem.* **12**, 1813-1820.

Lienert, D. (1993): Verhalten von linearen Alkylbenzolsulfonaten in Sandböden und deren Einfluß auf die Mobilität von persistenten Umweltchemikalien und Elementen im Vergleich zu dem anderer Tenside. Dissertation, TU München.

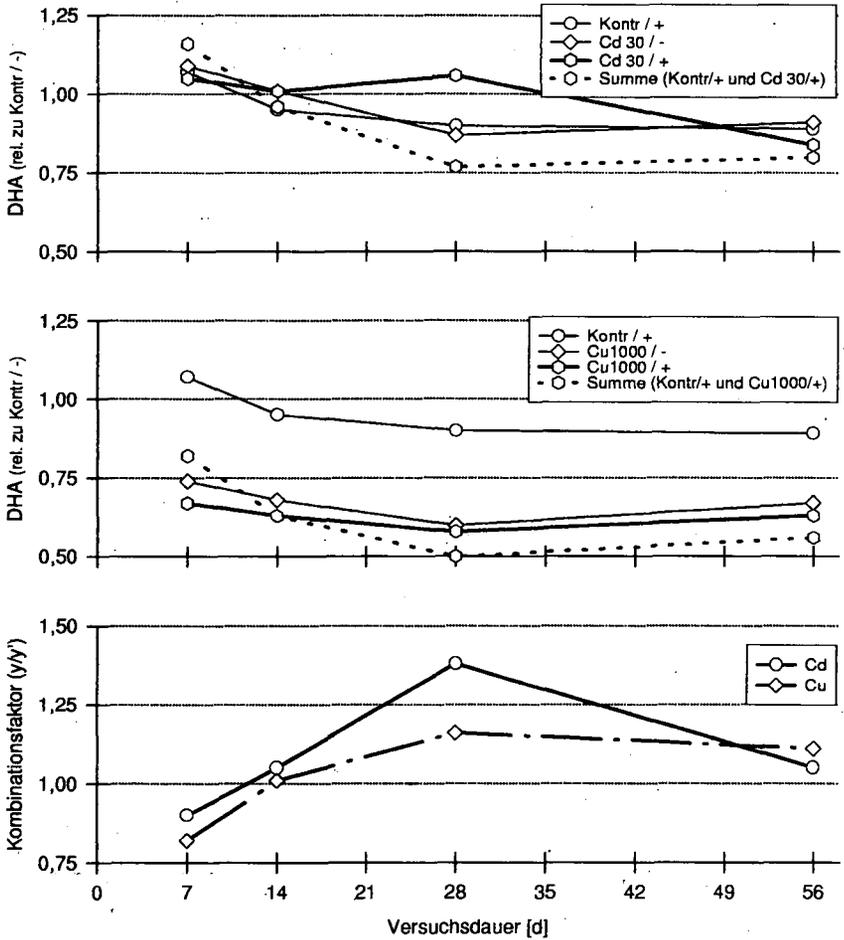


Abbildung 2: Kombinationswirkung von LAS und Cd bzw. Cu auf die Dehydrogenaseaktivität der Braunerde

## Differenzierung von pedogenem und geogenem Kohlenstoff in braunkohlehaltigen Kippenböden

von

RUMPEL,D.; KÖGEL-KNABNER,I.; HÜTTL,R.F.

### Einleitung

Kohlenstoffbilanzierungen und Untersuchungen zur Humusbildung sind darauf angewiesen pedogene organische Substanz zu quantifizieren und zu charakterisieren. In den forstlich rekultivierten Kippenböden des Lausitzer Braunkohlereviere liegen Braunkohle (geogener Kohlenstoff) und Humus (pedogener Kohlenstoff) in enger Mischung vor und lassen sich weder makromorphologisch, noch mit einfachen chemischen Parametern unterscheiden. Ziel unserer Arbeiten war die

- Differenzierung von pedogenem und geogenem Kohlenstoff,
- Charakterisierung und Quantifizierung des pedogenen Kohlenstoffs (Humus),
- Auswahl geeigneter Methoden für diese Fragestellungen.

### Material und Methoden

In der Lausitz bilden braunkohlehaltige Abraumssubstrate nach der Rekultivierung der devastierten Flächen das Ausgangsmaterial der Bodenbildung. Die Untersuchungen wurden an einer Kiefernchronosequenz und einem Roteichenbestand durchgeführt. Das Ausgangsmaterial der Bodenbildung sind aschemelierte, braunkohlehaltige Kippkohlesande mit einem geogenen Kohlenstoffgehalt von 30-50 g/kg C. Mit zunehmendem Bestandesalter kommt es im oberen Profilbereich zu einer Durchmischung von rezent gebildeter organischer Substanz und der Braunkohle des Ausgangsmaterials. Aufgrund der dunklen Farbe des Kippsubstrates ist es nicht möglich einen humosen Mineralbodenhorizont auszuscheiden. Proben wurden aus den obersten 0-5 cm des Mineralbodens (Ai-Horizont) und aus 1 m Tiefe (Cv-Horizont) entnommen.

Photooxidation und  $^{14}\text{C}$ -Datierung wurden angewandt, um den Braunkohleanteil am Gesamtkohlenstoff zu quantifizieren. Eine qualitative Beschreibung der chemischen Struktur der organischen Substanz wurde mit IR- und  $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie vorgenommen.

### Ergebnisse

#### *$^{14}\text{C}$ -Datierung*

Die organische Substanz der Kippböden weist ein sehr hohes Alter auf. Die Braunkohle, welche vor 16 Millionen Jahren im Tertiär gebildet wurde, hat keine  $^{14}\text{C}$  Aktivität mehr. Wenn, wie im Ai-Horizont der Untersuchungsstandorte, Braunkohlekontaminationen auftreten, hat dies einen Einfluß auf das Alter der organischen Substanz (Becker-Heidmann, 1989).

<sup>1</sup> Lehrstuhl für Bodenschutz und Rekultivierung, BTU Cottbus, Postfach 10 13 44, 03013 Cottbus

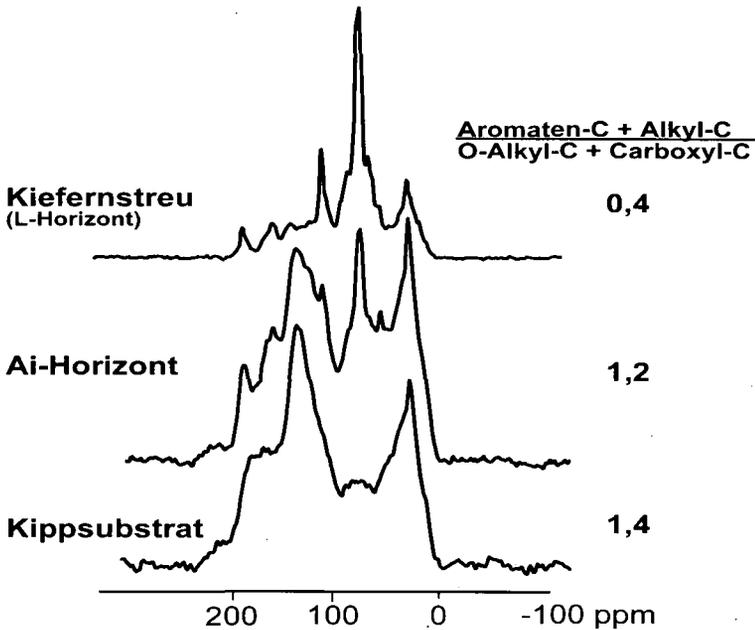
<sup>2</sup> Lehrstuhl für Bodenkunde, TU München, 85350 Freising-Weihenstephan

Der Anteil des Braunkohlekohlenstoffs kann mit Hilfe des  $^{14}\text{C}$ -Alters berechnet werden (Rumpel *et al.*, 1997). Mit zunehmendem Bestandesalter steigt der Anteil des rezent gebildeten pedogenen Kohlenstoffs im Ai-Horizont (Tab. 1).

**Tab. 1:** Ergebnisse der  $^{14}\text{C}$ -Altersdatierung

| Standort         | Horizont | Tiefe<br>cm | $^{14}\text{C}$ -Alter<br>Jahre B.P. | rezent C       |                                    |
|------------------|----------|-------------|--------------------------------------|----------------|------------------------------------|
|                  |          |             |                                      | % von C gesamt | Braunkohleanteil<br>% von C gesamt |
| ca. 30 j. Kiefer | Ai       | 0-5         | 7470±80                              | 38             | 62±0,9                             |
| ca. 20 j. Kiefer | Ai 1     | 0-1         | 8270±80                              | 36             | 64±0,9                             |
|                  | Ai 2     | 1-3         | 12970±130                            | 20             | 80±1,5                             |
| ca. 10 j. Kiefer | Ai       | 0-2         | 13610± 180                           | 19             | 81±2,2                             |

$^{13}\text{C}$  CPMAS NMR Spektroskopie



**Chemische Verschiebung**

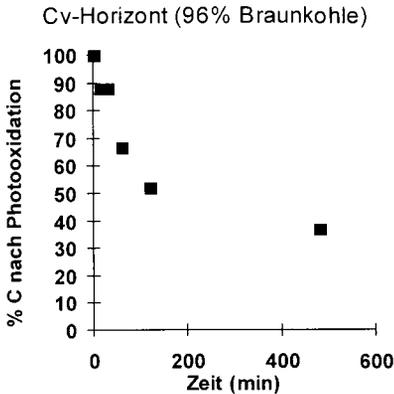
- 0-45 ppm      Alkyl-C
- 45-110 ppm    O-Alkyl-C
- 110-160 ppm   Aromaten-C
- 160-220 ppm   Carboxyl, Carbonyl, Amid-C

**Abb. 1:**  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR Spektren von organischer Substanz der Auflage und des Kippbodens

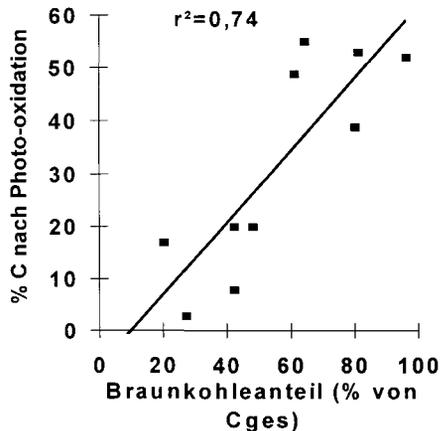
$^{13}\text{C}$  CPMAS NMR Spektroskopie gibt einen Überblick über die chemische Zusammensetzung der organischen Substanz. Das Spektrum wird in 4 Bereiche chemischer Verschiebung eingeteilt (Abb. 1). Im Spektrum des braunkohlehaltigen Kippsubstrates dominieren aromatische und aliphatische Verbindungen (110-160 ppm und 0-45 ppm). Die Beteiligung von O-Alkyl Kohlenstoff (45-110 ppm) ist gering. Im Spektrum des L-Horizontes der Auflage (rezente organische Substanz) findet man vor allem O-Alkyl Kohlenstoff, welcher den Polysacchariden zugeordnet werden kann. Außerdem sind noch Signale (56, 119, 130 und 150 ppm) zu erkennen, die die Beteiligung von Lignin erkennen lassen. Das Verhältnis braunkohletypischer Signale zur Summe von O-Alkyl-C und Carboxyl-C von Kippsubstrat und L-Horizont ist unterschiedlich und steigt mit zunehmender Beteiligung von Braunkohle am gesamten Kohlenstoff an ( $r^2 = 0,72$ ). Der Zusammenhang zeigt, daß beide Methoden übereinstimmende Ergebnisse liefern und zur Unterscheidung von pedogenem und geogenem Kohlenstoff geeignet sind.

### Photooxidation

Photooxidation ist die Oxidation von rezenter organischer Substanz mit Hilfe von hochenergetischem UV-Licht (Skjemstad *et al.*, 1996). Geogener Kohlenstoff des Cv-Horizontes ist mit Hilfe von hochenergetischem UV-Licht oxidierbar (Abb. 2). Jedoch geschieht diese Oxidation langsamer, als die Oxidation von rezenter organischer Substanz.



**Abb. 2:** Anteil des nach Photooxidation verbliebenen Kohlenstoffs im Cv-Horizont nach unterschiedlichen Zeiten.



**Abb. 3:** Zusammenhang zwischen gegenüber Photooxidation resistenten Kohlenstoffs und dem mit  $^{14}\text{C}$ -Alter bestimmten Braunkohleanteil.

Es läßt sich eine Beziehung zwischen dem mit  $^{14}\text{C}$ -Alter errechneten Braunkohleanteil und dem Anteil des Kohlenstoffs, der nach 2h noch nicht oxidiert ist, aufzeigen (Abb. 3).

### Infrarotspektroskopie

Infrarotspektroskopie wird in der Humuschemie angewandt, um reaktive funktionelle Gruppen (COOH, phenolische, enolische und alkoholische OH, C=O, -NH<sub>2</sub>, etc.) und Molekülstrukturen, wie Aliphaten, Aromaten und Peptide zu erkennen. Durch Absorption von Licht im infraroten Bereich werden chemische Bindungen in Schwingungen versetzt. Die Absorptionsbanden sind für bestimmte chemische Strukturen charakteristisch. Da einige Moleküle mehrere Absorptionsbanden

haben, kommt es zu Überlappungen, so daß die Interpretation eines IR-Spektrums nicht quantitativ möglich ist. Mit Hilfe von  $^{14}\text{C}$ -Datierung und einer Methode zur multivariaten Datenanalyse (PLS = Partial Least Squares) kann der Braunkohlegehalt der Proben aus dem Infrarotspektrum vorhergesagt werden. Der statistische Zusammenhang zwischen dem vorhergesagten und wirklichen Braunkohlegehalt ist in Abb. 4 dargestellt. Dieser Zusammenhang wurde mit nur 14 Proben gefunden. Bei einer größeren Probenanzahl könnte die Voraussage verbessert werden. Da es sich bei der IR-Spektroskopie um eine schnelle Methode mit einem hohen Probendurchsatz handelt, ist sie von praktischer Bedeutung zur Unterscheidung von pedogenem und geogenem Kohlenstoff in diesen Böden.

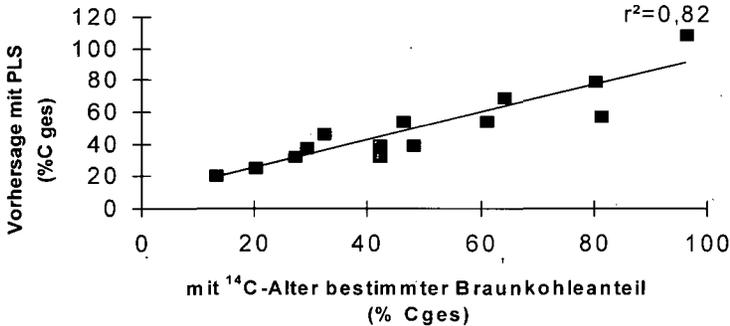


Abb. 4: Zusammenhang zwischen dem mit IR-Spektroskopie und PLS vorhergesagtem und dem mit  $^{14}\text{C}$ -Alter bestimmten Braunkohleanteil.

### Schlußfolgerungen

- Mit einer Kombination von  $^{14}\text{C}$ -Altersbestimmung und  $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie können Braunkohle und rezente organische Substanz voneinander unterschieden werden.
- Als weitere Methode ist Infrarotspektroskopie mit multivariater Datenanalyse (PLS) in Kombination mit  $^{14}\text{C}$ -Altersbestimmung zur Quantifizierung des Anteils von Braunkohle am gesamten C geeignet. Photooxidation kann allenfalls zur Identifizierung von Braunkohle verwendet werden.
- Braunkohle-C hat einen großen Anteil an der organischen Substanz der Kippenböden. Dennoch kann eine altersabhängige Akkumulation rezenter organischer Substanz festgestellt werden.

### Danksagung

Wir bedanken uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit im Rahmen des Innovationskollegs 'Ökologisches Entwicklungspotential der Bergbaufolgelandschaft im Lausitzer Braunkohlerevier' finanziell unterstützte. P. Becker-Heidmann (Uni Hamburg) sei gedankt für die  $^{14}\text{C}$ -Altersbestimmungen. H. Knicker (TU München) nahm die  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren auf, gleichfalls bedanken wir uns bei H.-D. Lüdemann (Uni Regensburg), der das NMR-Spektrometer zur Verfügung stellte. Ein ganz großes Dankeschön geht nach Australien, wo J. Skjemstad (CSIRO) die Analysen zur Photooxidation und Infrarotspektroskopie erst ermöglichte. L. Janik (CSIRO) sei gedankt für die statistische Auswertung der IR-Spektren.

### Literatur

- Becker-Heidmann, P., (1989) Hamburger Bodenkundl. Berichte 13.  
Rumpel, C., Kögel-Knabner, I., Hüttl, R.F., (1997) Mitteilg. Dtsch. Bodenkundl. Gesell., im Druck.  
Skjemstad J.O., Clarke P., Taylor J.A., Oades J.M., McClure S.G., (1996) Aust. J. Soil Res. 34: 251-71.

## Raum-zeitliche Entwicklung des Bodenlösungsschemismus in Kippböden des Lausitzer Braunkohlereviere

von

SCHAAF,W.; WILDEN,R.

Im Lausitzer Braunkohlerevier wurde durch den Tagebau bisher eine Fläche von rund 70.000 ha in Anspruch genommen, 35.000 ha davon stehen momentan noch zur Rekultivierung an. Aufgrund der Landnutzung vor dem Bergbau sowie der anstehenden Substrate dominiert mit ca. 60% die forstliche Rekultivierung. Die meist sandigen Kippsubstrate lassen sich grob in zwei Haupttypen unterscheiden. Das Kippenmaterial der tertiären Schichtenfolge zeichnet sich aufgrund seiner Kohle- und Pyrit- bzw. Markasitgehalte durch ein hohes Versauerungspotential und hohe Salzkonzentrationen aus. Die kohle- und pyritfreien Sande der quartären Schichtenfolge sind dagegen deutlich kulturfreundlicher. Das chemische Bodenmilieu wurde weiterhin durch den massiven Einsatz von Meliorationsmitteln zur Neutralisation (besonders Kraftwerksasche und Kalk) und Nährstoffverbesserung (Mineraldüngung) verändert.

Zur Untersuchung der zeitlichen Entwicklung rekultivierter Standorte wurden in unterschiedlich alten Kiefernökosystemen auf repräsentativen Kippensubstraten (Tab.1) Untersuchungsflächen eingerichtet, umfangreich instrumentiert (Klimastationen, Bestandesniederschlagssammler, Druckaufnehmer-Tensiometer und TDR-Sonden in drei Bodentiefen, P80-Saugkerzen in 3-4 Bodentiefen) und beprobt. Die Lösungsproben wurden auf die Parameter pH und Leitfähigkeit, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Na, K (Unicam AAS und ICP-AES), SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, Cl (Dionex IC) und DOC (Shimadzu TOC-Analyzer) untersucht. Im folgenden soll vor allem auf die Bodenlösungsdynamik der kohle- und pyrithaltigen Standorte eingegangen werden.

**Tabelle 1:** Standorte der Chronosequenzuntersuchungen

### Weißagker Berg (WB)

Schüttung: 1991  
 Substrat: Kipp-Kohlesand  
 (0.5-3% C<sub>t</sub>, 0.2-0.5% S<sub>t</sub>)  
 Melioration: 4/96, 28t CaO/ha·100cm  
 Bestand: 0.5 Jahre (Pinus sylvestris)

### Bärenbrück (BB)

Schüttung: 1977  
 Substrat: Kipp-Kohlelehmsand  
 (4-7% C<sub>t</sub>, 0.2-2% S<sub>t</sub>)  
 Melioration: 1978, ca. 190t CaO/ha·30cm  
 Bestand: 14 Jahre (Pinus nigra)

### Meuro (MR)

Schüttung: keine Angaben  
 Substrat: Kipp-Kohlesand  
 (2-5% C<sub>t</sub>, 0.1-0.4% S<sub>t</sub>)  
 Melioration: ca. 90t CaO/ha·60cm  
 Bestand: 20 Jahre (Pinus sylvestris)

### Domsdorf (DD)

Schüttung: ca. 1946  
 Substrat: Kipp-Kohlelehmsand  
 (2-7% C<sub>t</sub>, 0.2-1.4% S<sub>t</sub>)  
 Melioration: 1961, ca. 60t CaO/ha·20cm  
 Bestand: 32 Jahre (Pinus sylvestris)

<sup>1)</sup> als Kraftwerksasche, angegeben ist die jeweils angestrebte Meliorationstiefe

Die Zusammensetzung der Bodenlösungen an den Versuchsstandorten ist in Tabelle 2 zusammengefaßt. An allen Standorten kann eine Zunahme der Lösungskonzentrationen sowie eine Abnahme der pH-Werte mit der Bodentiefe festgestellt werden. Die höchsten Konzentrationen treten am Standort WB und im Unterboden von Bärenbrück auf, hier werden die extremen Bodenverhältnisse durch pH-Werte um 2.2 und eine fast einmolare Lösung deutlich. Generell ist mit dem Standortsalter ein Rückgang der Konzentrationen festzustellen. Gleichzeitig bildet sich der zunehmende Tiefengradient aus (Schaaf, 1997). Der Meliorationseinfluß macht sich in der Tiefe 20cm durchgehend am stärksten bemerkbar und zwar in der Rangfolge DD > MR > BB > WB. Aber auch in 100cm liegen die Werte in DD noch eine pH-Einheit über den Werten in BB. Inwieweit diese Resultate auf unterschiedliche Meliorationsmengen und -tiefen, auf Tiefenverlagerungen mit der Zeit und/oder auf substratbedingte Unterschiede zurückzuführen sind, kann zur Zeit noch nicht abschließend beurteilt werden.

**Tab. 2:** Mittlere Ionenstärken (I), pH-Werte, elektrische Leitfähigkeiten (EC) und Konzentrationen der Bodenlösungen aus unterschiedlichen Tiefen der Versuchsstandorte Weißagker Berg (WB), Bärenbrück (BB), Meuro (MR) und Domsdorf (DD)

| Standort  | I     | pH    | EC     | Ca     | Mg     | K     | Al              | Fe     | Mn    | SO <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> | Cl    | DOC   |
|-----------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-----------------|--------|-------|-----------------|-----------------|-------|-------|
| <i>M</i>  | -     | mS/cm | <----- | -----  | -----  | ----- | -----           | mg/L   | ----- | -----           | -----           | ----- | ----- |
| <b>WB</b> |       |       |        |        |        |       |                 |        |       |                 |                 |       |       |
| 20cm      | 0,143 | 3,4   | 3,89   | 479,58 | 263,13 | 2,60  | 98,00           | 27,55  | 9,75  | 3826,57         | 30,15           | 12,61 | 15,72 |
| 70cm      |       |       |        |        |        |       | (nicht beprobt) |        |       |                 |                 |       |       |
| 130cm     | 0,385 | 2,5   | 7,91   | 466,54 | 316,57 | 0,47  | 840,51          | 315,30 | 44,85 | 8896,16         | 5,08            | 6,59  | 25,08 |
| <b>BB</b> |       |       |        |        |        |       |                 |        |       |                 |                 |       |       |
| 20cm      | 0,054 | 4,5   | 1,65   | 433,20 | 19,18  | 6,09  | 23,67           | 0,23   | 0,80  | 1230,92         | 3,88            | 7,38  | 12,24 |
| 70cm      | 0,389 | 2,5   | 6,80   | 490,00 | 170,45 | 2,25  | 831,74          | 361,86 | 14,91 | 6603,84         | 3,27            | 9,88  | 33,41 |
| 100cm     | 0,958 | 2,2   | 13,55  | 445,46 | 199,08 | 0,86  | 1762,46         | 580,69 | 19,79 | 11897,27        | 1,92            | 13,67 | 94,78 |
| <b>MR</b> |       |       |        |        |        |       |                 |        |       |                 |                 |       |       |
| 20cm      | 0,025 | 5,5   | 0,79   | 200,44 | 4,79   | 3,31  | 4,77            | 0,30   | 0,19  | 527,40          | 4,03            | 6,24  | 26,33 |
| 70cm      | 0,064 | 3,1   | 1,98   | 315,79 | 14,85  | 2,27  | 69,89           | 9,72   | 1,67  | 1327,12         | 2,61            | 6,10  | 19,67 |
| 100cm     | 0,082 | 2,7   | 2,71   | 361,75 | 19,59  | 0,87  | 63,85           | 17,04  | 0,97  | 1489,96         | 1,62            | 7,70  | 21,96 |
| <b>DD</b> |       |       |        |        |        |       |                 |        |       |                 |                 |       |       |
| 20cm      | 0,007 | 6,2   | 0,33   | 61,12  | 3,06   | 3,28  | 0,77            | 0,29   | 0,08  | 124,73          | 34,90           | 5,81  | 18,11 |
| 70cm      | 0,041 | 3,5   | 1,47   | 273,77 | 5,83   | 1,54  | 20,69           | 2,83   | 0,21  | 823,83          | 28,72           | 7,77  | 16,54 |
| 100cm     | 0,068 | 3,2   | 2,19   | 383,95 | 4,40   | 1,09  | 59,54           | 5,32   | 0,34  | 1291,52         | 15,10           | 5,09  | 20,85 |

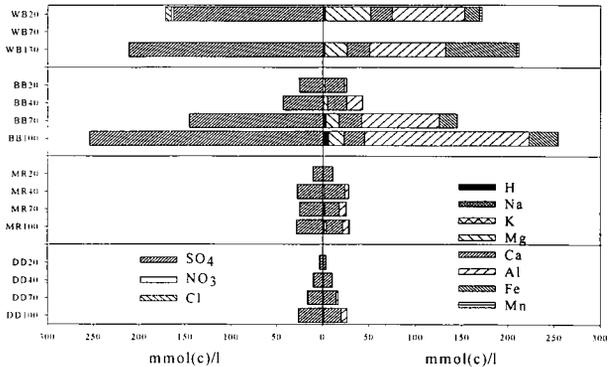
Die Rückgänge der Al- und Fe-Konzentrationen lassen sich wahrscheinlich direkt mit der Melioration erklären. Hier finden wir klare Korrelationen mit dem pH-Wert. Die Al-Werte steigen unterhalb von pH 4 exponentiell an, während die Fe-Konzentrationen erst im Bereich pH < 3-3,5 zunehmen. Durch die Melioration kommt es offenbar über die pH-Anhebung zur Ausfällung von Eisen und Aluminium.

Da die Abführung der gelösten Primärminerale durch geringe Versickerungsraten eingeschränkt wird, erfolgt offenbar eine Ausfällung sekundärer SO<sub>4</sub>-Verbindungen der freigesetzten Kationen (Al, Ca, K, Fe, Mn, Mg), z.B. in Form von Gips (Neumann et al., 1996). Als weitere sekundär gebildete Festphasen sind u.a. Gibbsit, Jurbanit, Jarosit, Basaluminit und Goethit vorstellbar, die möglicherweise nur in amorpher Form vorliegen. Diese sekundären Salz-/Mineralphasen steuern die aktuelle Zusammensetzung der Bodenlösung. So liegen die gemessenen Ca-Konzentration häufig im Bereich maximaler Gipslöslichkeit. Dagegen können die SO<sub>4</sub>-Konzentrationen offenbar nicht allein über die Gipslöslichkeit erklärt werden. Sie zeigen allerdings im oberen Konzentrationsbereich, wie er besonders für den Unterboden in Bärenbrück charakteristisch ist, eine Korrelation zu den Al-Gehalten. Die Tiefengradienten der Bodenlösungszusammensetzung

an den Chronosequenzstandorten sprechen dafür, daß diese sekundär gebildeten Salz-/Mineralphasen durch witterungsbedingte Lösungs- und Fällungsprozesse allmählich in die Tiefe verlagert bzw. ausgewaschen werden.

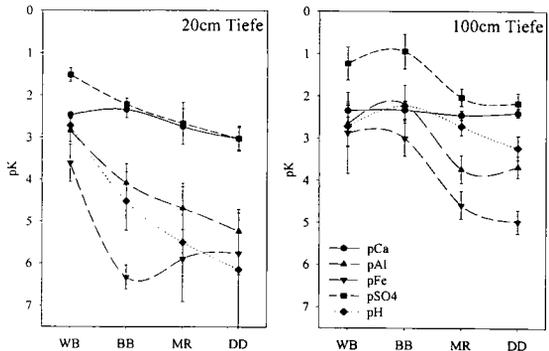
Abbildung 1 zeigt zusammenfassend die Ladungsbilanzen der Bodenlösungen an den Standorten. Es ist die deutliche Abnahme der Gesamtladung mit dem Entwicklungsalter erkennbar. Die Anionenseite wird auf allen Standorten zu fast 100% durch Sulfat dominiert. Auf der Kationenseite dominieren auf den jüngeren Standorten vor allem Al und Fe, auf den älteren Standorten Ca.

**Abb.1:** Ladungsbilanzen der Bodenlösungen aus verschiedenen Bodentiefen an den Versuchstandorten



Die Abnahme der Ionenkonzentrationen über der Zeit wird auch durch die in Abbildung 2 dargestellten pK-Werte für die dominierenden Ionen klar. Aufgrund der höheren Konzentrationen liegen die pK-Werte im Unterboden deutlich niedriger als in 20cm Tiefe. Eine Ausnahme bei diesen Beobachtungen bildet lediglich das Calcium, dessen Konzentrationen kaum einen Zeittrend und nur geringe Unterschiede innerhalb des Profils zeigen.

**Abb. 2:** Zeitlicher Verlauf der Bodenlösungskonzentrationen von Ca, Al, Fe, SO<sub>4</sub> und pH in zwei Bodentiefen



Die Ergebnisse der Lösungsschemie machen deutlich, daß die Zusammensetzung der Bodenlösung im Gegensatz zu gewachsenen Böden der gemäßigten Breiten neben der Säurefreisetzung aufgrund von Pyritverwitterung in hohem Maße durch die Gehalte an sekundär gebildeten Salz- und Mineralphasen bestimmt wird. Dieser Einfluß geht offenbar mit der Zeit zurück, ist aber auch am ältesten Standort DD noch dominierend.

Erste Abschätzungen der Elementflüsse erfolgten mittelbar über die Simulation der Bodenwasserflüsse mit dem Modell SOIL (Jansson, 1991).

Für alle betrachteten Elemente nehmen die Einträge mit der Bestandesdeposition mit dem Bestandesalter tendenziell zu (Tab. 3). Die leicht höheren N-Einträge in BB sind wahrscheinlich auf eine 1996 erfolgte Hubschrauberdüngung zurückzuführen. Wesentlich drastischer unterscheiden sich jedoch die Austräge in 100cm Bodentiefe. Die Wasserflüsse der Versuchsstandorte liegen aufgrund der geringeren Niederschläge auf sehr niedrigem Niveau (Tab. 3). Dagegen liegen die Austräge fast aller betrachteten Elemente um ein Vielfaches über den gewachsenen Standorten. Ausnahmen bilden die K-, Na-, NO<sub>3</sub>-N-, DOC- und Cl-Austräge. Vor allem die Protonen-, Ca-, Al- und SO<sub>4</sub>-S-Austräge liegen trotz der Rückgänge mit dem Entwicklungsalter weit über den Werten vergleichbarer Bestände auf gewachsenen Standorten (Schaaf et al., 1995). Die höchsten Austräge werden mit 85 kg Mg/ha\*J., 960 kg Al/ha\*J., 280 kg Fe/ha\*J. und 2240 kg SO<sub>4</sub>-S/ha\*J. erwartungsgemäß am Standort BB erreicht.

Betrachtet man die Austräge relativ zu den aktuellen Einträgen mit der Bestandesdeposition, so werden die gestörten Verhältnisse an den Versuchsstandorten noch deutlicher. Mit wenigen Ausnahmen (K, Na, Cl und DOC) spielen die Depositionsmengen keine Rolle im Vergleich zu den Elementflüssen im Boden, die ganz eindeutig über die Substrate bestimmt werden. So liegen in BB die Austräge für Ca 2600fach über den Einträgen, für Mg 4400fach, für S 15200fach und für Al sogar 455.000fach.

Zusammenfassend läßt sich aus dieser ersten Abschätzung von Elementbilanzen sagen, daß sich die Kippenstandorte trotz einer nachweislichen Entwicklungstendenz mit dem Standortsalter auch nach 30-50 Jahren (Bestandes- bzw. Flächenalter von DD) noch sehr stark von Kiefernökosystemen auf gewachsenen Standorten unterscheiden.

**Tab. 3:** Wasser- und Elementflüsse mit der Bestandesdeposition (BD) und in 100 cm Bodentiefe an den Versuchsstandorten Bärenbrück, Meuro und Domsdorf im Jahr 1996

| Angaben in kg/ha*J | H <sub>2</sub> O (mm) | H    | Ca    | K    | Mg   | Na  | Al    | Fe    | SO <sub>4</sub> -S | NO <sub>3</sub> -N | NH <sub>4</sub> -N | Cl   | DOC  |
|--------------------|-----------------------|------|-------|------|------|-----|-------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|------|------|
| <b>BB</b>          |                       |      |       |      |      |     |       |       |                    |                    |                    |      |      |
| BD                 | 266                   | 0,12 | 6,5   | 2,9  | 1,9  | 2,7 | 0,2   | nb    | 14,8               | 6,8                | 1,9                | 6,0  | 27,5 |
| 100cm              | 46                    | 2,25 | 169,5 | 0,4  | 85,4 | 6,2 | 963,9 | 277,6 | 2244,5             | 0,1                | nb                 | 6,0  | 40,8 |
| <b>MR</b>          |                       |      |       |      |      |     |       |       |                    |                    |                    |      |      |
| BD                 | 241                   | 0,12 | 7,6   | 10,6 | 1,8  | 4,6 | 0,6   | nb    | 13,2               | 4,00               | 2,5                | 7,6  | 54,1 |
| 100cm              | 33                    | 0,50 | 154,2 | 0,4  | 7,4  | 0,9 | 21,9  | 5,5   | 188,6              | 0,1                | nb                 | 3,1  | 9,6  |
| <b>DD</b>          |                       |      |       |      |      |     |       |       |                    |                    |                    |      |      |
| BD                 | 343                   | 0,28 | 8,7   | 12,7 | 1,7  | 9,4 | 0,6   | nb    | 32,0               | 5,9                | 4,4                | 11,2 | 83,1 |
| 100cm              | 76                    | 0,58 | 316,3 | 0,8  | 3,5  | 1,8 | 32,4  | 3,5   | 325,1              | 2,6                | nb                 | 3,5  | 18,8 |

nb = nicht bestimmt

## Literatur

- Jansson, P.-E., 1991: Simulation model for soil water and heat conditions. Description of the SOIL model. Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Soil Sciences, Report 165, Uppsala, p73.
- Neumann, C., Heinkele, Th. und Hüttl, R. F., 1997: Zur Pedogenese und Klassifikation von Kippenböden einer Chronosequenz auf primär schwefelhaltigen Kippkohlelehmsanden im Lausitzer Braunkohlrevier. Mittlgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesell., im Druck.
- Schaaf, W., Weisdorfer, M., and Huettl, R. F., 1995: Soil solution chemistry and element budgets of three Scots pine ecosystems along a deposition gradient in north-eastern Germany. Water, Air, and Soil Pollut. 85, 1197-1202.
- Schaaf, W., 1997: Untersuchungen zum Wasser- und Stoffhaushalt von Kiefernökosystemen auf reaktivierten Kippenstandorten des Lausitzer Braunkohlreviers und deren Beitrag zu bodenökologischen Fragestellungen. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 83, 191-194.

## Mobilisierung umweltrelevanter Metalle in Ökosystemen unter dem Einfluß von DOM

von

SCHNEIDER, B.; KRÜGER, A.; NEUMEISTER, H.; PASCHKE, A.

### 1. Problemstellung

Einen wesentlichen Anteil der organischen Substanz des Bodens bilden die Huminstoffe (HS). Ihre Genese wird durch den chemischen und biochemischen Abbau von pflanzlichen und tierischen Resten sowie durch Synthesereaktionen von Mikroorganismen beeinflusst. Eine der wichtigsten Eigenschaften der HS ist die Bildung von wasserlöslichen und unlöslichen Komplexen sowie hydratisierten Oxiden. Für die Betrachtung von Migrations- und Verlagerungsmechanismen von Metallen spielen der pH-Wert und das Redoxpotential als die sogenannten Mastervariablen des geochemischen Milieus eine entscheidende Rolle, da sie ihre Mobilität maßgeblich beeinflussen.

### 2. Methodik

In Übertragung dieser Mastervariablen auf einen Laborversuch wurde ein pHstat-Versuch angewandt (Obermann, P., Cremer, S., 1992), bei welchem der pH-Wert bis zu einem festgesetzten Endpunkt-pH-Wert titriert wird (kontinuierlich fortgesetzte Endpunkttitration).

Für Feststoffe kann aus den Ergebnissen der pHstat-Versuche die Art und Eintrittswahrscheinlichkeit des worst case der Sickerwasserentwicklung abgeleitet werden. Dabei beschreibt der Elutionsversuch bei pH 4 die Verhältnisse, welche sich durch zunehmende Versauerung, insbesondere durch Niederschläge, einstellen können. Eine alkalische Elution bei pH 11 hat dabei eine wesentlich abstraktere Aussage. Bei diesen pH-Bedingungen werden die Schwermetalle quantifiziert, welche adsorptiv oder komplexiert mit alkalilöslichen organischen Substanzen, insbesondere Huminstoffen, gebunden sind.

Dieser Versuch erlaubt somit einerseits die qualitative Einschätzung des worst case, d. h. die Feststellung, bei welchem pH-Wert die Freisetzung bestimmter Schadstoffe erfolgt und andererseits die quantitative Aussage hinsichtlich der mobilisierten Metallanteile. Somit kann der aktuelle Zustand des Bodens bewertet werden und eine Abschätzung der ökologischen Folgen einer pH-Werterniedrigung bzw. -erhöhung erfolgen.

### 3. Untersuchungsgebiet

Das Untersuchungsgebiet befindet sich in Bitterfeld, welches eines der belastetsten Regionen Mitteldeutschlands darstellt. Der Untersuchungsstandort befindet sich in Bitterfeld/Greppin unweit der Mulde (ca. 80m). Die Belastung dieses Standortes ist unter verschiedenen Aspekten zu betrachten. Einerseits wurde es durch Sedimentationsprozesse nach Überschwemmungen der Muldenaue und andererseits durch atmosphärische Deposition von Flugaschen beeinflusst. Seit Beginn des 20. Jhd. erfolgte in der Region die Immission und Ablagerung von ca. 12 Mio.t Flugasche (Neumeister, H. et al., 1991). Aufgrund der toxischen Bestandteile der

---

\* Universität Leipzig, Fakultät Physik und Geowissenschaften, Institut für Geographie, Johannisallee 19a, 04103 Leipzig

\*\* Umweltforschungszentrum Halle-Leipzig, Sektion Chemische Ökotoxikologie, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

Flugstäube sowie deren Wasserlöslichkeit und biologischen Verfügbarkeit besteht ein hohes Gefährdungspotential hinsichtlich der Beeinflussung von Boden und Grundwasser.

Für diese Aufgabenstellung erfolgte die Auswahl und Beprobung eines 1,7 m mächtigen Auenlehmprofils in 10 cm Abständen (Krüger, A. et al., 1995):

Der huminstoffakkumulierte Mineralhorizont Ah (bis 20 cm) wird vom verwitterten Mineralhorizont Bv (bis 140 cm) unterlagert. In einer Tiefe von 140-150 cm befindet sich ein ausgeprägter Gor-Horizont mit hellen und rostigen Flecken. Dies weist auf ein wechselhaftes Ansteigen und Absinken des Grundwassers und damit auf wechselnde oxidative und reduktive Milieubedingungen hin. Unterhalb des Gor-Horizontes befindet sich ein Sand-Horizont (D) in 160-170 cm.

Der pH-Wert-Verlauf spiegelt die anthropogene Beeinflussung der Landschaft wieder. Im Oberboden ist der pH-Wert durch die basischen Flugstäube, welche als Hauptbestandteile Ca- und Mg-Sulfate beinhalten, bis ca. 40 cm erhöht (pH 5,5-6,3). Dies belegen auch die erhöhten Ca-Werte in den oberen 40 cm im Vertikalprofil. Unterhalb dieser Tiefe finden wir wie ursprünglich saure pH-Werte (pH 4,1-4,3). Im Sand-Horizont haben wir einen pH-Wert-Anstieg auf pH 4,7 zu verzeichnen, was auf den Grundwassereinfluß hinweist.

Der Gehalt an organischen Anteilen ist im Oberboden am höchsten und nimmt kontinuierlich über die Entnahmetiefe ab (Abb. 1). Der Tongehalt hingegen ist erwartungsgemäß in den Auenlehmschichten (40-150 cm) am höchsten, im Oberboden geringer und im fluvialen Grobsand am niedrigsten. Die Dichte nimmt bis zum stauvergleyten Gor-Horizont ständig zu, wobei in 150 cm ein deutliches Maximum zu verzeichnen ist, um anschließend wieder abzufallen.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Bindung von anthropogen eingetragenen Schwermetallen erfolgt insbesondere in leicht remobilisierbarer Form durch adsorptive und Komplexbindung an Tonminerale, Hydroxide und Carbonate, welche eine pH-abhängige Oberflächenladung besitzen. Desweiteren kann die Metallbindung auch durch Adsorptions- und Komplexbildungsreaktionen mit organischen Verbindungen erfolgen. Die funktionellen Gruppen der organischen Makromoleküle binden die Schwermetalle dabei adsorptiv oder in stabilen Chelatkomplexen. Diese Metallanteile können durch pHStat-Untersuchungen bei pH 11 quantifiziert werden (Abb.2).

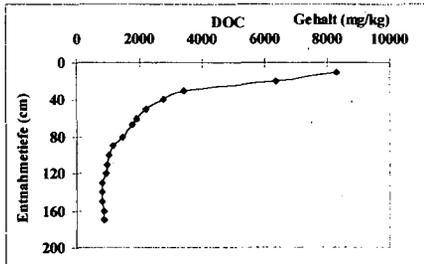


Abb. 1: DOC-Gehalt bei pH 11

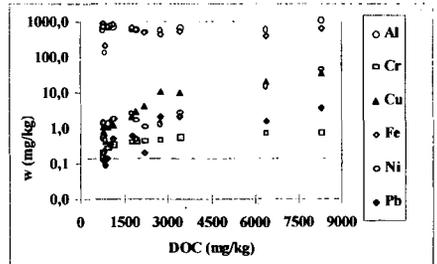


Abb. 2: Abhängigkeit der mobilisierten Metallanteile bei pH 11 vom DOC-Gehalt bei pH 11

Cr, Cu, Ni und Pb zeigen eine deutliche Affinität zum DOC-Gehalt. Für Fe und Al kann diese Abhängigkeit nicht festgestellt werden, da diese neben der Bindung an die organische Substanz des Bodens auch an Tonminerale und in Oxiden und Hydroxiden festgelegt sind. Im Vergleich mit Elutionsdaten wenig belasteter Gebiete fanden Obermann und Cremer (1992) eine Beschränkung der Freisetzung der meisten Metalle auf einen Konzentrationsbereich unterhalb von 0,2 mg/kg Trockensubstanz. Belastete Böden lieferten dahingegen Mobilisierungsraten weit oberhalb dieser Grenze. Es zeigt sich deutlich, daß die meisten Metalle, außer Pb und Cr bei kleinen DOC-Gehalten im Unterboden, diesen Wert um ein Vielfaches überschreiten.

Um die mobilisierfähigen Metallgehalte bei pH 11 richtig einschätzen zu können, ist auch die Kenntnis der Gesamtgehalte notwendig (Abb.3-6).

Für Cu (Abb.3) kann festgestellt werden, daß der Referenzwert der Holländischen Liste (S-Wert) mit 36 mg/kg bei den Gesamtgehalten um das 10-fache im Ah-Horizont überschritten wird. Die Abnahme der Gesamtgehalte aber auch der mobilisierfähigen Metallanteile mit der Entnahmetiefe kann auf die zunehmende Bodenversauerung und damit einhergehende Mobilisierung einerseits und die abnehmenden DOC-Gehalte andererseits zurückzuführen sein. Man kann feststellen, daß Cu stark an die organische Substanz des Oberbo-

den gebunden ist, da durch Elution bei pH 11 hohe Anteile im Vergleich zum Gesamtgehalt gefunden wurden. Im Unterboden sind die mobilisierfähigen Anteile im Vergleich zum Gesamtgehalt wesentlich geringer, was mit der Abnahme des DOC-Gehaltes einhergeht.

Der S-Wert der Gesamtgehalte für Pb (85mg/kg) (Abb.4) wird bis in eine Tiefe von 90 cm weit überschritten. Die mobilisierfähigen Metallanteile sind für Cr und Pb im Verhältnis zu den Gesamtgehalten relativ gering. Die Elutionsergebnisse des pH 11-Versuches belegen, daß eine vorrangige Akkumulation an die organische Substanz des Oberbodens erfolgt. Die mobilisierfähigen Metallanteile nehmen ebenfalls über die Entnahmetiefe mit sinkendem DOC-Gehalt ab.

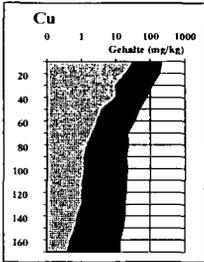


Abb.3

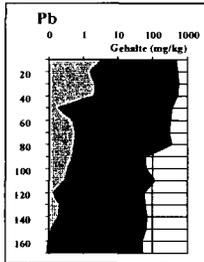


Abb.4

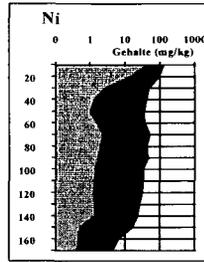


Abb.5

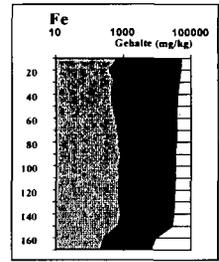


Abb.6

■ Gesamtgehalt (mg/kg)im Säureaufschluß ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ )  
 ■ Mobilisierter Metallanteil (mg/kg) bei pH 11 mittels pHstat-Versuch

Ni (Abb.5) zeigt im Verhalten eher eine Korrelation zu den Tongehalten des Profils, obwohl auch hier die Tendenz zur metallorganischen Komplexbildung deutlich wird, da sowohl die Gesamtgehalte als auch die mobilisierfähigen Metallanteile bei pH 11 den S-Wert (35 mg/kg) überschreiten.

Hohe Gesamtgehalte können für Fe (Abb. 6) und Al ermittelt werden, da sie ubiquitär in Form von Tonen, Oxiden und Hydroxiden im Boden vorkommen. Diese besitzen ein enormes Oberflächenpotential mit verschiedenen kationischen und anionischen Spezies. Deshalb finden neben den organischen Komplexbildungsreaktionen im Unterboden auch Bindungen an Tonminerale, Oxiden und Hydroxiden statt.

Aus den Ergebnissen der pHstat-Untersuchungen bei verschiedenen pH-Werten kann für Cu (Abb.7) eine starke Affinität zur organischen Substanz festgestellt werden, da die mobilisierfähigen Anteile bei alkalischer Bodenreaktion höher sind als bei sauren und neutralen Bedingungen. Für pH 4 und pH 7 ist mit der Abnahme des DOC-Gehaltes und Zunahme der Dichte bis zum Gor-Horizont eine Abnahme der mobilisierfähigen Metallanteile zu verzeichnen. Aufgrund der Dichtebarrriere durch Verlebung und den Wechsel von oxidativen und reduktiven Bodenverhältnissen bilden sich je nach vorherrschenden Redoxbedingungen schwerlösliche Sulfide und Carbonate. Im D-Horizont steigen die Anteile unter sauren und neutralen Verhältnissen wieder an, der Einfluß der Sedimentation und des Grundwassers werden hier deutlich. Bei pH 11 ist die Dichtebarrriere nicht relevant, denn die Metallanteile verhalten sich in Korrelation zum DOC-Gehalt.

Pb (Abb.8) zeigt für alle pH-Bereiche die stärkste Mobilisierung im Ah-Horizont, was seine deutliche Affinität zur organischen Substanz widerspiegelt. Die Gehalte nehmen kontinuierlich mit der Entnahmetiefe und dem DOC-Gehalt ab. Das starke Absinken der Gehalte im Gor-Horizont kann auch auf die Bildung schwerlöslicher Bleisalze, wie  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbCO}_3$  oder  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ , zurückzuführen sein.

Eine Mobilisierung sowohl im sauren als auch im alkalischen pH-Bereich konnte für das Element Ni (Abb. 9) gefunden werden. Die Freisetzung bei Versauerung deutet auf die Ausbildung leicht löslicher Ni (II)-Salze, wie  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{NO}_3^-$  hin. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß in wesentlichen Anteilen auch Sulfate mit den Flugstäuben sedimentiert wurden. Im Gor-Horizont konnte ein drastisches Absinken des mobilisierbaren Anteiles bei pH 4 gegenüber dem Bv-Horizont festgestellt werden, was auf die Ausbildung von Carbonaten oder Phosphaten hinweist, die immobilisierend wirken. Im Elutionsversuch bei pH 11 finden wir die stärkste Affinität zur metallorganischen Komplexbildung, da im Ah-Horizont die Gehalte des S-Wertes bereits überschritten wurden. In den unterlagernden Bodenschichten ist eine Korrelation zum Tongehalt festzustellen, dies bedeutet, daß Ni im Unterboden z.B. auch als Hydroxid an Festkörperoberflächen adsorbiert wird.

Fe (Abb.10) und Al werden im Boden vorrangig an Tonminerale und Fe-Oxide sowie Hydroxide gebunden. Sie zeigen allerdings auch Bindungen an die hochmolekulare organische Substanz. Für diese beiden Elemente

sind die Unterschiede im Vertikalprofil nicht so deutlich wie für Cu, Pb und Ni. Dies könnte bedeuten, daß Fe und Al im Ah-Horizont vorrangig an die organische Substanz gebunden sind. In den unterlagernden verwitterten Mineralhorizont findet dann allerdings zusätzlich eine Bindung an Tonminerale und Fe-Oxide statt, da der DOC-Gehalt geringer wird. Für Fe ist die Mobilisierung im alkalischen Milieu gegenüber pH 4 um fast das 1000-fache erhöht. Bei pH 4 und pH 7 wird wiederum die geochemische Barriere des Gor-Horizontes durch Ausbildung von schwer löslichen Salzen deutlich.

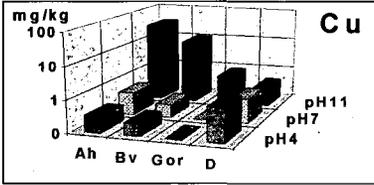


Abb.7

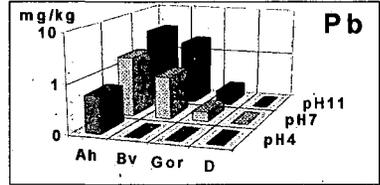


Abb.8

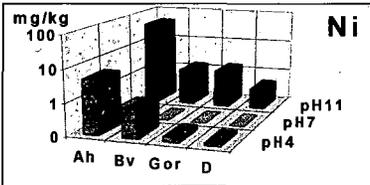


Abb.9

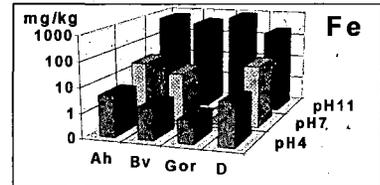


Abb.10

## 5. Zusammenfassung

- Aus den Untersuchungen mittels pHstat-Experimenten kann festgestellt werden, daß die Elemente Ni, Pb, Cu, Fe, Al und Cr am Untersuchungsstandort Bitterfeld/Greppin hauptsächlich an die organische Substanz des Oberbodens gebunden sind. Ein Teil dieser organischen Substanz, insbesondere die Huminstoffe, sind auch partikulär im Boden verlagerbar und die assoziierten Metalle können somit mobilisiert werden.
- Die bei pH 11 eluierten Metallanteile überschritten weitestgehend die festgelegte Grenze von 0,2 mg/kg mobilisierten Metallanteil, was auf eine anthropogene Belastung und organische Komplexbildung hinweist.
- Die Ergebnisse konnten durch Ergebnisse der sequentiellen Extraktion (Krüger, A. et al., 1995) bestätigt werden.

## 6. Literatur

- Krüger, A., Schneider, B., Neumeister, H., Kupsch, H. (1995): Akkumulation und Transport von Schwermetallen in Böden des Bitterfelder Industriegebietes. *Geoökodynamik XVI*, 25-56. Bensheim 1995.
- Neumeister, H., Franke, Ch., Nagel, Ch., Peklo, G., Zierrath, R., Peklo, P. (1991): Immissionsbedingte Stoffeinträge aus der Luft als geomorphologischer Faktor.-100 Jahre atmosphärische Deposition im Raum Bitterfeld (Sachsen-Anhalt). *Geoökodynamik XII*, 1-40. Bensheim 1991.
- Obermann, P., Creimer, S., (1992): Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens. Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Band 6, Düsseldorf 1992.
- Krüger, A., Schneider, B., Paschke, A., Neumeister, H., Büttner, E. (1997): Die Säureneutralisationskapazität (ANC) - ein komplexes Merkmal zur Bewertung der Schutzfunktion des Bodens. -Prüfung der Anwendbarkeit am Beispiel eines Bodenprofils in der Bitterfelder Muldenaue-. *Geoökodynamik* (im Druck)

**Zeitliche Veränderungen ausgewählter chemischer Bodeneigenschaften nach Kalkungs- und Düngungsmaßnahmen in einem Waldgebiet bei Bonn (Kottenforst)**

von

**SCHÖNING, A.; GEISSEN, V.; BRÜMMER, G. W.**

**1. Einleitung**

Die zunehmende Versauerung von Waldböden hat vielfältige negative Auswirkungen auf das gesamte Waldökosystem (VEERHOFF et al. 1995). Daher wird seit einigen Jahren versucht, der Bodenversauerung durch Waldkalkungen entgegenzuwirken (SCHÜLER 1995). In einem Waldgebiet bei Bonn (Kottenforst) werden seit 1993 umfangreiche Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, die durch solche Kalkungen bewirkten mittel- bis längerfristigen Veränderungen des bodenchemischen Milieus zu erfassen.

**2. Material und Methoden**

Die Untersuchungen finden auf zwölf je 2500 m<sup>2</sup> großen Versuchsflächen statt, von denen jeweils sechs in Hainbuchen-Stieleichenbeständen und sechs in Fichtenbeständen liegen. Bei der Bodenform handelt es sich auf allen Flächen um Pseudogleye aus Löß über der Rheinhauptterrasse. Die jeweils sechs Versuchsflächen wurden 1988 und 1994/95 unterschiedlichen Behandlungen mit dolomitischem Kalk sowie Phosphor- und Kalium-Düngern unterzogen (Tab. 1).

**Tab. 1:** Behandlungen der Versuchspartellen (A = Laubwaldpartellen, B = Nadelwaldpartellen):  
 Kalkung im Okt. 88, Jan. 94 und Jan. 95 (Angaben in t Dolomit/ha)  
 P,K-Düngung im Juni 1994 mit 200 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha (als weicherdiges Rohphosphat) und  
 150 kg K<sub>2</sub>O/ha (als K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

| Varianten: | A1/B1 | A2/B2 | A3/B3 | A4/B4   | A5/B5   | A6/B6    |
|------------|-------|-------|-------|---------|---------|----------|
| 1988       | 0     | 3     | 3     | 3       | 3       | 3        |
| 1994       | 0     | 0     | 3     | 3 + P,K | 6 + P,K | 6 + P,K  |
| 1995       | 0     | 0     | 0     | 0       | 0       | 6        |
| Summe      | 0     | 3     | 6     | 6 + P,K | 9 + P,K | 15 + P,K |

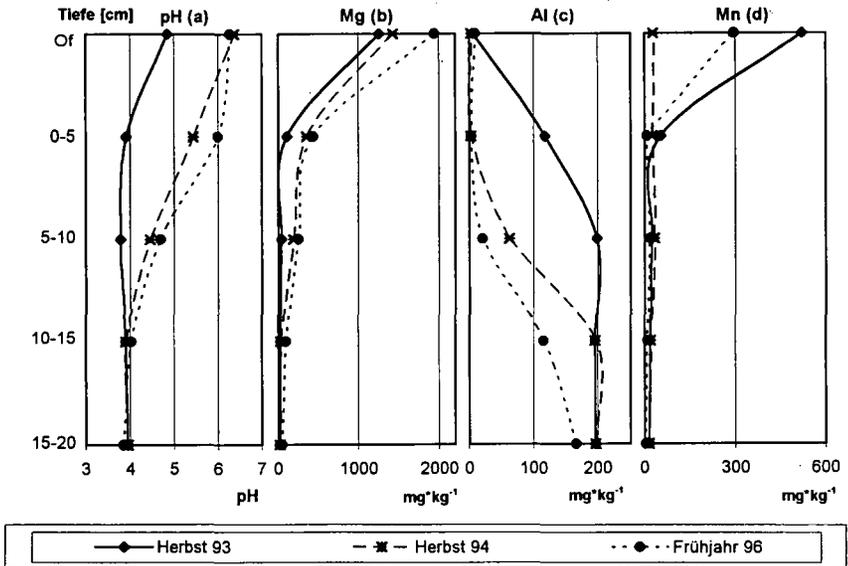
Seit Herbst 1993 werden die Flächen halbjährlich beprobt, wobei je Parzelle für die organische Auflage und die Tiefen 0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, 15-20 cm jeweils 3 Mischproben entnommen werden (seit Herbst 1996 erfolgt die Probenahme bis in 45 cm Tiefe). Anhand dieser Proben werden die pH(CaCl<sub>2</sub>)-Werte sowie die mobilen und damit ökologisch relevanten Anteile an Nährelementen, Aluminium und Schwermetallen (Extraktion mit 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> nach ZEIEN & BRÜMMER 1991) untersucht.

\* Institut für Bodenkunde der Universität Bonn, Nußallee 13, 53115 Bonn

### 3. Ergebnisse

Die bisherigen Veränderungen der bodenchemischen Eigenschaften werden beispielhaft anhand der Laubwaldvariante A6 und zum Teil anhand von A3 dargestellt; die Entwicklung in den übrigen gekalkten Varianten stellt sich ähnlich dar. Folgende Probenahmetermine werden betrachtet: Herbst 1993 (vor Anlage der Kalkungsvarianten), Herbst 1994 (kurz nach der Kalkung im Januar 1994) und Frühjahr 1996 (letzter bisher untersuchter Termin).

In der Variante A6 liegen die  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werte im Herbst 1993 vor der Kalkung zwischen 3,8 in 0-5 cm Tiefe und 4,8 im Of (Abb. 1a); in der hier nicht abgebildeten Nullvariante A1 betragen sie 3,4 und 4,3. Bis zum Herbst 1994 kommt es infolge der Kalkung im Of der Variante A6 zu einem Anstieg des pH auf über 6. Ein leichter Anstieg ist auch bereits bis in 10 cm Tiefe zu erkennen. Bis zum Frühjahr 1996 sinkt der pH-Wert im Of infolge der Verlagerung der Kalkfront in den Mineralboden wieder leicht ab, während er in 0-5 cm Tiefe gegenüber dem Herbst 1994 nochmals stark ansteigt (bis auf pH 6). Bis in 15 cm Tiefe ist jetzt bereits ein leichter Anstieg zu beobachten.



**Abb. 1:** Veränderungen der  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ -Werte (a) sowie der mobilen Gehalte an Mg (b), Al (c) und Mn (d) in A6 von Herbst 93 bis Frühjahr 96 in Abhängigkeit von der Tiefe

Bei der Betrachtung der mobilen Elementfraktionen wird die kritische Versorgung der Böden mit Mg deutlich, das bei der Pflanzenaufnahme außerdem mit Al und Mn konkurriert (Abb. 1b-d). Vor der Kalkung liegen die Gehalte an Mg im Mineralboden (A6: max.  $109 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) unter den Gehalten an Al (bis  $198 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) und nur wenig über den Gehalten an Mn (bis  $54 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). In der 1988 nicht gekalkten Nullvariante A1 (nicht dargestellt) ist das Verhältnis noch kritischer: die Gehalte an Magnesium liegen mit maximal  $43 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  im Mineralboden weit unter den Gehalten an Aluminium (bis  $290 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) und Mangan (bis  $126 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

Durch die Kalkung werden die Mg-Gehalte bis in eine Tiefe von 10 cm zum Herbst 1994 und bis 15 cm zum Frühjahr 1996 hin erhöht (Abb. 1b), während die mobilen Al-Gehalte 1996 bereits bis in eine Tiefe von 20 cm stark abnehmen (Abb. 1c). Im Of mit ohnehin vorwiegend durch die organische Substanz immobilisiertem Al sowie in 0-5 cm Tiefe ist im Frühjahr 1996 kaum noch mobiles Al vorhanden. Auch die mobilen Mn-Gehalte nehmen deutlich ab, beispielsweise in 0-5 cm Tiefe von über  $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  auf unter  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Abb. 1d).

Die mobilen Gehalte an Cadmium und Blei (Tab. 2), die vor der Kalkung mit bis zu  $0,13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Cd) bzw.  $7,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Pb) im Mineralboden weit über den Prüfwerten nach dem Bodenschutzgesetz von Baden-Württemberg (Cd:  $0,025 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , Pb:  $0,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) liegen, können durch die Kalkung bis zum Frühjahr 1996 bereits bis in über 5 cm Tiefe unter diese Prüfwerte gesenkt werden.

**Tab. 2:** Zeitliche Entwicklung der mobilen Gehalte an Cd und Pb [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ] in Abhängigkeit von der Tiefe (Ausgangssituation anhand der Nullvariante A1 dargestellt).

| Tiefe    | Herbst 93 |      | Herbst 94     |      | Frühjahr 96   |      |
|----------|-----------|------|---------------|------|---------------|------|
|          | A1 (0)    |      | A6 (3+12+P,K) |      | A6 (3+12+P,K) |      |
|          | Cd        | Pb   | Cd            | Pb   | Cd            | Pb   |
| Of       | 0,116     | 0,52 | 0,000         | 0,01 | 0,009         | 0,09 |
| 0-5 cm   | 0,116     | 7,74 | 0,020         | 0,13 | 0,008         | 0,00 |
| 5-10 cm  | 0,126     | 5,46 | 0,070         | 0,98 | 0,054         | 0,65 |
| 10-15 cm | 0,093     | 2,31 | 0,046         | 2,05 | 0,077         | 1,61 |
| 15-20 cm | 0,067     | 1,25 | 0,044         | 1,14 | 0,049         | 1,32 |

Da nicht nur die mobilen Gehalte einzelner Elemente ökologisch relevant sind, sondern das Verhältnis von Nähr- zu Schadstoffen insgesamt von Bedeutung ist, wurden Molverhältnisse für verschiedene mobile Nähr- und Schadstoffe berechnet. In Tab. 3 ist beispielhaft das Ca/Al-Molverhältnis dargestellt.

**Tab. 3:** Zeitliche Entwicklung der Ca/Al-Molverhältnisse der mobilen Fraktion in Abhängigkeit von der Tiefe (Ausgangssituation anhand der Nullvariante A1 dargestellt)

| Tiefe    | Herbst 93 | Herbst 94     | Frühjahr 96   |
|----------|-----------|---------------|---------------|
|          | A1 (0)    | A6 (3+12+P,K) | A6 (3+12+P,K) |
| Of       | 150       | 1734          | 745           |
| 0-5 cm   | 0,35      | 323           | 471           |
| 5-10 cm  | 0,13      | 5,73          | 17,5          |
| 10-15 cm | 0,11      | 0,16          | 0,91          |
| 15-20 cm | 0,11      | 0,10          | 0,23          |

Gefährdungswert mobile Fraktion: **0,15** (errechnet aus Gefährdungswert für Bodenlösung [0,20] nach CRONAN & GRIGAL 1995)

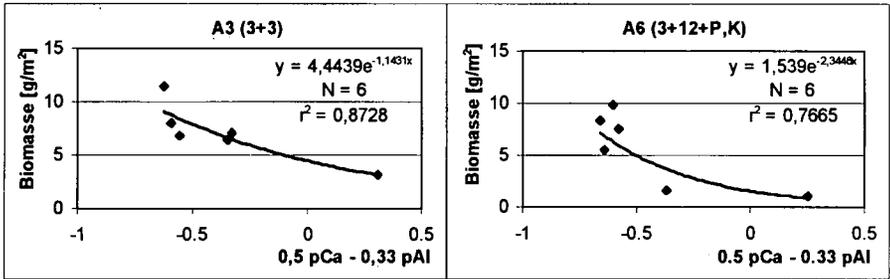
1996 die Verhältnisse bereits bis in 20 cm Tiefe oberhalb des Gefährdungswertes befinden. Gleiches gilt für die hier nicht dargestellten Mg/Al- und Ca+Mg/Al-Molverhältnisse. Da neben dem Al auch das Mn sehr hohe und möglicherweise bereits toxische mobile Anteile aufweist, müßte es als Konkurrent von Ca und Mg ebenfalls bei der Berechnung der Molverhältnisse berücksichtigt werden; dadurch würden sich noch niedrigere Werte ergeben. Unter Berücksichtigung der Wertigkeiten der verschiedenen Ionen ergeben sich in Anlehnung an das Schofield'sche Potential der Bodenlösung die in Tab. 4 dargestellten Verhältnisse.

gestellt. Der für die mobile Fraktion berechnete Gefährdungswert für das Auftreten von Schäden an der Waldvegetation wird vor der Kalkung ab einer Tiefe von 5 cm deutlich unterschritten. Durch die Kalkung wird das Verhältnis zugunsten des Ca deutlich angehoben, wodurch sich im Frühjahr

Einen Beleg für die ökologische Relevanz dieser Nährstoffverhältnisse liefern die Beziehungen zur Lumbricidenbiomasse der Versuchsflächen. Dabei besteht die engste Korrelation zwischen Lumbricidenbiomasse und den Werten für 0,5 pCa - 0,33 pAl (Abb. 2).

**Tab. 4:** Formeln zur Berechnung der Nähr-/Schadstoffverhältnisse der mobilen Fraktion unter Berücksichtigung der Wertigkeit

|                           |                                   |
|---------------------------|-----------------------------------|
| 0,5 pCa - 0,33 pAl        | pCa - (0,33 pAl + 0,5 pMn)        |
| 0,5 pMg - 0,33 pAl        | pMg - (0,33 pAl + 0,5 pMn)        |
| 0,5 p(Ca + Mg) - 0,33 pAl | p(Ca + Mg) - (0,33 pAl + 0,5 pMn) |



**Abb. 2:** Beziehung zwischen 0,5 pCa - 0,33 pAl und Lumbricidenbiomasse im Ah-Horizont der Varianten A3 und A6 (Lumbricidendaten nach GEISSEN et al. 1997)

#### 4. Zusammenfassung

Die Kalkung hat auf sehr stark versauerten Waldböden bei einer durchschnittlichen Niederschlagsmenge von 670 mm/a innerhalb von 2 Jahren z.T. bereits bis in 20 cm Tiefe signifikante Veränderungen der bodenchemischen Eigenschaften bewirkt: der pH-Wert sowie die mobilen Anteile an Nährstoffen (Ca, Mg) sind angestiegen, während die mobilen Anteile an Aluminium und Schwermetallen (Mn, Cd, Pb, Zn) stark reduziert wurden. Die vor der Kalkung in kritischen Bereichen liegenden Nähr-/Schadstoffverhältnisse wurden deutlich verbessert. Als ökologische Indikatorwerte weisen hierbei die Werte für 0,5 pCa - 0,33 pAl die engsten Beziehungen zur Lumbricidenbiomasse auf. Es scheint sich ein Optimum bei Werten < -0,6 bis -0,8 einzustellen.

#### 5. Danksagung

Wir danken dem Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes NRW für die finanzielle Unterstützung.

#### 6. Literatur

- CRONAN, C.S. & GRIGAL, D.F. (1995): Use of calcium/aluminium ratios as indicators of stress in forest ecosystems. - J. Environ. Qual., **24**, 209-226; Madison.
- GEISSEN, V., RÜDINGER, C., SCHÖNING, A. & BRÜMMER, G.W. (1997): Microbial biomass and earthworm populations of an oak-beech forest soil in relation to soil chemical parameters. - Verh. Ges. Ökol., eingereicht.
- SCHÜLER, G. (1995): Waldkalkung als Bodenschutz. - AFZ, **50**, 430-433; München.
- VEERHOFF, M., ROSCHER, S. & BRÜMMER, G.W. (1995): Ausmaß und ökologische Gefahren der Versauerung von Böden unter Wald. - 364 S.; Abschlußbericht im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin.
- ZEIEN, H. & BRÜMMER, G.W. (1991): Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. - In: SAUERBECK, D. & LÜBBEN, S. (eds.): Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen, Ber. Ökol. Forschung, **6**, 62-91; Jülich.

## Sorptionsverhalten von PAK in Oberböden mit unterschiedlicher Zusammensetzung der organischen Substanz

von

SCHOONE, M.; CHMIDT, M.W.I.; KÖGEL-KNABNER, I.

### EINLEITUNG

Das Sorptionsverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und anderen hydrophoben organischen Chemikalien (HOC) in Böden wird im wesentlichen vom Gehalt an organischer Substanz bestimmt, die den wichtigsten Sorbenten für diese Stoffgruppe darstellt (Karickhoff et al., 1979). Dementsprechend wird der Verteilungskoeffizient  $K_d$  auf den Gehalt an organischen Kohlenstoff normiert:

$$K_d = C_s / C_w$$

$$K_{OC} = K_d / f_{OC}$$

mit  $C_s$  - Konzentration der Verbindung im Boden,  $C_w$  - Konzentration in Bodenlösung,  $f_{OC}$  - Anteil an organischem Kohlenstoff.

Neuere Untersuchungen, vorwiegend mit organischen Materialien, ergaben, daß auch die strukturechemischen Eigenschaften wie Aromatizität und Polarität der organischen Substanz einen Einfluß auf die Sorption von PAK in Böden haben können (Grathwohl, 1990; Rutherford et al., 1992; Kile et al, 1995). Ziel der hier vorgestellten Arbeit ist es, den Einfluß der Zusammensetzung der organischen Substanz auf die Sorption von PAK in Böden zu untersuchen.

### MATERIAL UND METHODEN

#### Böden

A-Horizonte naturnaher Böden, unterschiedliche Horizonte von Böden mit anthropogener Beimengung sowie Substrate selbst (Tab. 1) wurden untersucht.

\* Arbeitsgruppe Bodenkunde, Geographisches Institut, Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum

\*\* Lehrstuhl Bodenkunde, TU München, 85350 Freising-Weihenstephan

**Tab. 1: Bodentypen und Substrate mit entsprechender anthropogener Beimengung**

| <b>Bodentyp/Substrat , Horizont</b> | <b>Anthropogene Beimengung</b>                             |
|-------------------------------------|--|
| Wechselgley, Ah                     | -  |
| Parabraunerde, Ah                   | -  |
| Braunerde-Podsol, Ach               | -  |
| Technosol, Yc                       | Aufschüttung aus thermisch behandeltem A-Horizont-Material |
| Podsol-Braunerde, Ach               | Steinkohlehaltige Flugasche                                |
| Tschernosem, Ap1                    | Braunkohlestaub  |
| Syrosem-Technosol, YC               | Rostaschen   |
| Braunkohle                          | -  |
| Steinkohle                          | -  |

### Zusammensetzung der organischen Substanz

Die Zusammensetzung der organischen Substanz wurde mit der  $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie ermittelt. Die Kohlenstoffspezies wurden eingeteilt in Carboxyl-C (160-220ppm), Aromaten-C (110-160ppm), O-Alkyl-C (45-110ppm) und Alkyl-C (0-45ppm). Die Zusammensetzung der organischen Substanz wurde durch den Anteil in % beschrieben, den die jeweilige Bindungsform an der Gesamtsignalintensität hat. Die Polarität wurde aus dem Verhältnis (Carboxyl-C+O-Alkyl-C)/(Aromaten-C+Alkyl-C) berechnet.

### Sorptionsverhalten von PAK

Das Sorptionsverhalten wurde in Batch-Experimenten untersucht. Sie wurden mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem Pyren und Phenanthren durchgeführt. In einem Boden:Wasser-Verhältnis von 1:13 bis 1:40 wurden die Proben 5 Tage (Pyren) bzw. 1 Tag (Phenanthren) bei  $21^\circ\text{C}$  mit  $1\text{mM}$   $\text{CaCl}_2$ -Lösung geschüttelt.

Das Sorptionsverhalten wurde dargestellt als Verteilungskoeffizient  $K_d$  und  $K_d$  normiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff  $K_{OC}$ .

Eine Überprüfung der Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten  $K_d$  und  $K_{OC}$  von Gehalt und Zusammensetzung der organischen Substanz wurde mittels der Spearman-Rangkorrelation durchgeführt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### Gehalt und Zusammensetzung der organischen Substanz

Die Böden der natürlichen und anthropogen beeinflussten Standorte sowie die Substrate selbst weisen deutliche Unterschiede hinsichtlich der Gehalte und der Zusammensetzung der organischen Substanz auf (Abb. 1). Der Einfluß anthropogener Beimengungen spiegelt sich in deutlich höheren Gehalten an Corg dieser Böden im Vergleich zu Böden natürlicher Standorte wider. Organisches Material anthropogen beeinflusster Standorte und die Substrate weisen höhere Signalintensitäten für aromatisch gebundenen Kohlenstoff auf als die organische Substanz der natürlichen Standorte. Die Polarität der organischen Substanz natürlicher Böden ist höher als die der anthropogen beeinflussten Böden und der Substrate selbst.

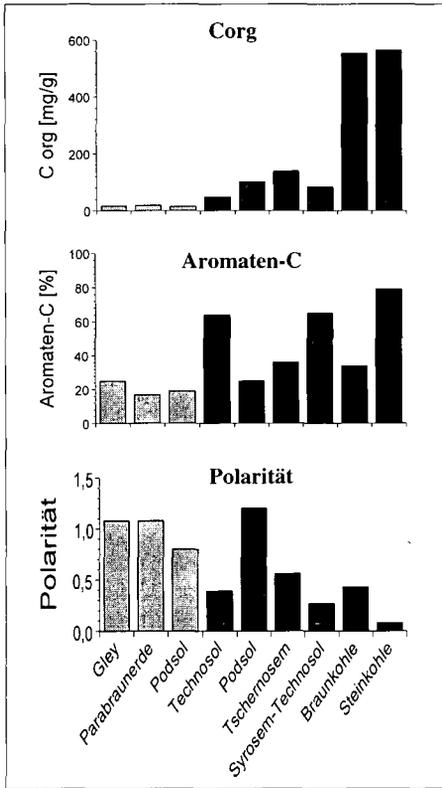


Abb. 1: Gehalte und Zusammensetzung der organischen Substanz der untersuchten Oberböden und Substrate

### Sorptionsverhalten von PAK

Die Sorption von Pyren und Phenanthren an Böden und Substrate wird stark durch die C-org-Gehalte beeinflusst ( $r_s = 0,85$  bzw.  $0,90$ ). Die natürlichen Böden weisen im Vergleich zu den übrigen Sorbenten niedrige Sorptionskapazitäten auf. Für Pyren ist die Sorptionskapazität aufgrund der stärkeren Hydrophobizität dieser Verbindung bis zu einer Größenordnung höher als für Phenanthren (Tab. 2).

Die Sorptionskapazität der organischen Substanz für PAK weist deutliche Unterschiede auf (Abb. 2). Es ist keine signifikante Korrelation zwischen der Sorptionskapazität organischer Substanz und ihrer chemischen Zusammensetzung bei Betrachtung aller Sorbenten erkennbar.

Für die Böden jedoch ergibt sich für Pyren eine signifikante Korrelation zwischen der Polarität der organischen Substanz und ihrer Sorptionskapazität ( $r_s = 0,78$ ;  $p \leq 0,04$ ). Sie führt zu höheren Sorptionskapazitäten der organischen Substanz bei anthropogen beeinflussten Böden. Für Phenanthren deutet sich kein Zusammenhang an.

Tab. 2: Verteilungskoeffizient  $K_d$  und Regressionsparameter  $r^2$  der Oberböden und Substrate für Pyren und Phenanthren

| Bodentyp/Substrat , Horizont | Pyren        |       | Phenanthren  |       |
|------------------------------|--------------|-------|--------------|-------|
|                              | $K_d$ [l/kg] | $r^2$ | $K_d$ [l/kg] | $r^2$ |
| Wechselgley, Ah              | 1338 ± 73    | 0,96  | 402 ± 8      | 0,99  |
| Parabraunerde, Ah            | 1666 ± 52    | 0,99  | 264 ± 4      | 0,99  |
| Braunerde-Podsol, Aeh        | 1633 ± 64    | 0,98  | 549 ± 18     | 0,99  |
| Technosol, Yc                | 5694 ± 188   | 0,99  | 1904 ± 56    | 0,99  |
| Podsol-Braunerde, Aeh        | 11087 ± 919  | 0,94  | 2185 ± 71    | 1,00  |
| Tschernosem, Ap1             | 26475 ± 3902 | 0,82  | 6978 ± 119   | 1,00  |
| Syrosem-Technosol, Yc        | 17501 ± 1786 | 0,91  | 1012 ± 51    | 0,99  |
| Braunkohle                   | 32878 ± 1137 | -     | 10697 ± 215  | 1,00  |
| Steinkohle                   | 12069 ± 830  | 0,96  | 7132 ± 169   | 0,99  |

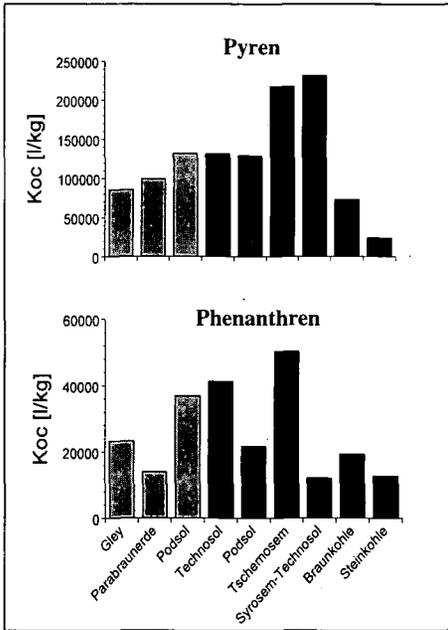


Abb. 2: Sorption von Pyren und Phenanthren an die organische Substanz der Oberböden und Substrate dargestellt als Verteilungskoeffizient  $K_{oc}$

## ZUSAMMENFASSUNG

Organische Substanz der Böden mit anthropogener Beimengung und die Substrate sind geprägt durch höhere Gehalte an Aromaten-C und durch eine niedrigere Polarität verglichen mit der organischen Substanz der natürlichen Böden.

Ein Zusammenhang zwischen der Sorption von Phenanthren und der chemischen Zusammensetzung organischer Substanz wird nicht deutlich.

Im Gegensatz dazu hat die chemische Zusammensetzung möglicherweise einen Einfluß auf das Sorptionsverhalten von Pyren in Böden. Die Sorption nimmt mit zunehmender Polarität der organischen Substanz ab.

Der Eintrag von unpolaren organischen Stoffen in Böden verändert Gehalte und chemische Eigenschaften der organischen Substanz. Dies kann die Sorptionskapazität von Böden für Pyren erhöhen.

## Danksagung

Die Autorinnen und Autoren danken der EU für ihre Unterstützung (EV-5V-CT94-0536).

## Literatur

- Grathwohl P. (1990): Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on  $K_{oc}$  correlations. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1687-1693.
- Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* 13, 241-248.
- Kile, D. E., Chiou C. T., Zhou H., Li, H., Xu, O. (1995): Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1401-1406.
- Rutherford D. W., Chiou C. T., Kile D. E. (1992): Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 26, 336-340.

## Wasserhaushalt und Bodenlösungskonzentrationen von unterschiedlich degradierten Niedermooren

von

SCHWÄRZEL, K.; WESSOLEK, G.; BOHL, H.; RENGER, M.

### 1. Einleitung

Die nordostdeutschen Niedermoore wurden in jüngster Zeit intensiv landwirtschaftlich genutzt. Diese Moorbewirtschaftung verursachte Veränderungen der bodenchemischen und bodenphysikalischen Eigenschaften der Torfe. Die ursprünglichen Regelungs- und Lebensraumfunktionen der Moorökosysteme sind infolge dieser Entwicklung stark eingeschränkt. Die Einführung der Marktwirtschaft in der ehemaligen DDR und die damit verbundene Ablösung der intensivierten Moornutzung eröffnet Chancen zur Renaturierung ausgewählter Bereiche der nordostdeutschen Niedermoore. Eine planbare Entwicklung setzt eine Inventarisierung der naturräumlichen Merkmale sowie die Kenntnis sich gegenwärtig abspielender Prozesse voraus. Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluß unterschiedlicher GW-Flurabstände auf die

- Substrateigenschaften,
- Wasserhaushaltskomponenten und
- Bodenlösungsbeschaffenheit aufzuzeigen.

### 2. Material und Methoden

Das Untersuchungsgebiet "Oberes Rhinluch", ein Versumpfungsmoor, befindet sich 30 km nordwestlich von Berlin. Mittlere Jahresniederschläge von 519 mm, durchschnittliche Jahrestemperaturen von 8,3 °C sowie eine Klimatische Wasserbilanz im Sommerhalbjahr von ca. 150 mm charakterisieren unser Gebiet klimatisch. Bis 1989 erfolgte dort eine intensive Grünlandbewirtschaftung, die dann von einer extensiven Beweidung abgelöst wurde. Zur Untersuchung wurden zwei Standorte ausgewählt, die sich hinsichtlich der Höhe des GW-Flurabstandes und dadurch auch vom Stadium der Bodenentwicklung voneinander unterscheiden.

Standort I: Niedriger GW-Flurabstand (4-6 dm) → Erdfen

Standort II: Tiefer GW-Flurabstand (8-10 dm) → Fenmulm

Es wurden folgende Methoden eingesetzt:

- Lysimeter mit automatisierter GW-Steuerung (s. BOHL et al. 1996)
- Saugkerzen (wöchentl. Beprobung 10.8.-5.10.95)
- TDR- und Tensiometersonden
- Simulationsmodelle (WESSOLEK 1989)
- Klimastation

Tab.1: Profilansprache (nach TGL 24300/04)

| Tiefe in dm | Horizont | Substrat/<br>Zers.grad | Tiefe in dm | Horizont | Substrat/<br>Zers.grad |
|-------------|----------|------------------------|-------------|----------|------------------------|
| Standort I  | Erdfen   |                        | Standort II | Fenmulm  |                        |
| 2,9         | Tpv      | h-av                   | 2,5         | Tm       | h-am                   |
| 5,3         | Ta       | h-av                   | 4           | Ta       | h-az 8-9               |
| 7,3         | Ts       | h-rs/rp 5              | 5           | Ta       | h-he 5-6               |
| 13,5        | T        | h-rs/rp 3-4            | 7           | Ts       | h-he 6-7               |
|             |          |                        | 8           | Ts'      | h-rp 3-4               |
|             |          |                        | 9           | T        | h-he/ml 4              |
|             |          |                        | 10          | T        | h-ml/rsf 1-rp2-3       |
|             |          |                        | 16          | T        | h-ml 3-4               |
|             |          |                        | 18          | T        | h-ml 3                 |

### 3. Ergebnisse

Tab2.: Eigenschaften der Horizonte der beiden Standorte

| Horizont       | Rohdichte<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | nFk<br>(Vol.%) | Aschegehalt<br>(Gew.%) | C<br>(Gew.%) | N<br>(Gew.%) | S<br>(Gew.%) | pH<br>(CaCl <sub>2</sub> ) |
|----------------|-----------------------------------|----------------|------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------------------|
| <b>Erdfen</b>  |                                   |                |                        |              |              |              |                            |
| Tpv            | 0.35                              | 33.3           | 23                     | 45.5         | 3.7          | 0.9          | 5.3                        |
| Ta             | 0.20                              | 50.3           | 17                     | 51.1         | 2.9          | 1.4          | 5.4                        |
| Ts             | 0.17                              | 57.3           | 15                     | 49.6         | 3.1          | 2.4          | 5.3                        |
| T              | 0.12                              | 56.5           | 14                     | 51.4         | 3.3          | 5.1          | 5.3                        |
| <b>Fenmulm</b> |                                   |                |                        |              |              |              |                            |
| Tpm            | 0.37                              | 18.07          | 23                     | 39.9         | 3.3          | 0.7          | 6.3                        |
| Ta             | 0.24                              | n.b.           | 22                     | 43.4         | 3.1          | 0.9          | 6.3                        |
| Ts             | 0.28                              | n.b.           | 17                     | 44.4         | 2.5          | 1.5          | 6.1                        |
| T              | 0.13                              | 39.60          | 14                     | 41.9         | 2.3          | 3.3          | n.b.                       |

Die Torfe der dauernd wassergesättigten Zone bleiben von pedogenen Prozessen weitgehend unberührt (T-Horizonte). Die Änderungen der Eigenschaften der Torfe des belüfteten Bereich können mit Hilfe dieser Basisschichten beurteilt werden. Die Entwässerung der Moore bewirkt folgende Veränderungen der Substrateigenschaften (Tab.2):

- eine Erhöhung der Lagerungsdichte,
- eine Zunahme der Aschegehalte,
- eine Verminderung des Wasserspeichervermögens,
- eine Verringerung der kapillaren Leitfähigkeit und
- eine Nährstofffreisetzung infolge der Mineralisierung der Torfsubstanz.

Abb. 1 zeigt den Gang der Wasserpotentiale in den beiden Standorten. Bei gleichem Verlauf gestaltet sich die Austrocknung im Standort Fenmulm tieferreichender und in stärkerem Maß als im Standort Erdfen. Zeitweise wird der Meßbereich der Tensiometer überschritten. Das Bodenfeuchteregime bzw. die Höhe des Grundwasserspiegels beeinflusst die Zusammensetzung der Bodenlösung: Niedrige GW-Flurabstände hemmen die oxidative Torfzehrung, hohe GW-Flurabstände begünstigen die Torfmineralisierung und damit die Bildung von Nitrat (Abb.2 u. 3). Ansteigende Sulfatkonzentrationen im Grundwasser zeigen vermutlich Denitrifikationsprozesse an.

Die geringen Nitratgehalte im oberflächennahen Grundwasser wären somit erklärbar (Abb.2 u. 3). Eine typische Reaktion ist:

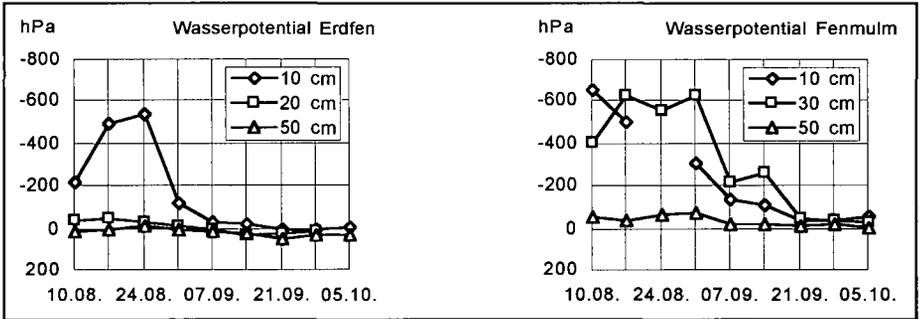
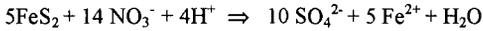


Abb.1: Wasserpotentialverlauf im Erdfen (links) und im Fenmulm (rechts) im Jahr 1995

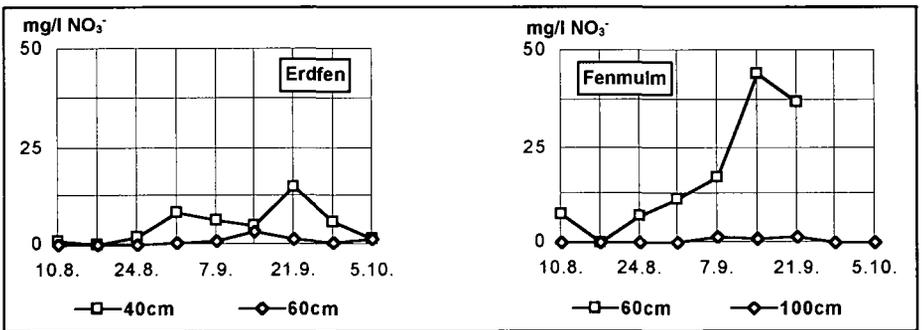


Abb.2: Nitratkonzentration in der Bodenlösung (links Erdfen, rechts Fenmulm)

Für den Standort Erdfen wurden die Evapotranspiration und der kapillare Aufstieg berechnet (Abb. 4). Die höchsten Verdunstungsmengen wurden bei GW-Ständen zwischen 4 bis 8 dm Tiefe ermittelt. Bei diesen GW-Ständen wird der Bodenwasserhaushalt entscheidend vom kapillaren Aufstieg bestimmt.

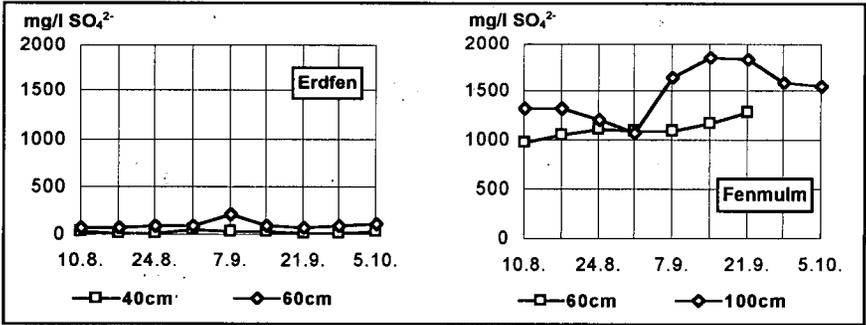


Abb. 3: Sulfatkonzentration in der Bodenlösung (links Erdfen, rechts Fenmulm)

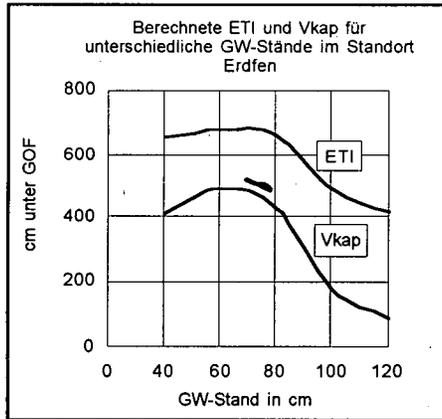


Abb. 4: Berechnete Evapotranspiration (ETI) und kapillarer Aufstieg (Vkap) für unterschiedliche GW-Stände im Standort Erdfen (Zeitraum 1.4.-30.9.95)

#### 4. Schlußfolgerungen

Die Humifizierung und Mineralisierung der organischen Substanz bewirkt eine Veränderung der Eigenschaften der Torfe, z.B. Verringerung der kapillaren Wasserleitfähigkeit und der nutzbaren Feldkapazität. Infolge der Entwässerung der Niedermoore ändert sich die ursprüngliche Funktion der Niedermoore. Aus Nährstoffsenken entwickeln sich Nährstoffquellen. Zur Vermeidung dieser Entwicklung müssen Strategien zur niedermoorschonenden Nutzung erarbeitet werden. Dabei sind einerseits die Anforderungen an den Moorschutz und andererseits die Interessen der Landwirtschaft zu berücksichtigen.

**5. Literatur:** Bohl, H., Facklam, M., Marschall, S. und Renger, M. 1996: Methodik zur Ermittlung der Wasserhaushaltskomponenten auf Moorstandorten unter Verwendung einfach zu installierender Grundwasserlysimeter und TDR. - Z.f.Kulturtechnik Vol.37 (5) 185-189  
Wessolek, G. 1989: Einsatz von Wasserhaushalts-Photosynthesemodellen in der Ökosystemanalyse. TU Berlin, FB 14, Landschaftsentwicklung, Institut für Ökologie, FG Bodenkunde

## Einsatz von Kunstrasenmatten als Sedimentfallen zur Bestimmung des partikulären Stoffeintrages in Auen und Marschen

von

SCHWARTZ,R.; DUWE,J.; GRÖNGRÖFT,A.

### 1. EINLEITUNG

Die Überschwemmungsbereiche von Flußauen und Marschen sind durch partikuläre Stoffeinträge gekennzeichnet. Diese Einträge haben eine erhebliche Bedeutung für die Bodengenese und die Standorteigenschaften. Kartierungen der Böden im Überschwemmungsbereich haben gezeigt, daß der Stoffeintrag eine hohe räumliche Variabilität aufweist. Die Kenntnis der Aufladungsfrachten und -qualitäten an unterschiedlichen Standorten ist entscheidend.

Das Anbringen von Höhenmarkierungen und regelmäßiges Vermessen der Geländeoberfläche läßt nur große Veränderungen sichtbar werden. Anfällig ist diese Methode gegen Bodenquellung, -schrumpfung sowie Setzung. Ein Bodenprofil spiegelt das historische Sedimentationsgeschehen wider, eine Ermittlung der aktuellen Einträge ist nur bedingt möglich. Der Einsatz von Kunstrasenmatten ermöglicht die Bestimmung von aktuellen Sedimentationsraten und die störungsfreie Gewinnung des frischen Sedimentes. Stofffrachten können berechnet werden.

### 2. MATERIAL UND METHODEN

Bei der zur Bestimmung der Ablagerung von Hochwassersedimenten eingesetzten Sedimentfalle handelt es sich um ein Kunstrasenstück (30 \* 40 cm), das einerseits mit Aluminiumnieten und zusätzlich mit einem 2-Komponentenkleber auf eine PVC-Platte (30 \* 70 cm) befestigt wird. Die Materialstruktur ähnelt mit den ca. 3 cm langen Borsten der Oberfläche von Grünland und simuliert somit eine den natürlichen Verhältnissen angenäherte Oberflächenrauigkeit. Die Fixierung der Sedimentmatten im Boden erfolgt mit Metallstiften.

Nach Beendigung der Überflutung werden die Matten geborgen und bis auf das Kunstrasenstück von Sedimentrückständen befreit. Anschließend erfolgt im Labor das Ausspülen der abgelagerten Sedimente mit entionisiertem Wasser. Nach einer

---

\* Institut für Bodenkunde der Universität Hamburg, Allende-Platz 2, 20146 Hamburg

Sedimentationszeit von 24 Stunden wird der klare Überstand vorsichtig dekantiert und die verbleibende Sediment- Wassersuspension in eine Aluminiumschale überführt. Diese wird 24 Stunden bei 105°C eingedampft. Anschließend erfolgt die gravimetrische Bestimmung der Trockenmasse und die Umrechnung auf die Sedimentationsrate [kg/m<sup>2</sup>], bzw. durch Einbeziehung der Elementkonzentration, der Elementfracht [mg/m<sup>2</sup>].

### 3. ERGEBNISSE

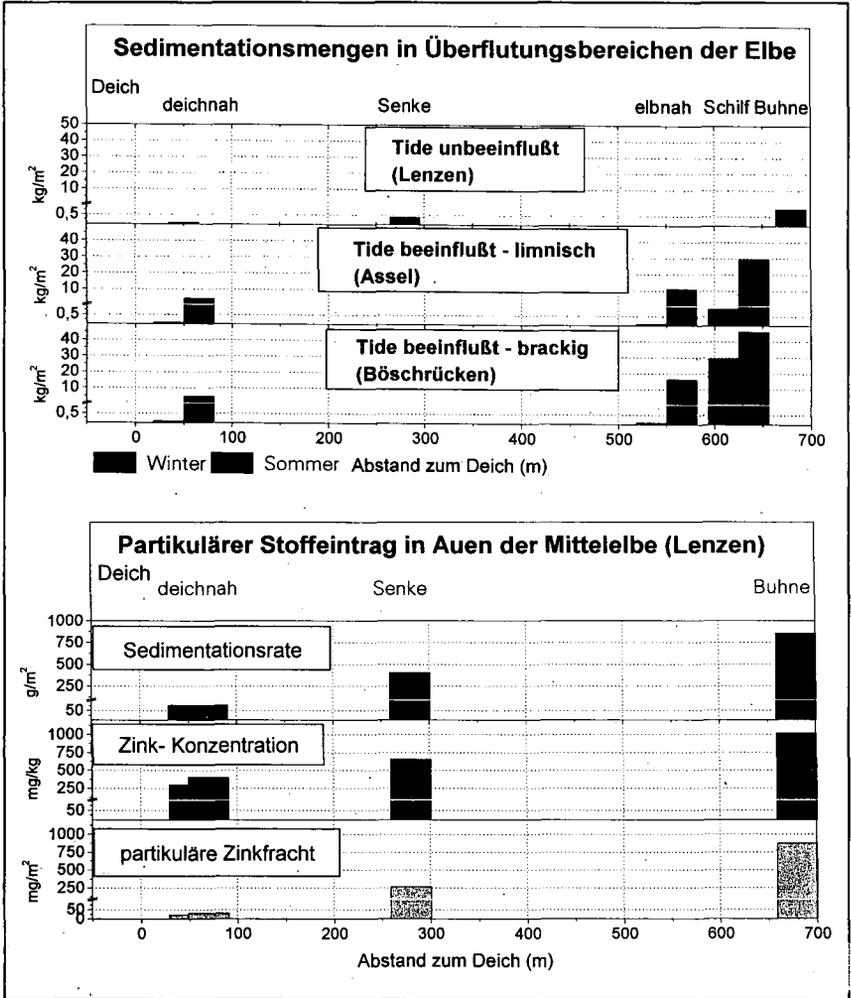


Abb. 1: Sedimentationsmengen und partikulärer Stoffeintrag an der Elbe

**Tab. 1: Körnung, Nährstoff- und Schwermetallgehalte in Hochwasser-sedimenten der Elbe**

| Parameter        | Elbkilometer: 478<br>"Lenzen"<br>(n= 25; 1996/1997) |             |       | Elbkilometer: 667<br>"Assel"<br>(n= 56; 1993/1994) |             |      | Elbkilometer: 692<br>"Böschrücken"<br>(n= 57; 1993/1994) |             |      |
|------------------|---|-------------|-------|--|-------------|------|--|-------------|------|
|                  | Min.  | Med.        | Max.  | Min.   | Med.        | Max. | Min.   | Med.        | Max. |
| <b>[%]</b>       | <b>Körnung</b>                                      |             |       |  |             |      |  |             |      |
| <b>Ton</b>       | 7   | <b>11</b>   | 14    | 5  | <b>17</b>   | 33   | 4  | <b>11</b>   | 24   |
| Feinschluff      | 8   | 8           | 13    | 1  | 5           | 11   | 1  | 3           | 6    |
| Mittelschluff    | 9   | 18          | 18    | 3  | 14          | 23   | 1  | 10          | 27   |
| Grobschluff      | 29  | 30          | 34    | 30   | 49          | 64   | 41   | 52          | 66   |
| <b>Σ Schluff</b> | 46  | <b>60</b>   | 62    | 53   | <b>68</b>   | 80   | 43   | <b>65</b>   | 82   |
| Feinsand         | 20  | 32          | 34    | 3  | 15          | 42   | 3  | 23          | 52   |
| Mittelsand       | 2   | 5           | 9     | 0  | 0           | 1    | 0  | 0           | 2    |
| Grobsand         | 0   | 0           | 0     | 0  | 0           | 0    | 0  | 0           | 0    |
| <b>Σ Sand</b>    | 25  | <b>34</b>   | 43    | 4  | <b>15</b>   | 42   | 3  | <b>24</b>   | 52   |
| <b>[g/kg]</b>    | <b>Nährstoffgehalte</b>                             |             |       |  |             |      |  |             |      |
| <b>Na</b>        | 3,3   | <b>5,3</b>  | 5,6   | 4,9  | <b>6,3</b>  | 7,4  | 6,3  | <b>7,4</b>  | 7,9  |
| <b>K</b>         | 9,6   | <b>15,4</b> | 18,0  | 13,3   | <b>15,3</b> | 16,8 | 12,7   | <b>14,5</b> | 16,8 |
| <b>Ca</b>        | 1,1   | <b>14,3</b> | 28,7  | 28,4   | <b>35,3</b> | 40,4 | 23,9   | <b>37,7</b> | 45,4 |
| <b>Mg</b>        | 3,5   | <b>5,6</b>  | 7,0   | 4,4  | <b>7,4</b>  | 9,3  | 4,0  | <b>6,2</b>  | 9,5  |
| <b>N</b>         | 0,4   | <b>0,5</b>  | 0,8   | 0,2  | <b>2,9</b>  | 5,4  | 0,1  | <b>0,6</b>  | 2,4  |
| <b>S</b>         | 1,0   | <b>1,7</b>  | 3,6   | 0,7  | <b>2,1</b>  | 3,6  | 0,5  | <b>1,3</b>  | 4,0  |
| <b>P</b>         | 1,1   | <b>2,0</b>  | 5,0   | 0,5  | <b>1,1</b>  | 1,6  | 0,4  | <b>0,6</b>  | 1,3  |
| <b>[mg/kg]</b>   | <b>Schwermetallgehalte</b>                          |             |       |  |             |      |  |             |      |
| <b>Pb</b>        | 26,0  | <b>74,0</b> | 126,0 | 14,0   | <b>45,5</b> | 64,0 | 5,0  | <b>19,0</b> | 46,0 |
| <b>Cu</b>        | 29,0  | <b>53,0</b> | 130,0 | 2,0  | <b>20,0</b> | 46,0 | 4,0  | <b>11,0</b> | 57,0 |
| <b>Zn</b>        | 246   | <b>406</b>  | 1020  | 80   | <b>218</b>  | 381  | 52   | <b>85</b>   | 244  |
| <b>Cr</b>        | 47,0  | <b>66,0</b> | 115,0 | 45,0   | <b>75,5</b> | 98,0 | 50,0   | <b>56,0</b> | 87,0 |
| <b>Ni</b>        | 24,0  | <b>32,0</b> | 53,0  | 2,0  | <b>24,0</b> | 43,0 | 6,0  | <b>14,0</b> | 34,0 |
| <b>Cd</b>        | 1,2   | <b>2,9</b>  | 6,5   | 0,4  | <b>0,9</b>  | 1,6  | 0,2  | <b>0,4</b>  | 1,1  |
| <b>As</b>        | 12,7  | <b>28,6</b> | 54,2  | 6,3  | <b>18,6</b> | 29,8 | 5,1  | <b>8,9</b>  | 25,7 |

o **Sedimentationsraten** (Abb. 1)

Infolge von Überflutungsdauer und -intensität ergeben sich im Überschwemmungsbereich sehr unterschiedliche Sedimentationsraten. Elbnah lagern sich die größten Mengen ab, deichwärts gesehen gehen die partikulären Einträge zurück. Es zeigt sich ein deutlicher Jahreszeitengradient.

o **Körnung** (Tab. 1)

Alle gewonnenen Proben zeigen die größte Steigung in der Körnungssummenkurve im schluffigen Bereich. Insgesamt ist die Probenserie "Assel" am feinkörnigsten und die Probenserie "Lenzen" am grobkörnigsten. Die Spannweiten sind im Bereich der Korngrößenklasse "Sand" am größten. Je nach Höhenlage und Exposition des Geländes können unterschiedlich schwere Partikel sedimentieren.

o **Nährstoffgehalte** (Tab. 1)

Die Verteilung der Nährstoffgehalte im Längsprofil der Elbe ist uneinheitlich, wobei sich der zunehmende Salzwasseranteil elementspezifisch durchpaust. Während Natrium und Calcium mit zunehmendem Elbkilometerstand zunehmen, verbleibt Kalium nahezu konstant und Phosphor nimmt ab. Magnesium, Stickstoff und Schwefel weisen ihr Maximum am Standort "Assel" auf.

o **Schwermetallgehalte** (Tab. 1)

Die Abnahme der Schwermetallgehalte im Längsprofil der Elbe erklärt sich durch die im Tidebereich zunehmende Vermischung von marinem, unbelastetem Material, mit limnischem, höher konzentriertem Material. Während am Elbkilometer 478 die medianen Schwermetallgehalte als mäßig bis kritisch belastet zu bezeichnen sind, liegen sie an den Elbkilometern 667 und 692 im Bereich der mäßigen bis geringen Belastung, zum Teil sogar in der Nähe der natürlich bedingten, geogenen Elementkonzentrationen.

#### 4. BEWERTUNG

Die beschriebenen Sedimentfallen eignen sich gut für die Bestimmung von Stoffeinträgen aus periodisch überfluteten Bereichen. Die Herstellung der Matten ist mit geringem Zeitaufwand verbunden, sie sind leicht handhabbar, kostengünstig und die Probengewinnung ist einfach. Eine nahezu störungsfreie Entnahme des frisch abgelagerten Sedimentes eröffnet die Möglichkeit das charakteristische Ablagerungsmuster in Auen und Marschen aufzuzeigen. Es können sowohl Sedimentmengen, Elementgehalte und -frachten, als auch Nähr- und Schadstoffeinträge über einen beliebigen Zeitraum ermittelt werden.

---

5. LITERATUR: kann bei den Autoren angefordert werden

## Untersuchungen zur Freisetzung von Schwermetallen mit einer Batch-pH<sub>stat</sub>-Technik

von

SCHWARZ, A.; STYK, J.; WILCKE, W.

Der anthropogene Eintrag starker Säuren aus der Atmosphäre belastet die Böden mit Protonen (SCHWERTMANN et al., 1987). Für unterschiedliche pH-Bereiche spezifische Puffersysteme verhindern so lange ein Absinken des Boden-pH, bis die jeweilige Puffersubstanz verbraucht ist oder die Protonenzufuhr die Pufferate übersteigt (ULRICH, 1981). Im für viele Böden typischen pH-Bereich um 5 bewirken die Pufferreaktionen eine Verarmung des Bodens an Alkali- und Erdalkali-Kationen durch Eintausch gegen Al, das aus reaktiven Al-Hydroxo-Verbindungen freigesetzt wird (KAUPENJOHANN, 1989). Eine Absenkung des pH führt zudem zu einer Mobilisierung toxischer Stoffe (MURACH, 1984). Beispielsweise werden Schwermetalle während Pufferreaktionen freigesetzt und in leichter verfügbare Bindungen überführt (KAUPENJOHANN & WILCKE, 1995a).

Mit Batch- und Säulentechniken können der Einfluß von Säurebelastungen auf Böden untersucht und die Kinetiken und Kapazitäten der schnell reagierenden Puffersysteme analysiert werden (AMACHER, 1991). Häufig wird ein automatischer Titroprozessor verwendet, der durch kontinuierliche pH-Messung und entsprechende Zugabe einer Mineralsäure die Protonen-Aktivität auf einem höheren Niveau als dem Boden-pH konstant hält (VAN DE SAND & FISCHER, 1994). Bei dieser Methode werden die bei der Pufferung freigesetzten Ionen nicht aus dem System entfernt und können den weiteren Reaktionsverlauf beeinflussen. KAUPENJOHANN & WILCKE (1995b) zeigten, daß die Fe-Freisetzung bei der Titroprozessor-Methode bereits nach kurzer Zeit einen Maximalwert erreicht, der vermutlich durch das Löslichkeitsprodukt von Fe-Oxiden kontrolliert wird. In einem Batch-pH<sub>stat</sub>-Versuch entfernten KAUPENJOHANN & WILCKE (1995b) mit Hilfe eines Kationenaustauscher-Harzes die Produkte der Pufferreaktionen aus dem System und hielten gleichzeitg durch die äquivalente Freisetzung von Protonen das pH konstant.

Ziel der hier vorgestellten Arbeit war es, zu prüfen, in welchem Umfang verschiedene Schwermetalle bei Protonenbelastung freigesetzt werden, inwieweit sie in leichter verfügbaren Bindungsformen angereichert werden und welche Unterschiede zwischen Böden mit unterschiedlichen Puffereigenschaften bestehen.

### Material und Methoden

In der Slowakei wurden zwei A-Horizonte untersucht, die aufgrund verschiedener pH-Werte Unterschiede in den Protonen-Puffereigenschaften erwarten ließen. Einer mit Schwermetallen stark belasteten, ackerbaulich genutzten Vega im Stiavnica-Tal (Zentralslowakei, HOK) wird eine gering belastete Braunerde unter Fichte im Orava-Gebiet (Nordslowakei, MAG) gegenübergestellt.

Zur Untersuchung der Schwermetallfreisetzung wurde die Batch-pH<sub>stat</sub>-Methode von KAUPENJOHANN & WILCKE (1995b) leicht verändert: 2 g eines Gemisches aus stark saurem Kationen- und stark basischem Anionenaustauscher wurden auf 0,63 mm naß gesiebt, in PE-Säckchen mit 0,5 mm Maschenweite eingeschweißt, mit HNO<sub>3</sub> belegt und anschließend gründlich mit demineralisiertem Wasser gewaschen, um freie Säure zu entfernen. In einer 250 ml PE-Flasche wurden 2 g Boden (lufttrocken, < 2 mm) mit 100 ml Millipore-Wasser versetzt. Nach Gleichgewichtseinstellung wurden gleichzeitig ein Austauscherharz-Beutel und 1 ml Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung zugegeben. Es wurden genau so viele Ba<sup>2+</sup>-Äquivalente zugegeben, wie nötig waren, um durch H<sup>+</sup>-Freisetzung vom Austauscherharz das pH vom Gleichgewichtswert auf das Ziel-pH 3 abzusenken. Die Batch-Versuche erfolgten in acht Zeitschritten (10 und 30 Min., 1, 2, 4, 24, 48 und 96 h) mit jeweils fünf (10 Min.-4 h) bzw. drei Parallelen (24-96 h) auf einem Überkopfschüttler bei 20 U Min<sup>-1</sup>.

\* Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

\*\* Vyskumny ustav podnej urodnosti/Soil Fertility Research Institute, Mladeznicka 36, SK-97400 Banska Bystrica, Slowakei

Bei Versuchsende wurden die Austauscherharz-Beutel entnommen und sofort der pH der Bodensuspension gemessen. Die auf dem Harz adsorbierten Ionen wurden in zwei Schritten mit je 50 ml 5 M HNO<sub>3</sub> zurückgetauscht, nachdem anhaftender Boden durch gründliches Waschen mit demineralisiertem Wasser entfernt worden war.

Die einzelnen Proben des 4 h- und des 96 h-Zeitschrittes wurden nach der Titration jeweils vereinigt und getrocknet. In diesen Proben und im unbehandelten Boden wurden der Boden-pH(H<sub>2</sub>O) gemessen und die Schwermetallbindungsformen mit einer siebenteiligen sequentiellen Extraktion nach ZEIEN & BRÜMMER (1989) charakterisiert. Die ersten beiden Stufen erfassen die leicht nachlieferbaren, mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>- und NH<sub>4</sub>OAc-extrahierbaren Schwermetalle, während die Fraktionen 3-7 die organisch, in Oxiden und silikatisch gebundenen Anteile erfassen.

In allen Extrakten und Lösungen wurden am Graphitrohr-AAS (Varian AA 400Z) Cd und Pb, am Flammen-AAS (Varian AA 400) Ca, K, Mg, Al, Fe und Mn gemessen.

Die Proben wurden mit Standardmethoden bodenkundlich gekennzeichnet.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Eigenschaften der untersuchten Böden sind in Tabelle 1 aufgeführt. Während in der Vega (HOK) die Grenzwerte nach AbfklärV (ANONYM, 1992) für die Elemente Cd und Pb teilweise um ein mehrfaches überschritten werden, liegen alle Konzentrationen in der Braunerde (MAG) unterhalb dieser Werte (Tabelle 2). HOK läßt sich nach ULRICH (1981) dem Bereich der Silikatpufferung zuordnen, MAG ist dagegen durch Reaktionen im Aluminiumpufferbereich gekennzeichnet.

**Tabelle 1:** Eigenschaften von HOK und MAG.

| Standort | Bodentyp <sup>a</sup> | Textur <sup>b</sup> | CaCO <sub>3</sub><br>-----[g kg <sup>-1</sup> ]----- | C <sub>org</sub><br>-----[g kg <sup>-1</sup> ]----- | pH<br>(H <sub>2</sub> O) | KAK <sub>eff</sub><br>[mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> ] | BS<br>[%] | Fe <sub>o</sub> <sup>c</sup><br>-----[g kg <sup>-1</sup> ]----- | Fe <sub>a</sub> <sup>d</sup> | Al <sub>o</sub> <sup>e</sup><br>-----[g kg <sup>-1</sup> ]----- | Mn <sub>ox</sub> <sup>f</sup> |
|----------|-----------------------|---------------------|--|---|--------------------------|---|-----------|---|------------------------------|---|-------------------------------|
| HOK      | Vega                  | Lu                  | n.n. <sup>g</sup>                                    | 12,8  | 6,1                      | 159   | 97        | 5,2 <sup>h</sup>  | 11,1                         | 0,5   | 2,1                           |
| MAG      | Braunerde             | Ls4                 | n.n.   | 39  | 3,6                      | 109   | 9         | 4,3   | 6,4                          | 1,8   | n.n.                          |

<sup>a</sup> Nach AG BODEN (1994); <sup>b</sup> geschätzt mit der Fingerprobe nach AG BODEN (1994); <sup>c</sup> Oxalatrextrahierbares Fe (Summe der Fraktionen 1-5 nach ZEIEN & BRÜMMER, 1989); <sup>d</sup> Ascorbinsäure-/oxalatrextrahierbares Fe (Summe der Fraktionen 1-6 nach ZEIEN & BRÜMMER, 1989); <sup>e</sup> Oxalatrextrahierbares Al (Summe der Fraktionen 1-5 nach ZEIEN & BRÜMMER, 1989); <sup>f</sup> Manganoxide (Fraktion 3 nach ZEIEN & BRÜMMER, 1989); <sup>g</sup> nicht nachweisbar.

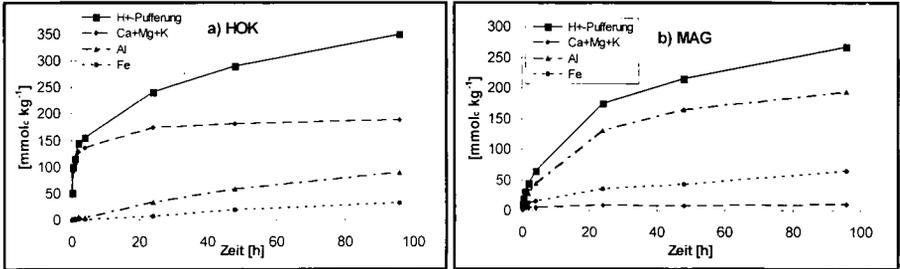
**Tabelle 2:** Elementgesamtgehalte und Anteile der Fraktionen 1 und 2 (F1+2) von HOK und MAG.

| Standort:              | Cd                     | Anteil<br>F1+2 <sup>a</sup> | Pb                     | Anteil<br>F1+2 | Al                    | Anteil<br>F1+2    | Fe                    | Anteil<br>F1+2 | Mn                    | Anteil<br>F1+2 |
|------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|----------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|----------------|
|                        | [mg kg <sup>-1</sup> ] | [%]                         | [mg kg <sup>-1</sup> ] | [%]            | [g kg <sup>-1</sup> ] | [%]               | [g kg <sup>-1</sup> ] | [%]            | [g kg <sup>-1</sup> ] | [%]            |
| HOK                    | 7,5                    | 44                          | 716                    | 1,2            | 16,6                  | n.n. <sup>b</sup> | 17,8                  | n.n.           | 2,34                  | 0,5            |
| MAG                    | 0,2                    | 68                          | 43                     | 39,7           | 7,6                   | 11,3              | 8,2                   | 2,2            | 0,05                  | n.n.           |
| Grenzwert <sup>c</sup> | 1,5                    |                             | 100                    |                |                       |                   |                       |                |                       |                |

<sup>a</sup> Anteil der leicht verfügbaren Fraktionen 1 und 2 (nach ZEIEN & BRÜMMER, 1989) am Gesamtgehalt; <sup>b</sup> nicht nachweisbar; <sup>c</sup> Bodengrenzwerte der Abfallklärslammverordnung (ANONYM, 1992), Königswasseraufschluß.

In der Probe HOK übersteigt der Protoneneintrag die Pufferrate des Silikatpuffers. Die Protonenbelastung führt daher auch zu einer Freisetzung austauschbarer basischer Kationen (Abbildung 1a). MAG puffert durch die Auflösung von Oxiden, wodurch v.a. Al und Fe freigesetzt werden (Abbildung 1b).

In den ersten zwei Stunden steigen die Cd- und Pb-Freisetzungskurven in MAG schneller an als in HOK, was in den unterschiedlichen Anfangsgehalten in leicht nachlieferbaren Fraktionen begründet ist (Abbildung 2). Während dieser Zeit geht aus HOK mehr Cd und Pb in Lösung, als zu Beginn in den Fraktionen 1 und 2 enthalten war. Dies weist darauf hin, daß durch die starke Absenkung des pH auf 3 neben Silikat- und Austauscherpuffer auch andere Systeme puffern.

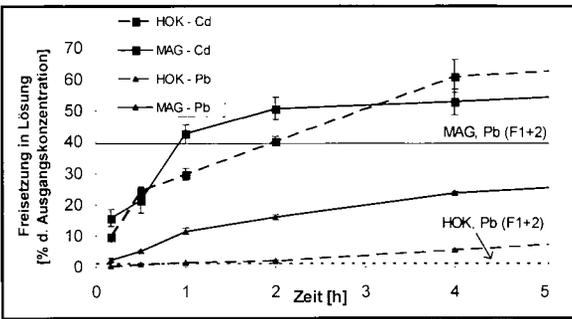


**Abbildung 1 (oben):**

Summenkurven für die Protonenpufferung und für die Freisetzung von Al, Fe und der Summe aus Ca, Mg und K während der  $pH_{star}$ -Reaktion von HOK (a) und MAG (b).

**Abbildung 2 (links):**

Freisetzung von Cd und Pb in % der Ausgangskonzentration während der ersten 4 h Versuchsdauer sowie Pb-Anteil in den leicht nachlieferbaren Fraktionen 1 und 2.



In den ersten 4 h steigt der Al-Anteil in den leicht nachlieferbaren Fraktionen 1 und 2 der Probe HOK von 0 auf 4 % der Gesamtkonzentration (Abbildung 3a), da durch die Überschreitung der Pufferrate von Silikat- und Austauscherpuffer auch Al-Verbindungen reagieren. Aus MAG geht in 4 h das Doppelte des zu Beginn leicht verfügbaren Eisens in Lösung (Abbildung 3b). Hier scheint neben dem Aluminium- auch der Eisenpuffer zu reagieren.

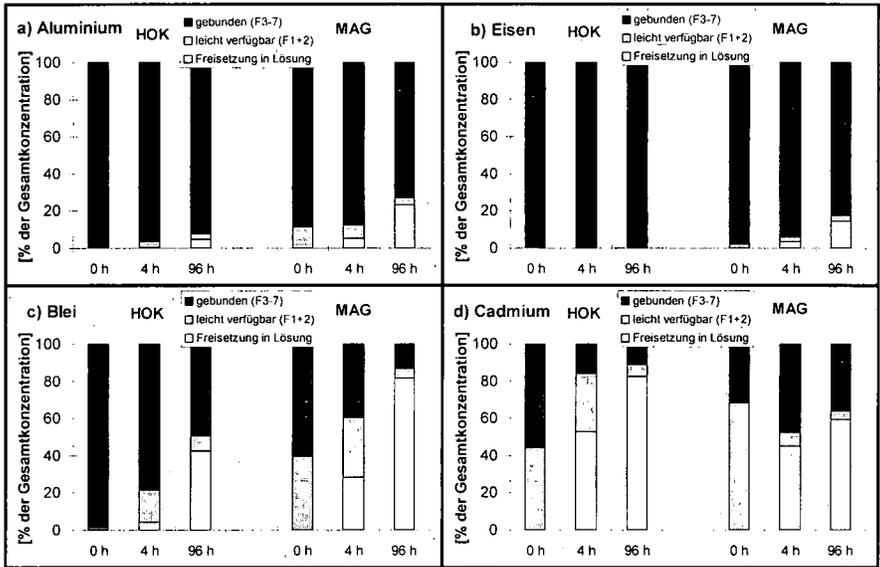
Durch diese Pufferreaktionen sinkt in HOK während der ersten 4 h der Pb-Anteil in den Fraktionen 3-7 von 99 auf 78 % des Gesamtgehaltes, derjenige des Cd von 56 auf 16 % (Abbildungen 3 c und 3 d). In der Probe MAG fällt die Freisetzung aus den Fraktionen 3-7 geringer aus, da aufgrund der kleineren Differenz zwischen Boden-pH und  $pH_{star}$  während der Versuchsdurchführung die Puffer weniger belastet werden.

Bei ausreichender Basensättigung geht nur ein geringer Teil des aus den Fraktionen 3-7 freigesetzten Al und Pb in Lösung, der größte Teil wird am Austauscher gegen Ca, Mg und K eingetauscht, die ihrerseits in die Lösung freigesetzt werden. Aluminium und Pb verbleiben überwiegend in der Bodenmatrix, jedoch in leicht bioverfügbarer Form. Erst nachdem die basischen Kationen nahezu vollständig vom Austauscher verdrängt wurden, finden sich auch Al und Pb in der Lösung. Dies ist bei HOK nach 96 h, bei MAG schon zu Beginn der Fall.

Cadmium ist am Austauscher nicht so konkurrenzstark wie Pb und wird daher in den leicht verfügbaren Fraktionen nicht angereichert.

### Schlußfolgerungen

Die starke pH-Absenkung bei  $pH_{star}$ -Versuchen setzt Schwermetalle aus mehreren Puffersystemen, auch aus Al- und Fe-Oxiden und -Hydroxiden frei. Bei hoher Basensättigung werden die Schwermetalle z.T. durch Austausch mit basischen Kationen in leicht bioverfügbarer Form in der Bodenmatrix zurückgehalten. Diese „Zwischenspeicherung“ ist für Pb stärker als für Cd.



**Abbildung 3:** Anteil der Freisetzung in Lösung und der leicht nachlieferbaren Fraktionen 1 und 2 von Al (a), Fe (b), Cd (c) und Pb (d) am Gesamtgehalt vor Versuchsbeginn sowie nach 4 und 96 h Experiment.

### Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. M. Kaupenjothann und dem Bayerischen Umweltministerium für ihre fachliche Beratung, Herrn Dr. Vladimir Linkes und Herrn Dr. Jozef Kobza für ihre Unterstützung und der Bayerischen Staatskanzlei für die finanzielle Förderung.

### Literatur

- AG BODEN (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung, 4. Aufl., Hannover, 392 S.
- AMACHER, M. (1991): Methods of obtaining and analyzing kinetic data. In: SPARKS, D.L. & D.L. SUAREZ: Rates of soil chemical processes, SSSA Special Publication Number 27, Madison, WI: 19-59.
- ANONYM (1992): Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15. April 1992. Bundesgesetzblatt Z5702 A, Teil I: 912-927.
- KAUPENJOHANN, M. (1989): Chemischer Bodenzustand und Nährelementversorgung immissionsbelasteter Fichtenbestände in NO-Bayern. Bayreuther Bodenkundl. Berichte 11, 202 S.
- KAUPENJOHANN, M. & W. WILCKE (1995a): Heavy Metal Release from a Serpentine Soil Using a pH-Stat Technique, Soil Sci. Soc. Am. J. 59: 1027-1031.
- KAUPENJOHANN, M. & W. WILCKE (1995b): Untersuchungen zur pH-Pufferkinetik von Böden mit einer neuen  $pH_{stat}$ -Technik, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 76: 1441-1444.
- MURACH, D. (1984): Die Reaktion der Feinwurzeln von Fichten (*Picea abies* Karst.) auf zunehmende Bodenversauerung, Göttinger Bodenk. Ber. 77: 126 S.
- SCHWERTMANN, U., P. SÜSSER & L. NATSCHER (1987): Protonenpuffersubstanzen in Böden, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 150: 174-178.
- ULRICH, B. (1981): Ökologische Gruppierung von Böden nach ihrem chemischen Bodenzustand, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 144: 289-305.
- VAN DE SAND, M. & W.R. FISCHER (1994): Quantifizierung der wichtigsten Mechanismen zur Säurepufferung carbonatfreier Böden, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 157: 369-373.
- ZEIEN, H. & G.W. BRÜMMER (1989): Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 59/1: 505-510.

## Zinkgehalte in Böden unter Wildschutzzäunen

von

SCHWEIKLE, V.

### 1. Einleitung

Wildschutzzäune aus verzinktem Eisengeflecht zerfallen unter Umwelteinflüssen. Dabei gelangt Zink in Böden. Von Interesse war, wieviel Zink insgesamt, abhängig vom Alter des Zauns, in Böden gelangt und welche Mengen davon, abhängig von pH und Stickigkeit, mobil sind.

### 2. Methodik

Auf Waldstandorten, gegliedert nach Stickigkeit und pH der Böden und dem Alter von Wildschutzzäunen (Höhe 1,2 m), wurden unter dem Zaun, 0,3 und 1,0 m neben dem Zaun in je 0 bis 10 und 10 bis 20 cm Tiefe Bodenproben gezogen und darin pH ( $\text{CaCl}_2$ ),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -lösliches und königswasserlösliches Zink bestimmt. Lage der Probenahmeorte, Bodentyp, Nutzung, Zaunalter und Ergebnisse der Analysen siehe Tab. 1.

### 3. Ergebnisse

Wie zu erwarten, steigt der Gesamt-Zink-Gehalt mit zunehmendem Alter von Zäunen (Abb. 1), wobei die Prüfwerte der 3. Verwaltungsvorschrift zum Bodenschutzgesetz Baden-Württembergs bei Standzeiten  $\geq 15$  Jahren überschritten werden. Die mobilen Zinkgehalte steigen mit abnehmendem pH und zunehmender Stickigkeit. Prüfwerte werden nur bei pH-Werten um 4 überschritten (Abb. 2).

Je älter ein Zaun ist, umso weiter wird Zink vom Zaun entfernt in Böden eingetragen (Abb. 3).

### 4. Diskussion

Unbekannt war, da die Zäune z. T. schon abgebaut waren, die Qualität der Verzinkung. Leichte Zäune mit geringer Zinkdicke rosten schneller, so daß die Verzinkung früh abplatzt und auf Böden gelangt.

Das Alter der Zäune war außer im Staatsforst nur ungefähr zu ermitteln. Die Ergebnisse sind aber genau genug für die Aussage, daß die Zäune nach 8 bis 10 Jahren abgebaut werden sollten, um die Zinkbelastung von Böden zu minimieren. Im Staatswald sind Standzeiten von weniger als 8 Jahren (außer bei Pflanzschulen) üblich, nicht jedoch im Kleinprivatwald, wo Zäune oft bis zum Zerfall hängenbleiben oder nach dem Umfallen einwachsen.

In basischen Böden ist Zink kaum mobil, wird also akkumuliert. In sauren Böden ist Zink sehr mobil und kann von Pflanzen aufgenommen bzw. mit dem Sickerwasser ausgewaschen werden.

Wegen der geringen Flächeninanspruchnahme von Wildzäunen aus verzinktem Drahtgeflecht ist die Gefährdung von Bodennutzungen marginal. In Kleingartenanlagen, an Straßen oder innerhalb Etters mag dies anders sein.

**Wünschenswert wären:**

- Verzicht auf verzinkte Zäune und ggf. Ersatz durch Zäune aus Schwarzeisen ohne sonstige Schadstoffgehalte oder
- Verzicht auf Zäune durch Kurzhalten des Wildes.

Übereinstimmende Grenzwertfestsetzung bei mobilen und gesamten Zink-Gehalten.

**Erläuterungen zu Abb.**

|           |     |    |    |     |    |    |    |
|-----------|-----|----|----|-----|----|----|----|
| ca. Alter | der | Ia | 8  | IIb | 10 | Ic | 20 |
| Zäune (a) |     | II | 20 | III | 20 | IV | 8  |
|           |     | Va | 8  | Vb  | 20 | Vc | 50 |

Probe 0-10 cm unter dem Zaun; Hintergrundwerte sind jeweils abgezogen.

→ Prüfwert Gesamt →/→ Prüfwerte mobil Pflanzenwachstum/Futterpflanzen

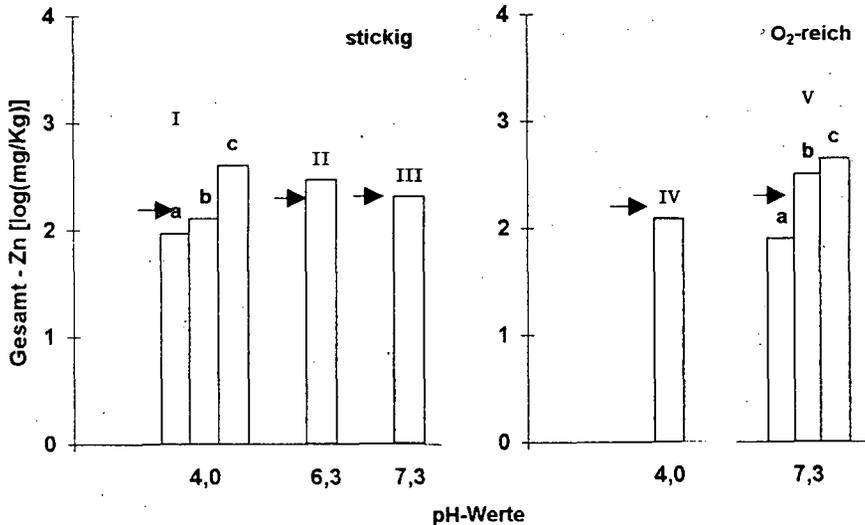


Abb. 1: Gesamt-Zinkgehalte an Wildzäunen, abhängig von pH, Bodenfeuchte und Alter der Zäune

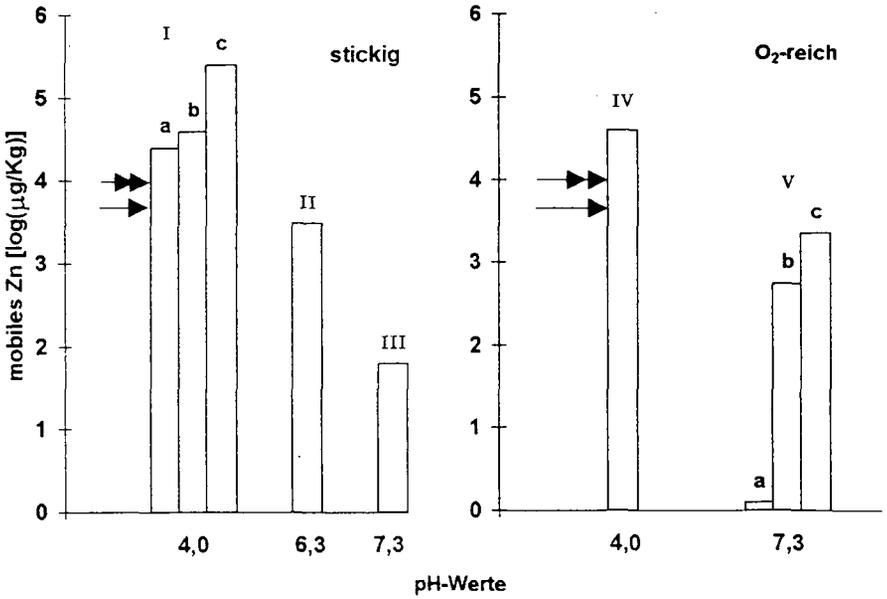


Abb. 2: Mobile Zinkgehalte an Wildzäunen, abhängig von pH, Bodenfeuchte und Alter der Zäune

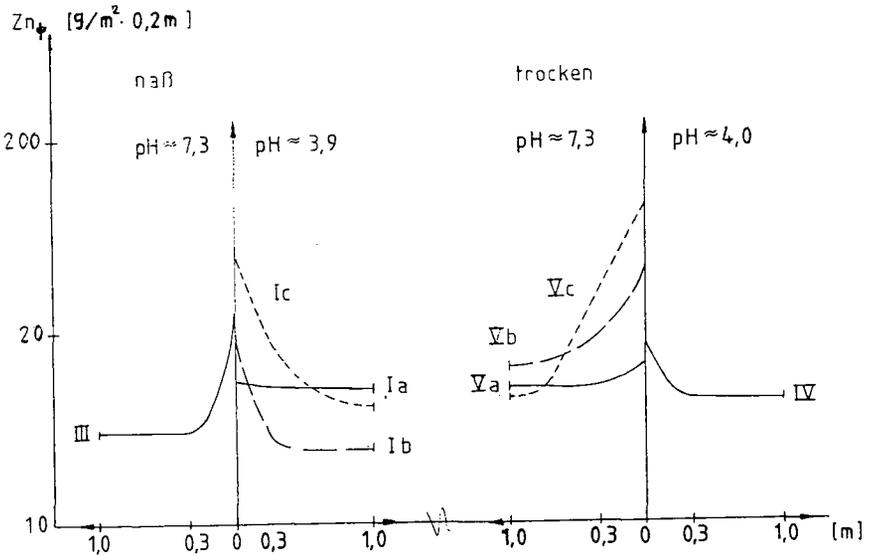


Abb. 3: Gesamt-Zinkmengen je m<sup>2</sup> und 0,2 m Tiefe, abhängig von Bodenfeuchte, pH und Alter der Zäune.

Tab. 1: Übersicht über Standorte und Ergebnisse

| Ort<br>TK50, R-Wert<br>Nr., H-Wert | Bodentyp<br>Nutzung<br>Zaunalter(a) | Abstand<br>vom<br>Zaun(m) | pH<br>(CaCl <sub>2</sub> )<br>Bo.-Feuchte | Zink, gesamt<br>mg/kg |         | Zink, mobil<br>µg/kg |         |
|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|---|-----------------------|---------|----------------------|---------|
|                                    |                                     |                           |   | 0-10cm                | 10-20cm | 0-10cm               | 10-20cm |
| Kenzingen                          | Pararendzina                        | 0                         |   | 65                    | 57      | <*)                  | <       |
| L7712/3402,50                      | Wald                                | 0,3                       | 7,4±0,1                                   | 53                    | 45      | <                    | <       |
| Va /5343,22                        | ≤ 8                                 | 1,0                       | trocken                                   | 47                    | 64      | 35                   | <       |
| Kenzingen                          | Pararendzina                        | 0                         |   | 439                   | 458     | 2.140                | 2.200   |
| L7710/3400,74                      | Wald                                | 0,3                       | 7,3±0,1                                   | 205                   | 147     | 415                  | 215     |
| Vc /5341,40                        | ≈ 50                                | 1,0                       | trocken                                   | 46                    | 49      | 19                   | <       |
| Sulz                               | Rendzina                            | 0                         |   | 349                   | 103     | 565                  | 18      |
| L7716/3470,32                      | Wald                                | 0,3                       | 7,2±0,1                                   | 111                   | 83      | 63                   | <       |
| Vb /5353,80                        | ≥ 20                                | 1,0                       | trocken                                   | 94                    | 40      | 60                   | 15      |
| Wilflingen                         | Gley                                | 0                         |   | 194                   | 41      | 675                  | <       |
| L7922/3526,00                      | Ödland                              | 0,3                       | 7,3±0,1                                   | 50                    | 6       | 271                  | <       |
| III /5332,00                       | ≈ 20                                | 1,0                       | naß                                       | 53                    | 12      | 133                  | <       |
| Dollhof/Heudorf                    | Anmoor-Gley                         | 0                         |   | 261                   | 73      | 3.360                | <       |
| L7922/3527,30                      | Ödland                              | 0,3                       | 6,2±0,4                                   | 60                    | 90      | 287                  | 27      |
| II /5328,45                        | ≈ 20                                | 1,0                       | naß                                       | 76                    | 81      | <                    | <       |
| Kenzingen                          | Braunerde                           | 0                         |   | 124                   | 43      | 25.400               | 3.750   |
| L7912/3413,00                      | Wald                                | 0,3                       | 4,0±0,2                                   | 45                    | 41      | 3.850                | 2.375   |
| IV /5340,00                        | ≤ 8                                 | 1,0                       | trocken                                   | 47                    | 44      | 2.525                | 2.100   |
| Sulz                               | Braunerde-<br>Pseudogley            | 0                         |   | 411                   | 51      | 231.000              | 5.125   |
| L7716/3471,20                      | Wald                                | 0,3                       | 3,9±0,2                                   | 100                   | 42      | 37.750               | 1.650   |
| Ic /5353,20                        | ≥ 20                                | 1,0                       | naß                                       | 38                    | 40      | 1.325                | 420     |
| Sulz                               | Stagnogley                          | 0                         |   | 131                   | 57      | 39.200               | 3.225   |
| L7716/3469,34                      | Wald                                | 0,3                       | 3,75±0,1                                  | 29                    | 24      | 5.175                | 2.475   |
| Ib /5357,95                        | ≈ 10                                | 1,0                       | naß                                       | 22                    | 24      | 6.550                | 2.350   |
| Biberach                           | Stagnogley                          | 0                         |   | 81                    | 27      | 25.450               | 818     |
| L7924/3568,78                      | Wald                                | 0,3                       | 4,1±0,3                                   | 73                    | 54      | 20.360               | 1.120   |
| Ia /5332,05                        | ≤ 8                                 | 1,0                       | naß                                       | 47                    | 50      | 6.830                | 583     |

\*) < = kleiner Bestimmungsgrenze

## Parametrisierung und Regionalisierung der Cd-Sorption sandiger Böden (Pedotransfer-Funktionen)

von

SPRINGOB, G.; SCHÖN, A.; BÖTTCHER, J.

### Einleitung

Zur Kennzeichnung des Cd-Retentionsvermögens von Böden läßt sich der k-Wert der Freundlich-Gleichung nutzen:  $S = kC^M$  (1) mit sorbierter Fraktion S, Lösungskonzentration C und empirischem Exponenten M. Der Parameter k wird dominant vom pH des Bodens bestimmt (hier als  $H^+$ -Aktivität), daneben vom Gehalt an  $C_{org}$  (oc). Dies nutzten z.B. *van der Zee et al.* (1987) sowie *Boekhold et al.* (1992) zur expliziten Erweiterung der Freundlich-Gleichung:  $S = oc (H^+)^{0.5} k^* C^M$  (2). Der k-Wert wird aufgelöst in die Faktoren oc,  $(H^+)^{0.5}$  und die Residualgröße  $k^*$ , welche alle nicht durch oc und  $(H^+)$  erfaßten Einflüsse enthält (numerisch verschieden in den beiden zitierten Quellen). *Streck und Richter* (1997) sowie *Filius* (1993) fügten empirische Exponenten für oc hinzu. Freundlich-k-Werte können also aus einfacher betimmbaren Bodeneigenschaften geschätzt werden. Die vorliegende Studie vergleicht verschiedene publizierte Ansätze mit eigenen parametrisierten Varianten der erweiterten Freundlich-Gleichung, wobei der Ton- sowie  $Fe_{ox}$ -Gehalt als zusätzliche Variablen aufgenommen werden. Die Frage der Verallgemeinerbarkeit solcher Pedotransfer-Funktionen steht im Mittelpunkt (zunächst für sandige Böden). Ferner wurde geprüft, inwieweit sich in einem zweiten Schritt auf der Basis der geschätzten k-Werte sowie einer Fraktion für 'sorbirtes Cd' auch die Cd-Konzentrationen von Bodenlösungen vorhersagen lassen, z.B. zum Zwecke der Modellierung der Verlagerung bei horizontal und vertikal variierenden Sorptionsbedingungen.

### Material und Methoden

24 Ap-Horizonte (Mischproben) aus dem Gebiet 'Fuhrberger Feld' (ndl. Hannover), Gleye bis Podsole, meist Übergänge. Standardanalytik: oc, pH, Ton,  $Fe_{ox}$ ,  $KAK_e$ , Cd im Königswasser- und EDTA-Auszug. Cd in der "Bodenlösung": A: 1:2.5 Boden(trocken, g):Lösung (ml) Gleichgewichte mit 0.01 M  $Ca(NO_3)_2$ . 12 h. B: Direkt gewonnene Bodenlösung aus feldfrischen Proben (Zentrifugation). Cd-Isothermen: Gestaffelte Zugabe in 0.01 M  $Ca(NO_3)_2$ . 12 h Gleichgewichtseinstellung. Messung am Graphitrohr-AAS. Statistik: Anpassen der Freundlich-Gleichung an die Isothermen auf Basis log-linearer Regressionen nach Korrektur auf 'vor Versuchsbeginn sorbirtes Cd' ( $S_0$ , variabel, siehe Text). Die erhaltenen k-Werte wurden in diversen Varianten multipel-linear (log-Basis) bzw. nichtlinear-iterativ mit den Bodeneigenschaften verrechnet.

### Ergebnisse und Diskussion

Hier werden nur einige Beispiele gezeigt sowie einige Zusammenhänge, die nicht in der ausführlicheren Darstellung in 'Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde' enthalten sind. (*Springob und Böttcher* 199\_). Abb. 1 zeigt die Roh-Isothermen sowie dieselben Daten nach Korrektur um  $S_0$ .  $Cd_{EDTA}$  als  $S_0$  erzeugt nach oben gekrümmte log-Isothermen. Trotz hoher Bestimmtheitsmaße (im Mittel für alle 24 Isothermen  $r^2=0.9881$ ) trifft 'Freundlich' nicht ganz den Verlauf ("überkorrigiert", resultierende k-Werte:  $k_E$ ). Es wurde dann numerisch durch Variation geprüft, bei welcher Größe von  $S_0$  die korrigierten Isothermen das größte Maß an Linearität erreichen. Im Mittel war dies der Fall, wenn 40% des Königswasser-Cd ( $Cd_R$ ) angesetzt wurden (Alternative: 50% von  $Cd_{EDTA}$ ). Alle Isothermen wurden darauhin mit dieser Fraktion korrigiert ( $\rightarrow k_{04}$ ). Das mittlere  $r^2$

<sup>1</sup>Institut für Bodenkunde der Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, 30419 Hannover

stieg dadurch auf 0.9914. Diese Verbesserung erscheint zunächst unwesentlich, ist aber mit echten Veränderungen der resultierenden Absolutwerte für  $k$  und  $M$  verbunden: Das mittlere  $k$  sinkt von 388 ( $C_{\text{EDTA}}$ ) auf  $337 \mu\text{g}^{-1} \text{M}^{\text{M}} \text{kg}^{-1}$  ( $0.4 \times d_R$ ) während  $M$  von 0.74 auf 0.88 steigt. Vor allem letzteres zeigt, daß  $M$  nicht einfach als Mittelwert aus der Literatur übernommen werden kann.

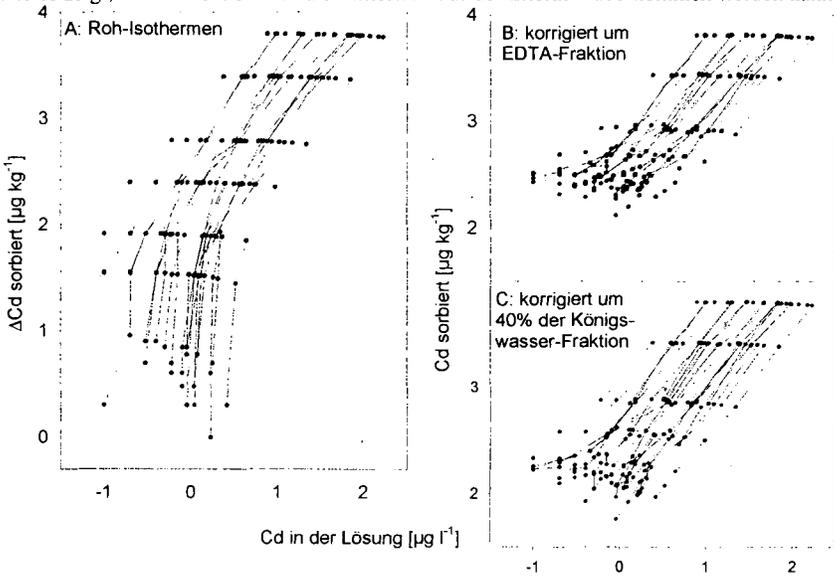


Abb. 1 Cd-Sorptionsisothermen für 24 sandige Ap-Horizonte ( $0.01\text{M}_e\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ )

Die Enge der korrelativen Zusammenhänge zu den Bodeneigenschaften ist von der  $S_0$ -Korrektur praktisch unabhängig. Die multiplen Korrelationen der Abb. 2 beruhen daher nur auf den  $k_{04}$ -Werten. Vermittels nichtlinearer multipler Korrelation der Original- $k$ -Werte wird das höchste Bestimmtheitsmaß erreicht (Abb. 2A). Die log-lineare Regression (Abb. 2B) schneidet diesbezüglich etwas schlechter ab, da die größeren  $k$ -Werte weniger stark gewichtet werden. Jedoch ist der relative Fehler, der von den kleineren  $k$ -Werten stärker mitbestimmt wird, hierbei deutlich geringer. Es ist also abzuwägen, ob Böden nach dem  $k$ -Wert klassifiziert werden sollen (nichtlinear besser) oder ob die Cd-Konzentration mittels der Freundlich-Gleichung vorhergesagt werden soll (loglinear günstiger, da niedrige  $k$ -Werte am Ende große Konzentrationen bedeuten). Die Einbeziehung des Tongehaltes (oder  $\text{Fe}_{ox}$ ) ist notwendig, wie die ungünstigere Variante ohne diese Variable in Abb. 2C belegt.  $\text{Fe}_{ox}$  brachte etwa dieselben Ergebnisse wie 'Ton', da beide eng (jedoch nichtlinear) korreliert sind (keine Abbildung). Da auch die  $\text{KAK}_e$  von den Variablen Ton, oc und pH bestimmt wird, findet sich auch hier eine relativ enge Beziehung zu den  $k$ -Werten (Abb. 2C).

Setzt man in die Freundlich-Gleichung (2) individuell für die sorbierte Fraktion ( $S$ ) 40% von  $C_{dR}$  ein sowie die entsprechenden geschätzten  $k_{04}$ -Werte und (hier) den mittleren  $M$ -Wert von 0.88, so lassen sich nach Umstellung die Cd-Lösungskonzentrationen  $C$  für den Fall  $S=S_0$  berechnen. Diese korrelieren lediglich mit den gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen ( $r^2$  max. 0.77), haben aber - mit Ausnahme der Größenordnung - wenig mit den Konzentrationen in frischer Bodenlösung zu tun. Hier ließ sich überhaupt nur ein einziger signifikanter Zusammenhang finden und auch nur dann, wenn aus der ursprünglichen multiplen Korrelation für  $k_{04}$  die Variable 'oc' herausgenommen wurde ( $r^2$  max. 0.226). Diese widersprüchliche Rolle von 'oc' wird auch deutlich, wenn die gemessenen Lösungskonzentrationen direkt multipliziert mit den Bodeneigenschaften korreliert werden: Im Falle der Gleichgewichtskonzentrationen geht 'oc' mit negativem (konzentrations-senkend), im Falle

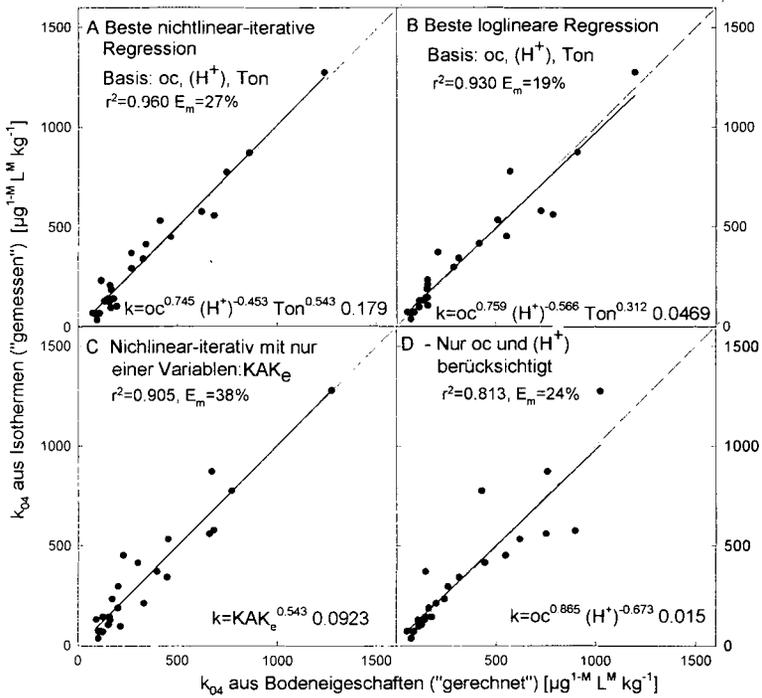


Abb. 2: Freundlich-k, nach verschiedenen Modellen aus den Bodeneigenschaften geschätzt, im Vergleich mit den „berechneten“, d.h. aus der Isotherme entnommenen Werten

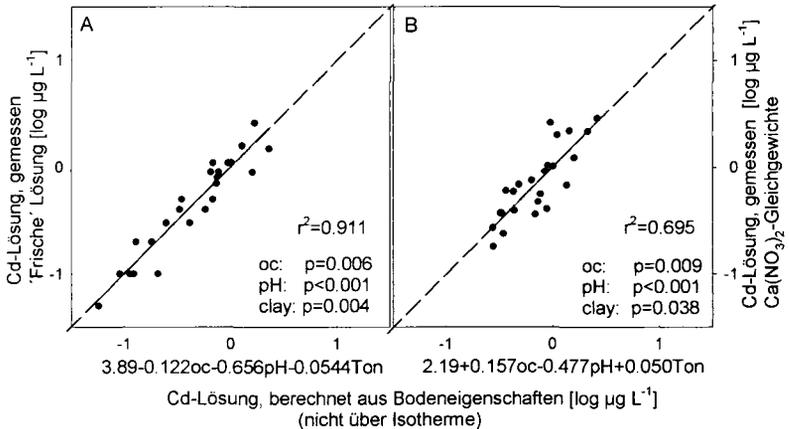


Abb. 3: Lösungskonzentrationen direkt aus den Bodeneigenschaften berechnet, im Vergleich zu den gemessenen Werten

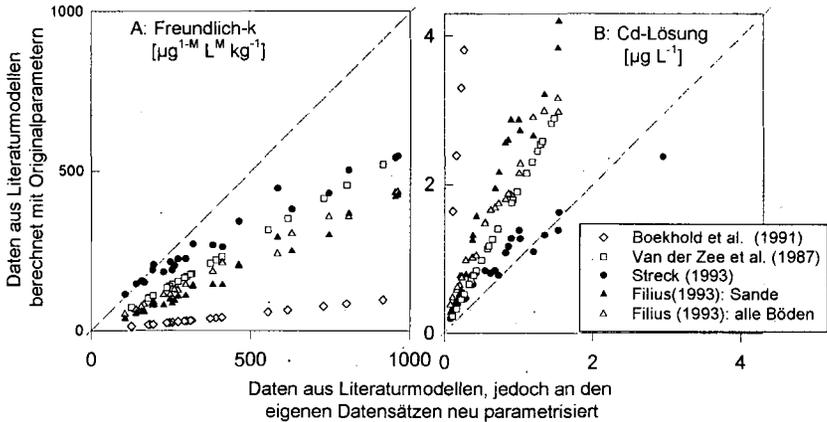


Abb. 4: Vergleich der geschätzten  $k$ -Werte sowie Lösungskonzentrationen verschiedener Pedotransfer-Funktionen an den 24 Böden dieser Studie. Basis: EDTA-Fraktion als  $S_0$ , d.h.  $k_F$ -Werte, da die Literaturmodelle überwiegend ebenfalls auf dieser Korrektur beruhen

der Konzentrationen in frischer Lösung mit positivem Vorzeichen (konzentrationserhöhend, DOC in frischer Lösung?) in die Regressionsgleichung ein (Abb.3). Ferner trug der der Einbezug einer Fraktion (z.B.  $Cd_{EDTA}$ ) bei dieser Betrachtung nicht positiv zum Regressionsmodell bei. Die Größe der Fraktion scheint im von den Versuchsböden abgedeckten unteren Sättigungsbereich wenig mit der sich einstellenden Konzentration zu tun zu haben. Dies stellt entweder die Grundidee der Isothermenfunktion  $C f(S)$  infrage oder eine Fraktion läßt sich gar nicht bestimmen (wesentlich andere Möglichkeiten als eine EDTA-Extraktion sind nicht vorhanden) oder die verwendeten Indikatoren für 'Cd in Lösung' sind untauglich. In jedem Fall ist die Prognose der Lösungskonzentration derzeit praktisch kaum möglich, zumal weitere Variablen der Lösung noch fehlen (Temp., Ionenstärke, Cl<sup>-</sup>, DOC ...). Insbesondere die Art und Konzentration der Hintergrundlösung bei den Sorptionsversuchen zur Herleitung der Parameter  $k$  und  $M$  führt zu erheblichen Cd-Konzentrationsunterschieden, welche sich in ebenso drastischen Unterschieden vor allem bei  $k$  auswirken. In der vorliegenden Studie wurde 0.01 M  $Ca(NO_3)_2$  verwendet; andere Autoren verwendeten andere Konzentrationen oder Ionen, was vermutlich der wichtigste Grund für die in Abb. 5 erkennbaren Unterschiede in der absoluten Höhe der aus den resultierenden Pedotransfer-Funktionen erhaltenen  $k$ -Werte bzw. Konzentrationen ist.

Solange Pedotransfer-Funktionen neben dem pH-Wert nicht die übrige Lösungsschemie mitberücksichtigen bzw. mindestens standardisieren, sind resultierende  $k$ -Werte verschiedener Modelle nicht vergleichbar. Sie sind auf Basis von pH,  $C_{org}$  und Ton möglicherweise zur groben Charakterisierung von Böden geeignet, jedoch bleibt die Rolle der org. Substanz weiterhin fraglich. Wenn diese für ein untersuchtes Sortiment von Böden nicht geklärt ist, sollten  $k$ -Werte aus multiplen Regressionen auf Basis von 'Laborisothermen' mit Vorsicht verwendet werden. Von Verallgemeinerungen (GIS-Anwendungen) der publizierten Modelle (s. Lit.) ist dann abzuraten.

**Literatur:** Boekhold A.E., S.E.A.T.M. van der Zee (1992): A scaled sorption model validated at the column scale to predict cadmium contents in a spatially variable field soil. *Soil Sc.* 154, 105-112 - Filius, A. (1993): Schwermetall-Sorption und Verlagerung in Böden. Dissertation, Braunschweig-Springob, G., J. Böttcher (199 ): Parametrisation and regionalization of Cd sorption in sandy soils. Part I: Parametrisation (Freundlich) and Part II: Regionalisation. *Zeitschr. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, submitted. - Streck, T., J. Richter (1997): Heavy metal displacement in a sandy soil at the field scale. I. Measurement and parametrization. *J. Environm. Qual.* 26, 49-56. - Van der Zee, S.E.A.T.M., W.H. van Riemsdijk (1987): Transport of reactive solute in spatially variable soil systems. *Water Resour. Res.* 23, 2059-2069.

## Räumliche Variabilität bodenchemischer Eigenschaften am Beispiel eines Gley-Podsols aus Sand unter Kiefernwald

von

TEICHERT, A.; DUIJNISVELD, W. H. M.; BÖTTCHER, J.

### 1. Einleitung

Zur Prognose der Grundwasserversauerung bei Porengrundwasserleitern aus Sanden und Kiesen im norddeutschen Flachland sind Modelle notwendig, die die zeitliche Dynamik von Stoffausträgern aus sauren Waldböden simulieren können. Die modellhafte Beschreibung der Anlieferung von Azidität und Metallen an das Grundwasser unter Wald basiert bisher meist auf der Annahme homogener Bodenverhältnisse und auf der Mittelung wichtiger Eingangsgrößen. Augenscheinlich homogene Materialien können jedoch kleinräumige Strukturunterschiede aufweisen, die folglich eine große Variabilität von Bodeneigenschaften bedingen können. Zusätzlich weisen Waldökosysteme z.B. durch systematische Einflüsse des Stoffeintrages (Böttcher *et. al.*, 1997) eine erhebliche räumliche und zeitliche Variabilität auf. Diese Variabilitätsursachen bewirken eine räumliche Heterogenität von Wasser- und Stoffflüssen. Die Vernachlässigung der Variabilität von Bodeneigenschaften in Modellen kann daher zu ökologisch falschen Schlußfolgerungen führen.

Ziel der Arbeit ist es, die Variabilitätsstruktur bodenchemischer Eigenschaften in einem Gley-Podsol mit Hilfe der Variographie näher zu untersuchen, um Kenntnisse über Heterogenität bzw. räumliche Ähnlichkeitsstrukturen von Eingangsgrößen, die für die Modellierung des Stoffhaushalts saurer Waldböden von Bedeutung sind, zu erhalten.

### 2. Material und Methoden

#### 2.1 Standort

Der Untersuchungsstandort liegt im Wassergewinnungsgebiet 'Fuhrberger Feld', ca. 30 km nördlich von Hannover. Der Boden ist ein Gley-Podsol aus weichselzeitlichem Talsand unter Kiefern. Der mittlere Jahresniederschlag beträgt 680 mm, die mittlere Jahrestemperatur beträgt 8,8°C. Der Grundwasserspiegel schwankt im Jahresmittel zwischen 0,80-2,00 m unter Flur.

#### 2.2 Probenahme

3 Profilgruben (2 m breit, 1,5 m tief) wurden entlang eines 10 m Transekts mit einem Abstand von 2 m zwischen den einzelnen Profilen angelegt. Die horizontale und vertikale Auflösung der Beprobung lag bei 0,15 m. Dadurch wurden 10 (vertikal) mal 14 (horizontal) = 140 Punkte pro Profil beprobt.

#### 2.3 Chemische Analytik

Die Bodenproben wurden auf organischen Kohlenstoff ( $C_{org}$ ),  $pH(H_2O)$ ,  $pH(CaCl_2)$  und Basenneutralisationskapazität (BNK, nach Böttcher und Lauer-Thiemecke, 1997) untersucht.

#### 2.4 Datenauswertung

Die Daten wurden mit Methoden der beschreibenden Statistik und der Geostatistik (z.B. Akin und Siemes, 1988) unter Verwendung von SAS ausgewertet.

\*\*) Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Stilleweg 2, 30655 Hannover

\*) Institut für Bodenkunde, Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, 30419 Hannover

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Bedingt durch die metrische Beprobung, die schwankende Horizontmächtigkeit und -homogenität, weisen der  $C_{org}$ -Gehalt und die BNK durchgehend sehr hohe Variationskoeffizienten (CV in %) auf (Tab. 1). Die Zuordnung der Tiefenstufen zu einzelnen Bodenhorizonten (gekammerte Angaben) gilt daher näherungsweise für die meisten Bodenproben.

Tab. 1: Deskriptive Statistik der Ausgangsdaten

| Tiefenstufe                          | $C_{org}(\%)$ |       | BNK (mmol <sub>c</sub> /kg) |       | pH (CaCl <sub>2</sub> ) |       | pH (H <sub>2</sub> O) |       |
|--------------------------------------|---------------|-------|-----------------------------|-------|-------------------------|-------|-----------------------|-------|
|                                      | $\bar{x}$     | CV(%) | $\bar{x}$                   | CV(%) | $\bar{x}$               | CV(%) | $\bar{x}$             | CV(%) |
| 1 (A <sub>h</sub> )                  | 4.25          | 24    | 136.10                      | 21    | 3.68                    | 3     | 2.77                  | 4     |
| 2 (A <sub>e</sub> )                  | 0.71          | 85    | 30.09                       | 84    | 4.19                    | 4     | 3.12                  | 6     |
| 3 (B <sub>h</sub> )                  | 3.60          | 29    | 182.74                      | 19    | 3.80                    | 3     | 3.14                  | 5     |
| 4 (G <sub>h</sub> /B <sub>sh</sub> ) | 1.29          | 41    | 73.29                       | 31    | 4.35                    | 2     | 3.94                  | 5     |
| 5                                    | 0.60          | 52    | 33.82                       | 34    | 4.53                    | 2     | 4.15                  | 3     |
| 6                                    | 0.29          | 55    | 23.92                       | 27    | 4.68                    | 2     | 4.25                  | 4     |
| 7 (G <sub>e</sub> )                  | 0.16          | 35    | 17.66                       | 25    | 4.68                    | 2     | 4.27                  | 2     |
| 8                                    | 0.12          | 42    | 16.54                       | 36    | 4.75                    | 2     | 4.40                  | 4     |
| 9                                    | 0.14          | 56    | 17.12                       | 33    | 4.73                    | 3     | 4.33                  | 4     |
| 10                                   | 0.12          | 20    | 12.64                       | 16    | 4.67                    | 4     | 4.23                  | 2     |

Da für die variographische Auswertung einzelner Tiefenstufen zu wenig Daten vorliegen, wurden die Ausgangsdaten der 10 Tiefenstufen standardisiert (arithmet. Mittelwert = 0, Standardabweichung = 1) und die Semivarianzen über alle Tiefenstufen berechnet. An die experimentellen Semivariogramme wurden sphärische Modelle angepaßt.

Abb.1 zeigt für den  $C_{org}$ -Gehalt das Semivariogramm in horizontaler Richtung. Die Reichweite der räumlichen Abhängigkeit (A) liegt bei 1,7 m.

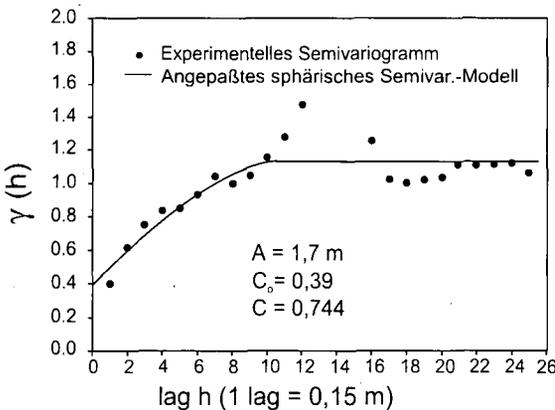


Abb. 1: Experimentelles Semivariogramm mit angepaßtem sphärischem Modell für den  $C_{org}$ -Gehalt in horizontaler Richtung

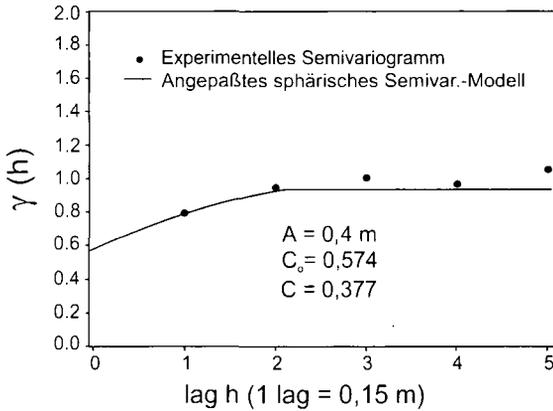


Abb. 2: Experimentelles Semivariogramm mit angepaßtem sphärischem Modell für den  $C_{org}$ -Gehalt in vertikaler Richtung

Das Semivariogramm in vertikaler Richtung (Abb.2) zeigt mit  $A = 0,4 \text{ m}$  eine aufgrund der Horizontierung geringere Reichweite räumlicher Abhängigkeit. Die Nuggetvarianz ist mit  $C_o = 0,57$  deutlich höher als in horizontaler Richtung, was auf stark variierende Horizontmächtigkeiten und den im Vergleich zu  $A$  großen Beprobungsabstand zurückzuführen ist.

Das Semivariogramm der BNK zeigt in horizontaler Richtung (Abb.3) eine Reichweite  $A = 1 \text{ m}$ . Aufgrund der engen Korrelation der  $C_{org}$ /BNK-Werte ( $r^2 = 0,95$ ) kann das Kreuzvariogramm berechnet werden (Abb.4). Dieses belegt eine gemeinsame Variabilitätsstruktur von  $C_{org}$  und BNK mit einer mittleren Reichweite von 1,1 m.

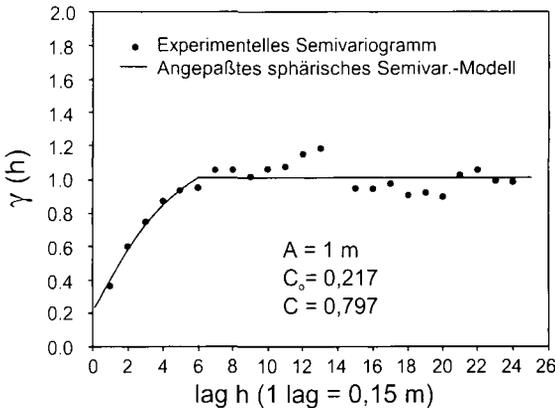


Abb. 3: Experimentelles Semivariogramm mit angepaßtem sphärischem Modell für die BNK in horizontaler Richtung

Die variographische Auswertung der pH-Daten ergibt bei Anpassung des sphärischen Semivariogramm-Modells

$A (\text{pH}_{CaCl_2}) = 1,8 \text{ m}$

$A (\text{pH}_{120}) = 2 \text{ m}$ ,

d.h. es zeigen sich ziemlich ähnliche Variabilitätsstrukturen wie bei  $C_{org}$  und BNK.

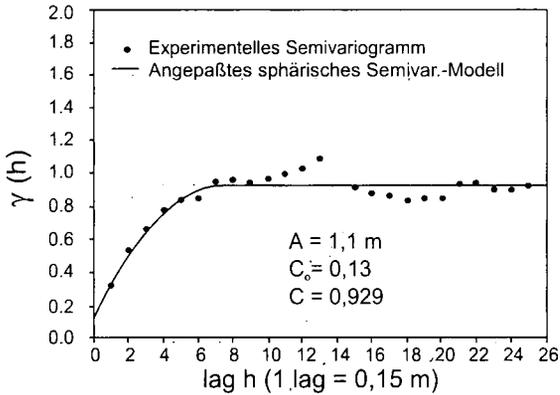


Abb. 4: Experimentelles Kreuzsemivariogramm mit angepaßtem sphärischem Modell für die  $C_{\text{org}}/\text{BNK}$  in horizontaler Richtung

#### 4. Schlußfolgerungen und Ausblick

Die Ergebnisse machen deutlich, daß für wichtige bodenchemische Kenngrößen wie dem  $C_{\text{org}}$ -Gehalt und der Basenneutralisationskapazität räumliche Strukturen vorliegen. Ähnliche Korrelationslängen ( $< 4 \text{ m}$ ) konnte Lauer (1994) für BNK-Transktdaten im Oberboden eines Gley-Podsols in der Nähe der Profilgruben aufzeigen.

Die hohe Nuggetvarianz der  $C_{\text{org}}$ -Gehalte in vertikaler Richtung zeigt auch, daß der nicht auflösbare, strukturell bedingte Anteil der Varianz und der Varianzanteil bedingt durch Probenahme und Messfehler deutlich größer als in horizontaler Richtung ist.

Die mit dem Kreuzvariogramm ermittelte Ähnlichkeit von  $C_{\text{org}}$  und BNK erlaubt für weitere Untersuchungen am Standort, bei Kenntnis der räumlichen Variabilität einer Größe, auf die der anderen zu schließen.

Ob die Variabilitätsstrukturen weiterer bodenchemischer und bodenphysikalischer Kenngrößen, für die in ersten Untersuchungen Korrelationslängen gleicher Größenordnung aufgezeigt werden konnten (Deurer et al., 1997), mit den Dargestellten übereinstimmen, werden nachfolgende Untersuchungen zeigen.

#### Danksagung

Die Arbeiten zu dieser Veröffentlichung wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms 546 "Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser" gefördert (Publikations-Nr. 11).

#### Literatur

- Akin, H. und Siemes, H. (1988): Praktische Geostatistik. Springer Verlag.  
 Böttcher, J., Lauer, S., Strebel, O. und Puhmann, M. (1997): Spatial variability of Canopy Throughfall and Groundwater Sulfate Concentrations under a Pine Stand. J. Environ.Qual., 26, S. 503-510.  
 Böttcher, J. und Lauer-Thiemecke, S. (1997): Vereinfachte Bestimmung der Basenneutralisationskapazität (BNK) stark saurer Böden. Z.Pflanzenernähr.Bodenkd., im Druck.  
 Lauer, S. (1994): Variabilitätsstruktur von Azidität und Stoffgehalten in einem Gley-Podsol aus Sand unter Kiefern. unveröffentl. Diplomarbeit. Institut f. Bodenkunde., Univ. Hannover.  
 Deurer, M. et al. (1997): Die Struktur der räumlichen Variabilität der Wassercharakteristik als transportrelevanter Eigenschaft. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. [dieser Band].

## Untersuchungen zur Phosphorverlagerung im Boden und Grundwasser einer landwirtschaftlich genutzten Fläche

von

TISCHNER, T.; NÜTZMANN, G.

### Einleitung und Zielstellung

Die Eutrophierung der Gewässer wird vor allem durch überhöhte Phosphorgehalte hervorgerufen. Während in der Vergangenheit P- Einträge aus punktuellen Einleitungen (z.B. Klärwerksabflüsse) dominierten, rücken heutzutage zunehmend die diffusen Einträge aus landwirtschaftlich genutzten Flächen in den Blickpunkt [Mansell et al., 1991; Lademann & Pöthig, 1994]. Insbesondere in Gebieten mit sorptionsschwachen Böden und geringem Grundwasserflurabstand, wie für den Berliner Raum typisch, besteht ein beträchtliches Gefährdungspotential der Oberflächengewässer durch vertikale Verlagerung und P- Austrag.

Die Verlagerung von Phosphor ist Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Vor allem Versuche an wassergesättigten Bodensäulen und Batchexperimente dienen der Quantifizierung von P- Sorptions- und Freisetzungprozessen [Gerritse, 1989; Van der Zee et al., 1989]. Dagegen liegen mit Ausnahme von Hochlastflächen [Robertson, 1995] bisher kaum Ergebnisse aus Freilanduntersuchungen vor.

Die Zielstellung dieser Arbeit besteht darin, die P- Dynamik im Boden- und Grundwasser einer ackerbaulich genutzten Fläche zu quantifizieren, um so zu einem besseren Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse zu gelangen.

### Untersuchungsmethoden

Auf einem Braunerde- Standort mit mittelsandigem bis feinsandigem Substrat im Einzugsgebiet des Neuenhagener Mühlenfließes (ca. 20 km östlich von Berlin) wurde eine Freilandmeßstation aufgebaut. In 4 Tiefenstufen (30, 60, 120 und 180 cm) wird das Bodenwasser mittels Saugkerzen beprobt, wobei vor allem in den unteren Tiefen sorptionsfreie Nylonsaugkerzen zum Einsatz kommen. Zur Messung der bodenhydrologischen Parameter dienen Tensiometer und ein FDR- Bodenfeuchtemeßsystem. Entlang der Grundwasserfließrichtung wird an 3 Pegeln das oberflächennahe Grundwasser beprobt. Ausgehend von einer anthropogen weitgehend unbeeinflussten Meßstelle kann damit die

Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit unterhalb der Ackerfläche kontrolliert werden. Der durchschnittliche Grundwasserflurabstand beträgt etwa 2 m.

### Ergebnisse

In Tabelle 1 sind tiefenabhängig einige ausgewählte bodenchemische Parameter aufgeführt.

| Tiefe [cm] | Ges.P [ppm] | Fe [%] | Al [%] | Ca+Mg [%] | pH [CaCl <sub>2</sub> ] |
|------------|-------------|--------|--------|-----------|-------------------------|
| 0-30       | 730         | 0.43   | 0.41   | 0.16      | 5.3                     |
| 30-60      | 280         | 0.33   | 0.48   | 0.14      | 4.6                     |
| 60-90      | 69          | 0.24   | 0.30   | 0.10      | 4.5                     |
| 90-130     | 55          | 0.20   | 0.23   | 0.12      | 4.6                     |
| 130-180    | 42          | 0.16   | 0.19   | 0.11      | 4.3                     |

Tab.1: Konzentrationen ausgewählter Stoffe im Boden (Königswasseraufschluß).

Der P- Gehalt im Boden weist auf eine deutliche Beeinflussung infolge Düngung hin. Die Anreicherung ist jedoch auf den Oberboden beschränkt, da die Konzentration des an die Bodenmatrix gebundenen Phosphors rasch mit zunehmender Tiefe sinkt. Dies korreliert sehr gut mit den ebenfalls abfallenden Gehalten an Eisen und Aluminium, den wichtigsten Sorptionspartnern von P im sauren pH- Bereich.

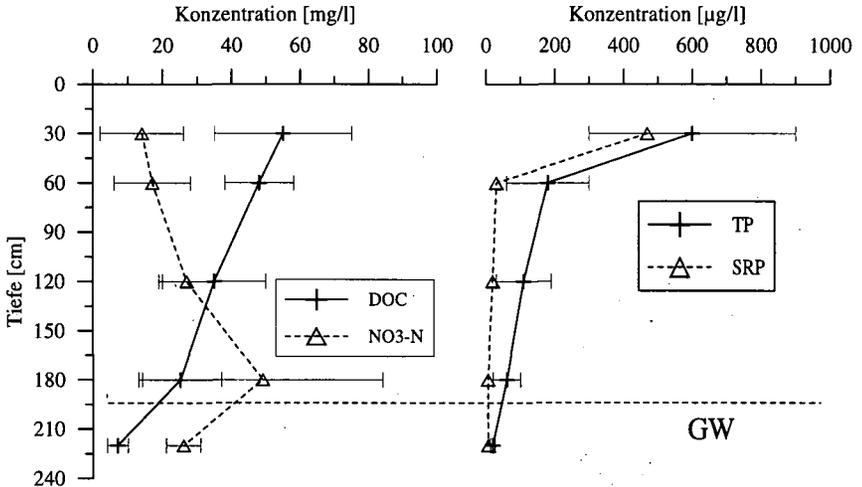
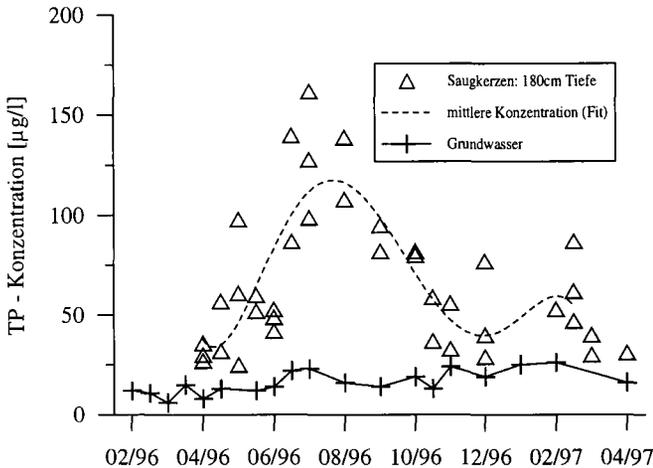


Abb. 1: Mittlere Bodenwasser- und Grundwasserkonzentrationen bezüglich der Parameter DOC, NO<sub>3</sub>- N, sowie TP (total phosphorus) und SRP (soluble reactive phosphorus).

Im Bodenwasser findet man im zeitlichen Mittel hohe DOC- und Nitrat- Konzentrationen vor (Abb. 1). Während jedoch der DOC- Gehalt der Bodenlösung mit zunehmender Tiefe sinkt, steigt die Nitrat- Konzentration an. Bezüglich dieser beiden Parameter erfolgt mit dem Eintritt in das Grundwasser eine signifikante Verdünnung. Die TP- Konzentration (total phosphorus) fällt von etwa 600  $\mu\text{g/l}$  im Oberboden bis auf ca. 20  $\mu\text{g/l}$  im Grundwasser kontinuierlich ab. Auffällig sind hierbei insbesondere die großen Differenzen zwischen TP und SRP (soluble reactive phosphorus), die auf einen hohen und mit wachsender Tiefe zunehmenden relativen Anteil organischer P- Bindungsformen in der Lösung hinweisen. Die DOC- gebundene P- Verlagerung ist für diesen Standort offensichtlich von großer Bedeutung.

Die im Kapillarsaum (180 cm) installierten Saugkerzen dienen dazu, den Stoffaustrag in das Grundwasser zu quantifizieren. Während in den Sommermonaten die Phosphorkonzentration im Kapillarsaum bis auf Werte über 100  $\mu\text{g/l}$  ansteigt, verursacht der Grundwasseranstieg im Winterhalbjahr deren Absinken (Abb. 2). Im zeitlichen Mittel des Winterhalbjahres beträgt die TP- Konzentration im Kapillarsaum etwa 50  $\mu\text{g/l}$ . Bei einer Grundwassererneubildung von 150 mm werden damit ca. **75 g/(ha\*a)** Phosphor ausgetragen und hiervon der überwiegende Anteil in organischen Bindungsformen.

Ursache für die relativ geringe Mobilität von Phosphor sind höchstwahrscheinlich die niedrigen pH- Werte des Bodens. So konnten durch einen Bewässerungsversuch mit schwach basischem Wasser Konzentrationsanstiege in den oberen beiden Meßtiefen um den Faktor 2-3 festgestellt werden, obwohl in dem beaufschlagten Leitungswasser kein P nachweisbar war.



**Abb. 2:** Zeitlicher Verlauf der TP- Konzentrationen im Kapillarsaum und im anschließenden Grundwasserleiter.

Entlang der Grundwasserpassage ausgehend von der weitgehend unbelasteten Meßstelle (Pegel 1) steigen die Nitrat- und DOC-Konzentrationen deutlich an, verbunden mit der Abnahme des pH-Wertes (Tab. 2). Jedoch sinken die P-Konzentrationen trotz der Einträge aus dem Boden. Offensichtlich werden die chemischen Verhältnisse im Grundwasser durch ein Lösungs- und Fällungsgleichgewicht bestimmt, so daß zusätzlich eingetragenes Phosphat festgelegt wird.

| Pegel | pH  | TP<br>[µg/l] | NO <sub>3</sub> -N<br>[mg/l] | DOC<br>[mg/l] | Ca<br>[mg/l] | K<br>[mg/l] | Al<br>[mg/l] |
|-------|-----|--------------|------------------------------|---------------|--------------|-------------|--------------|
| 1     | 7.1 | 50           | 0.6                          | 1.8           | 105          | 1.5         | 0.003        |
| 2     | 4.8 | 18           | 20                           | 4             | 40           | 20.5        | 1.1          |
| 3     | 4.4 | 21           | 26                           | 17            | 50           | 21.0        | 1.7          |

**Tab. 2:** Mittelwerte ausgewählter Grundwasserbeschaffenheitsparameter. Die Pegel sind beginnend vom Ackerrand (Pegel 1- unbelastet) jeweils ca. 35 m in Grundwasserfließrichtung voneinander entfernt.

Rechnungen mit dem geochemischen Modell „PHREEQE“ stützen diese These. Die Ionenkonzentrationen von Al, Si und P der Pegel 2 und 3 lassen sich gut mit einem Gleichgewichtssystem zu den mineralischen Phasen: Kaolinit, Siliziumoxid (amorph) und Variskit erklären, während das Grundwasser am Pegel 1 möglicherweise durch ein Gleichgewicht zu Kalzit und Hydroxylapatit bestimmt ist.

#### Danksagung

Für die vielfältige Unterstützung im Institut, insbesondere durch die Arbeitsgruppe von Frau Dr. Pöthig, möchten wir uns herzlich bedanken. Die Untersuchungen werden im Rahmen des Projekts: „Experimentelle Untersuchungen und Modellrechnungen zur Tiefenverlagerung von Phosphat in der ungesättigten Zone landwirtschaftlich genutzter Böden eines Teileinzugsgebiets der Unteren Spree“ von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert.

#### Literatur:

- Gerritse, R. G. 1989. Simulation of phosphate leaching in sandy soils. *Aus. J. Soil Res.* **27**, 55-66.
- Lademann, H., R. Pöthig 1994. Untersuchungen zur Phosphorbelastung, Phosphorverlagerung und Phosphorsorptionsfähigkeit drainierter Agrarflächen als Beitrag zum Gewässerschutz. *Vom Wasser* **82**, 323-334.
- Mansell, R. S., S. A. Bloom, B. Buroga 1991. Phosphorous transport with water flow in acid, sandy soils. p. 254-314. In: Bear, J., M. J. Corapcioglu (eds.). *Transport processes in porous media*. Washington.
- Robertson, W. D. 1995. Development of steady-state phosphate concentrations in septic system plumes. *J. Contam. Hydrol.* **19**, 289-305.
- Van der Zee, S. E. A. T. M., F. Leus, M. Louer 1989. Prediction of phosphate transport in small columns with an approximate sorption kinetics model. *Water-Resour. Res.* **25**, 1353-1365.

## Uncertainty and Uniqueness in the Identification of Reaction Parameters by Column Outflow Experiments: The Deficiency of the Standard Experimental Design

von

TOTSCHKE, K.U.

### Introduction

The spatial distribution of a solute is controlled by its persistency against biological degradation - and its mobility in the porous media. Solute Mobility is measured relative to the breakthrough of the mobile phase - indicated by a non-reactive tracer - resulting in point- or cross-sectional concentration-time profiles, the so called break-through curve (BTC). The BTC is then analyzed graphically or numerically by e.g. inverse modeling techniques based on fixed-parametrization type curve fitting procedures (e.g. Parker and Van Genuchten, 1984). The information to be used for the analysis and interpretation is carried by the shape of the breakthrough curve: Any deviations from the inert tracer BTC in symmetry and curvature are the consequence of both specific interactions of the solute with the bulk solid phase or a different transport regime. In theory, graphical or numerical analysis of these deviations should therefore result in the identification of the governing processes and properties. The most frequently used column outflow experiment, which in the following will be called the standard design, is characterized by the following conditions: (i) Saturated, steady state water flow regime, (ii) advection dominated transport regime, (iii) continuous-feed or pulse-type inflow boundary conditions, and integrated flux-concentration type detection of the solute at the column outlet. Employing the standard design, the graph of the resulting breakthrough curve is smooth, sigmoidal- or Gauss-shaped: The „usable“ information for the analysis and interpretation of the underlying transport and interaction process is given by a possible retardation of the solute relative to the fluid, and possible changes of curvature and symmetry of the BTC. However, the majority of the transport processes are influenced by non-linearity, non-equilibrium, mobile sorbents and solution composition effects (Brusseu and Rao, 1989; Weigand and Totsche, 1997, Totsche et al, 1997). That means, the resulting BTC is influenced by a choir of different processes and properties which superimpose each other and thereby might compensate, cover or amplify their single effect on the BTC (Totsche, 1995). The scope of the present paper is to analyze the standard experimental design with respect to its suitability for the understanding of transport processes (diagnostic investigations). As process studies based on column outflow experiments most frequently employ fixed-parametrization inverse modeling procedures, the dependency of observed solute breakthrough, experimental condition, data evaluation and interpretation method will be investigated.

### Methods

*Simulation results:* All simulation results were obtained numerically with the computer algorithm CARRY, Version 5.0. This model has been developed for the simulation of reactive solute transport with sorption to reactive mobile and immobile sorbents. (Knabner et al. 1996, Totsche et al. 1996; Totsche, 1995).

*Nonlinear Output-Least-Squares fitting results (NOLS):* Fixed parametrization NOLS identification was performed using CXT4 (Parker and van Genuchten, 1984). Free parametrization type OLS

identification was performed using a code developed at the Department of Applied Mathematics, Erlangen, Germany (Iglar et al. 1998.)

*Experimental results:* Column breakthrough experiments with DOM were conducted using a computer controlled soil column system as described by Totsche et al. 1997. Details of the experimental conditions and the experimental outcomes can be found in Weigand and Totsche, 1997.

## Results and Discussion

### *Breakthrough of DOM through goethite coated sand: Fixed parametrization versus free parametrization curve fitting procedures*

The procedure is exemplified using dissolved organic matter (DOM) transport experiments as described by Weigand and Totsche (1997). As porous media a goethite coated quartz-sand was used. The authors performed miscible displacement experiments composed of a DOM adsorption step, followed by desorption and a second adsorption. The experiment was then repeated at the same water content at a lower flow velocity to investigate possible rate restrictions. DOM retardation was observed for both sorption steps and both flow velocities. DOM retention was highest at the low flow velocity. This indicates that the mobility is influenced by (i) rate limited sorption, (ii) sorbent reactivity (amount of specific sorption sites) and (iii) a sorption hysteresis due to partially irreversible sorption. Compared to the classical design, the presented experimental design resulted in an increase of available information. The findings for the free and the fixed parametrization curve fitting procedures will be demonstrated using the first adsorption step.

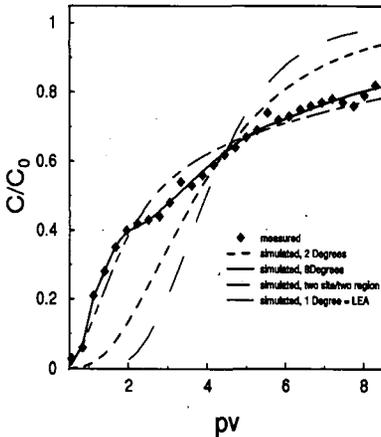


Fig. 1: Comparison of free and fixed parametrizations results. The LEA is equivalent with the free parametrization with 1 degree.

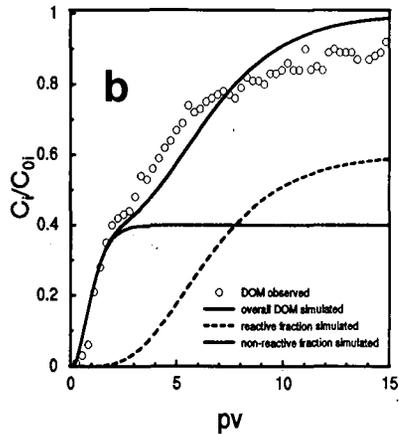


Fig. 2: Measured and independently simulated DOM-BTCs for the lower flow velocity. The formation of a shoulder by BTC superimposition is sensitive to pore water velocity

### *Results of inverse modeling: Fixed parametrization*

To investigate the breakthrough behavior, the BTC were subject to a fixed-parametrization curve fitting. This algorithm is obtained by coupling a transport model with an explicitly given interaction model. The modified transport model is then used within NOLS, by which a certain number of coefficients is subject to identification. Best fit was observed for a two-site assumption for DOM

transport in the goethite coated sand at the lower flow velocity. A closer look to the DOM breakthrough curve reveals a shoulder at 2 pvs and 40 % of the DOM inflow level. Overall breakthrough of DOM follows a sigmoidal shaped BTC for the first 2 pvs, with convex shape in the beginning which changes curvature to concave shape. The two-site model fitted BTC for the DOM breakthrough intersects the measured BTC at 0.8 pvs, 1.9 pvs and 4.7 pvs (Figure 1): The fitted curve underestimates the beginning of the breakthrough, overestimates the steep part of the breakthrough and once again underestimates the tailing part of the BTC. This might be an academic discussion, as the deviations between measured and fitted BTC could be the consequence of measurement errors. Moreover, the high values of the coefficient of determination ( $r^2=0.96$  quartz sand,  $r^2=0.94$  goethite) corroborate the assumption, that the breakthrough phenomena is described satisfyingly. However, the shoulder in the measured DOM BTC in the goethite sand, which is not observed for the higher flow velocity, is significant and reproducible. This seems to be indicative for an unknown specific feature of the DOM breakthrough behavior in the goethite sand. The explicit coupling with the interaction model introduces a priori information on shape and curvature and forces the NOLS to yield the respective isotherm. The fixed parametrization type inverse modeling procedure results in plausible and acceptable parameter values, which, however, in this special case lead to a misinterpretation of the observed DOM BT phenomena.

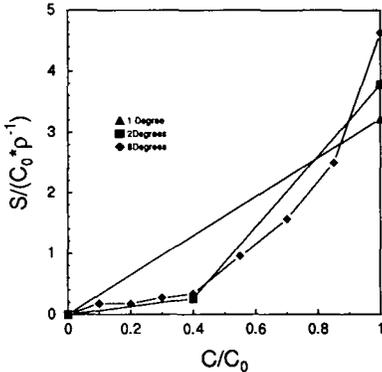


Fig 3: DOM sorption Isotherm as found by the free parametrization approach

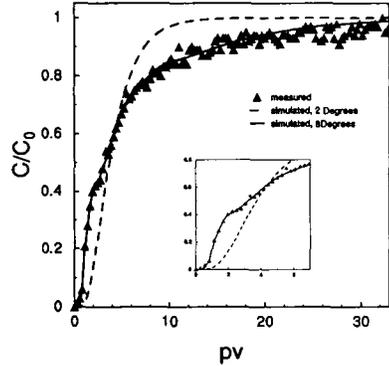


Fig. 4: The corresponding simulated breakthrough curve

*Results of inverse modeling: Free parametrization*

Alternatively a free parametrization curve fitting procedure was applied. The principle idea of this technique is to identify the underlying sorption characteristic rather than the parameters of an explicitly given sorption isotherm. We thereby abandon the usage of a-priori shape information. The free-parametrization fitting procedure yields as best fit result a highly nonlinear sorption characteristic for DOM BTC within the goethite sand (Figure 3). This characteristic is already seen for 2 degrees of freedom and does not principally change for higher degrees of freedom (3 through 8). This nonlinear isotherm is characterized by a very low affinity of DOM until 40 % of the inflow level is reached. After that, the isotherm raises strongly. DOM sorption isotherms of this type have not been reported up to now. However, if one assumes the breakthrough to be the consequence of the superposition of the BTC of two subcomponents, a breakthrough like the one observed is justified. One fraction is the low affinity fraction and explains the rapid, sigmoidal shape initial part of the breakthrough curve, while the other is the high affinity fraction, whose sorption might be kinetically controlled. According to that, an overall breakthrough curve should exhibit a very low affinity part for one fraction and a high affinity part for the remaining fraction, just as it is to be seen in figure 4. A comparison of the free and the fixed parametrization type

curve fitting procedures yields best fit for the breakthrough curve obtained by the free parametrization approach (Figure 1), indicating, that neither LEA nor two/site two region approach can be used as the adequate interpretation of the observed DOM breakthrough phenomena. To justify the suspect of DOM breakthrough being the result of the superposition of two subcomponents of DOM, a forward simulation of DOM breakthrough was performed (Figure 4). The superposition of simulated breakthrough curves for the mobile and the immobile fractions are in good qualitative agreement with the measured DOM breakthrough curve.

## Conclusion

It was shown that the standard design is not a useful tool for the understanding and diagnosis of processes and properties of reactive solute transport in column outflow experiments. BTC are generally influenced by a choir of different processes and properties which superimpose each other and thereby compensate, cover or amplify their single effect on the BTC. Without additional information on solid phase reactivity, flow and transport regime, the evaluation and interpretations of column outflow data leads to non-unique results. For diagnostic studies, specific experimental designs have to be developed which will allow process identification and the discrimination between competing processes. In the diagnostic case, free parametrization curve fitting procedures are superior to fixed parametrization procedures as they do not introduce any a priori information on shape and curvature of the underlying interaction process.

## Reference

- K. U. TOTSCHKE (1995): INVERSE PARAMETERBESTUIMMUNG BEI DER ADVEKTIONS-DISPERSIONS GLEICHUNG: IST EINDEUTIGKEIT GEWÄHRLEISTET ? MITT. DEUTSCH. BODENK. GESELL., 76(1):177-180
- K. U. TOTSCHKE, P. KNABNER AND I. KÖGEL-KNABNER (1996) THE MODELING OF REACTIVE SOLUTE TRANSPORT WITH SORPTION TO MOBILE AND IMMOBILE SORBENTS - PART II: MODEL DISCUSSION AND NUMERICAL SIMULATION. WATER RESOUR. RES. 32(6), 1623-1634.
- P. KNABNER K. U. TOTSCHKE AND I. KÖGEL-KNABNER (1996) THE MODELING OF REACTIVE SOLUTE TRANSPORT WITH SORPTION TO MOBILE AND IMMOBILE SORBENTS - PART I: EXPERIMENTAL EVIDENCE AND MODEL DEVELOPMENT. WATER RESOUR. RES. 32 (6), 1611-1622.
- K. U. TOTSCHKE J. DANZER, AND I. KÖGEL-KNABNER (1997) DOM-ENHANCED RETENTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SOIL MISCIBLE DISPLACEMENT EXPERIMENTS. J. ENVIRON. QUAL. 26(4), 1090-1100.
- B. IGLER, K. U. TOTSCHKE, AND P. KNABNER (1997) IDENTIFICATION OF NONLINEAR SORPTION CHARACTERISTICS BY SOIL COLUMN BREAKTHROUGH EXPERIMENTS. WATER RESOUR. RES., SUBMITTED.
- H. WEIGAND AND K. U. TOTSCHKE (1997) FLOW REGIME AND SOLID PHASE REACTIVITY EFFECTS ON DISSOLVED ORGANIC MATTER (DOM) TRANSPORT IN UNSATURATED SOIL COLUMNS. SOIL SCI. SOC. AM. J., SUBMITTED FOR PUBLICATION.
- PARKER J. C., AND VAN GENUCHTEN M. T. (1984) DETERMINISTIC TRANSPORT PARAMETERS FROM LABORATORY AND FIELD TRACER EXPERIMENTS. VIRGINIA AGRICULTURAL EXPERIMENTAL STATION, BULLETIN 84-3.
- BRUSSEAU M. L., AND RAO P. S. C. (1989) SORPTION NONIDEALITY DURING ORGANIC CONTAMINANT TRANSPORT IN POROUS MEDIA. CRITICAL REV. ENVIRON. CONTR. 19(1), 33-99.

## Soil Chemistry and Ecosystem Productivity

von

VASU,A.

The increasing social-economic requirements for biomass production lead often to ecological disbalance between the vegetation needs and the biotop supply, with consequences concerning the ecosystem productivity lowering.

In view of the fact that, in ecological approach, the actual, effective ecosystem productivity (Filip 1976, Vasu, Filip 1989) results from the interaction of the main ecological regimes, energetic, hydric and nutritive regime, first of all, the soil subsystem achieve the systemic unity of the biocenosis with the other biotop subsystems, by the multitude of functional connections, as nutritional medium. In the soil the focus of the main connections is the soil solution, considered as the ecological factor which achieve the systemic unity of the phytocenosis with the biotop.

The specific ions activities of the soil solution, directly, easy available to the plant roots, in dynamic equilibrium with the exchangeable adsorbed ions, potentially available to the plant, constitute the mobile systemic structure of the soil, which acts as ecological factors in the ecosystem functions and determine straightway the actual (effective) ecosystem productivity.

The mobile systemic structure of the soil is in dynamic equilibrium too with the constitutive elements of the mineral, organic, organo-mineral and organo-metallic compounds of the basic systemic structure of the soil and the other biotop subsystems and processes which influence the nutrients availability, respectively act as ecological determinants in the ecosystem functions and induce indirect influences on the ecosystem productivity.

Both may act favorable on the productivity, or may act as limiting factors in the vegetation development and health, with consequences in productivity lowering, especially the actual productivity. If the limiting factors act longer and deeper in the soil systemic structure even the potential productivity may be lowered and sometimes irreversible, when the basic systemic structure is transformed, as through hydrolysis, weathering, mezoclimate changes, long time vegetation changes etc.

The ionic equilibrium is biochemical and geochemical influenced by the chemical composition of the vegetation and by the mineralogical composition of the parent material.

The terrestrial ecosystems are dynamic systems where the aqueous solution is the nutrient conveyer and therefore the pH, Eh, temperature, moisture and potential ionisable in soil solution, adsorbed ions (evaluated through SB, Te) are considered as thermodynamic stability conditions parameters of the soil system equilibrium and as moving conditions of the nutrients in the rock-soil-plant-animal systems (Vasu 1988, 1989).

The actual productivity is on this way estimate in the research moment by the simultaneous study of the equilibrium composition of the different nutrients forms in the biogeochemical cycles in the ecosystem.

Some concrete results will be presented concerning ecosystems with different productivity levels as consequence of different chemical structural and functional behavior of the soil.

### OBJECTIVE

In the general context of providing the sustainable land use, the paper emphasize the importance of knowledge of the soil chemical equilibria, geo and biochemical influenced and involved in the determination of the actual (effective), as well as the potential ecosystem productivity.

## RESEARCH METHODOLOGY

The researches were carried out in ecosystemic approach (Chirita 1974, Vasu 1972, 1984, 1985, 1994), considering the soil system as main subsystem and production mean of the terrestrial ecosystems in the biomass production (Vasu 1988). The soil system - as edaphotop - is the subsystem which achieves the systemic unity of the life (including the man) with the environment, by the multitude of functional connections (especially trophic) with the other subsystems of the biotop and with the biocenosis and mans, and that in the soil the focus of the main connections is the soil solution, which achieves direct the nutritional processes.

Was used systemic interdisciplinary ecosystemic integrated methodology (Vasu 1972, 1984, 1985, 1994a, 1996, Vasu in Pauca et al. 1989, Vasu in Seceleanu et al. 1995) in which each discipline works simultaneous with its own specific methods, adapted to the ecosystemic purposes, at an appropriate careful level, assuring the interrelated interpretation of the multidisciplinary data (field soil research, geology, geomorphology, ecoclimatology, hydrography, geobotanic, micromorphology, *soil chemistry*, *biogeochemistry*, *mineralogy*, *ecophysiology*, microbiology, soil physics etc). Based on the ecosystemic theoretical approach, the researches consist in three main phases: simultaneous field investigation and litter, sod, soil, parent material and plants sampling, laboratory researches and interdisciplinary corroborated interpretation.

The soil chemical laboratory investigations include the analysis of: the basic systemic structure (mineral, organic, organo-metallic, organo-mineral compounds) and thermodynamic stability conditions for defining the soil pedogenetic evolution stage; the ionic equilibrium state in the research moment, characterized by the active ions in the soil aqueous solution in equilibrium with the potential active (mobile) adsorbed ions on the colloidal surfaces of the clay - humus complexes, in equilibrium with the compounds of the basic systemic structure and with the vegetal material and litter or sod composition for defining the nutrients supply of the soil, as edaphotop; the ionic equilibrium state and casual specific compounds of disturbance processes by using the soil - edaphotop as production means by mans (like acid or alkaline hydrolysis products weathering products, acidification indexes, amorphisation products, pollutants etc.).

## RESEARCH RESULTS

Some examples will be presented concerning the effect of soil chemistry changes (at the thermodynamic stability conditions, mobile and basic systemic structure level) by human impact on the terrestrial ecosystem productivity.

### 1. Effect of Quercus forest cutting on the remaining forest, with productivity lowering

**Copsa Mare, Romania** (Vasu, Filip 1990, unpublished):

Oak ecosystems, Ea with high productivity and Eb with premature drying phenomena and low productivity, in the vicinity of a meadow surface where the oak forest was cut down (with a 1-2% slope in the direction of Eb). Both ecosystems with luvic brown soils, on silty deposits.

The hydric regime changes (active humidity index in vernal  $> 145 - 65$  in Eb, as compared with  $80 - 30$  in Ea and in autumnal  $50 - 25 - 70$  in Eb and  $25 - 0 - 30$  in Ea) induce a moderate acid hydrolysis (pH/Eh in the sequence Oh-Ao-Bt  $5.58/376 - 5.02/506 - 4.93/544mV$  in Eb and  $5.61/446 - 6.58/486 - 5.38/526mV$  in Ea), with increasing of  $SiO_2$  and toxic Al in the soil solution of Eb. Thus, hydrolysed  $SiO_2$  is  $40 - 730ppm$  in soil and is accumulated in leaves  $280000ppm$  in Eb, as compared with  $15 - 50ppm$  in soil, respectively  $13000ppm$  in leaves in Ea. For aqua ionisated Al in the same sequence the values are  $20 - 130 - 1000ppm$  in Eb, respectively  $35 - 5 - 800ppm$  in Ea. In Eb the mobile Ca has values till  $7000ppm$  and is aqua ionisated  $10 - 40ppm$ , but is accumulated  $6800ppm$  in the leaves (with premature aging through high calcification), as compared with about  $2000ppm$  mobile Ca, ionisated  $18 - 20ppm$  and accumulated  $800ppm$  in the leaves in Ea. The disturbance of nutrients ratio has as consequence the productivity lowering.

### 2. Effect of acid rains in acid soils of ecosystems with long term extrazonal cultivated spruce

**Solling experimental site, Germany** (Vasu, Deutschmann 1992, unpublished):

The high potential active  $H^+$  movement till the parent material induces intensive weathering, associated with the shutting of Ca and Mg in the coniferous (especially spruce) needles and litter and determines the high acidification of the soil, with consequences in the soil sodosolification to Brown Podsol level and evident productivity lowering.

Thus, the potential active  $H^+$  has values  $5.2ppm$  in Ahe1 and  $1.27 - 1.80ppm$  in B and even in the deep parent material strata (at  $360cm$ )  $0.55ppm$  (normal till  $0.2ppm$  without acidification effect and with high acidification effect from  $> 0.5ppm$  - Vasu 1997) and induces high weathering with high Al liberation (Al aqua ionisated  $20ppm$  in Ahe horizons and  $6 - 2ppm$  in parent material) and high effective total exchange capacity ( $70 - 80me/100g$  soil), prevalent with exchangeable Al saturated  $> 95\%$ . In this acidificant condition the pH values are lowered till  $2.7$  in Ahe,  $3.0 - 3.4$  in B and  $3.7 - 4.5$  in the parent material.

The high acidification induce acid hydrolysis in Ahe and in the parent material ( $SiO_2$  hydrolysed  $285 - 220ppm$ ) and weathering processes with Fe and Al movement (amorphous active fulvic Fe  $1480ppm$  in Ahe2 and  $3110ppm$  in Bhvs and amorphous active fulvic Al  $6040ppm$  in Ahe2 and  $8060ppm$  in Bhvs) and development of sodosolification till Brown Podsol level (Vasu 1969), with lowering the ecosystem productivity to low productivity.

### 3. Effect of vegetation changes (from Quercus ilex to Quercus suber, with out forest hygienization) on ecosystem productivity and stability, with increasing the desertification risk

**Mas Bassets - Les Gavares, Gerona, Spain** (Vasu in Seceleanu et al. 1995, unpublished, EU Project PECO 910043):

With high biodiversity (about 12 concurrent acidificand species, Na, Fe and Al tolerant), which induces acidification in the contrasting ecoclimatic conditions (in transition subtropical mezoclimate with Mediterranean influence), in the soil Lithic Cambic Arenosol on leucogranites) occurs high weathering processes, randed evident by the high content of organo-mineral  $\text{SiO}_2$ , considered in the last personal researches as quantitative criterion for the desertification risk. The soil solution has an increased content of potential active  $\text{H}^+$ , of Fe and Al, disturbing the nutrients ratio in the soil solution and lowering the productivity.

Organo-mineral  $\text{SiO}_2$  reach 10000ppm in Au horizon and 73800ppm in R(B) horizon (normal values <1000ppm - Vasu 1997), the potential active  $\text{H}^+$  values are 0.9ppm in presence of 8ppm Ca in Au and 0.5ppm in R(B) in presence of 13ppm Ca, the aqua ionisated Fe is 23-21ppm and Al 61-59ppm in the same horizons. Thus, the nutritive soil solution is highly dominated by Al, Fe,  $\text{SiO}_2$ , Na. For example in Au and in Bv horizons (the frequent rooting depth 0-25cm in this ecosystem) the nutritive aqueous soil solution is characterized by following values  $\text{N-NO}_3$  2.7-2.0ppm, P 0.5-2.0ppm, K 15-13ppm, Ca 8-13ppm, Mg 7-3ppm,  $\text{SiO}_2$  76-127ppm, Al 61-41ppm, Fe 23-20ppm, Na 18-9ppm, Mn 0.6-1.0ppm. The main producer of the ecosystem (*Quercus suber*) can not tolerates the composition of the nutritive soil solution and his productivity is extremely low and continually lowered by the luxuriant, well developed competitive species Na, Fe, Al tolerant, like *Erica arborea*, *Cystus monspeliensis*, *Cystus salviefolius*, *Nardus stricta* etc.

#### 4. Effect of high fertilization with $\text{NO}_3$ of meadows on increasing of the productivity, but with harmful quality Jucu - Cluj, Romania (selected data Vasu, 1989a):

Ecosystem E1 at 360m altitude, slope  $7 \cdot 10^0$  N, Ta  $7.5^0$  C, Pa 600 mm, Soil: Eutric Regosol, on marls; Vegetation: *Festuca rupicola*, *Stipa stenophylla*, *Dentaria* prov.; Fertilization: N-60 Kg/ha (every year), P-50 Kg/ha (once at 2 years); moderate productivity, normal hay and calf blood composition.

Ecosystem E2 in the same general conditions, but with Pseudorendzinc Leptisol, on marls and as vegetation *Festuca pratensis*, *Calamagrostis pseudofragmites*; Fertilization: N-250 Kg/ha (every year), P-50 Kg/ha (once at 2 years); high productivity, but with harmful quality of the hay, with consequences on the calf blood composition disturbances: dangerous higher methemoglobin content (21-32% as compared with 4.4% in E1), diminishing of Fe content (4.7 as compared with 6.3 mg/l) and protein content (2.5 as compared with 4.9 g/100ml blood) with grave health disturbances, higher N,K,Mg and especially Ca and P, with consequences in the bones tearing.

The high fertilization with  $\text{NO}_3$  induce disturbances in the ionic equilibria in the soil solution, with consequences in the ionic ratio in the soil solution, as well as in the ionic ratio moved in plants, with consequences in the blood composition and on the calf health. Thus, by high  $\text{NO}_3$  fertilization occurs acidification (changes in the thermodynamic stability and translocation conditions) in the frequent rooting depth (At 0-3 cm, Am 3-18cm, AC 18-30cm) pH: 5.5-6.2-6.6 and Eh 420-414-376mV, as compared with 6.1-7.8-8.3 and 382-358-350mV in E1. As consequence the ionization level and the ions moving are changed. The values for the main nutrients in soil solution (in the same horizon succession) / in hay (total content) / in calf blood (total content) are in E2 as compared with E1 (in ppm): *Ni* (E2) 7240-3390-4190 / 27800 / 1260, (E1) 6580-3410-1960 / 20570 / 980;  $\text{NO}_3$  (E2) 2-0.7-1.3 / -/-/, (E1) 3-2-1/-/-;  $\text{NH}_4$  (E2) 27-24-22/-/-/, (E1) 24-19-19/-/-; *P* (E2) 4-3-3/ 19820 / 16.1, (E1) 6-2-5/ 18050 / 10.7; *K* (E2) 5-4-5/ 3200 / 39, (E1) 9-3-3/ 4200 / 27; *Ca* (E2) 43-45-18/ 3000 / 15, (E1) 75-73-65/ 2200/ 9.5; *Mg* (E2) 6-6-5/ 1800 / 20, (E1) 3-7-6/ 1500 / 18; *Na* (E2) 3-4-3/ 300 / 161, (E1) 15-3-1/ 200 / 159; *Fe* (E2) 2.6-2.3-8.5/ 174 / 4.7, (E1) 3.3-2.8-2.3/ 678 6.3.

### CONCLUSIONS

- The soil chemistry is essential involved in the terrestrial ecosystems productivity achievement;
- The hydro-energetic ecological regimes induce high influences on the chemical ionic equilibrium status, directly, as well as indirectly influencing the pH and Eh level, which influence the ionization in the soil solution;
- The human impact acting ignoring the ionic equilibrium in the substances turn-over, determines the main disturbances in the ecosystems equilibria with productivity lowering;
- The soil chemistry disturbances, inducing productivity lowering has 5 levels:
  - a. Incipient functional disturbances, affecting only for short time the thermodynamic stability conditions, with reversible effects, with out significant productivity lowering; The management with small investments, is able to straighten out the ecosystemic equilibria and productivity;
  - b. Persistent functional disturbances, for long time affecting the thermodynamic stability conditions in soil, as well as the moving conditions in plants, influencing the ionic equilibrium in the soil mobile structure and in the nutrients biogeochemical cycles, with reversible effects, but with productivity lowering; The management is able with some investments to straighten out the ecosystemic equilibria and productivity;
  - c. Persistent functional and structural disturbances, affecting even the basic systemic structure, with small irreversible effects (hydrolyzes, humification direction changes in the soil), with important productivity lowering; The management can only with important investments, only to restore an appropriate ecosystem to the initial;
  - d. Persistent functional and structural disturbances, with important changes in the basic systemic structure of the soil (weathering processes of grob and clay minerals), with high productivity lowering; The management with high investments build a new ecosystem type;

e. If the perturbation factor activity persists in time, acting over the sustainability capacity of the soil, the management is ineffectiveness; Is necessary to act on the causes till the acting level at which the soil and the organisms are able to tolerate the activity of the perturbation factor.

#### REFERENCES

1. Chirita C.D., 1974, Ecopedologie cu baze de pedologie generala, edit. Ceres, Bucuresti, 590p;
2. Filip F., 1976, Despre productivitatea primara a ecosistemelor terestre. Travaux de station "Stejarul", Ecologie Terrestre et Genetique, 217-222;
3. Pauca-Comanescu M., Almasan H., Arion C., Bindiu C., Caracas V., Donita N., Falca M., Honciuc V., Oromolu-Vasilii L., Popescu A., Sanda V., Tacina A., Vasu A., 1989, Fagetele din Romania - Cercetari ecologice, Edit Acad. R.S.R., Bucuresti, 262p.
4. Seceleanu I., Vasu A., Filip F., Matei M., Matei S., Craciun C., Popescu I., Carcea I., Stefanescu D., Chivulete S., 1995, Dessertification risk assesemnt and land use planing in Mediterranean coastal area, EU Project 910043;
5. Vasu A., 1972, Principalii constitienti din soluri acide forestiere. Metode de separare si dozare. Referat doctorat, arhiva Fac. de Chimie, Universitatea Bucuresti, 213 p.;
6. Vasu A., 1984, Extractia selectiva a unor elemente din soluri cu agenti de complexare. Teza de doctorat, arhiva Fac. de Chimie, Universitatea Politehnica, Bucuresti, 150p.;
7. Vasu A., 1985, Cercetarea analitica a solului ca component al ecosistemului. Vol. jubiliar 100 de ani de invatamant silvic, Universitatea Brasov 1983, p75-80;
8. Vasu A., 1988, Sistemul sol-edafotp-mijloc de productie. Analele ICPA, Vol. XLIX, p127-144, Bucuresti;
9. Vasu A., 1989, Componenti in echilibru in circuite biogeochimice ale ecosistemelor terestre. Analele ICPA, Vol. L, p 175-198, Bucuresti;
10. Vasu A., 1989a, Componenti in echilibru dinamic in circuitul sol-planta-animat, Edit. Acad. RSR, St. cerc. biol., Seria biol.veget., t. 41, nr.1, p33-40, Bucuresti;
11. Vasu A., 1994, The soil chemistry, ecosystemically integrated into the environmental research. Proceeding 15th World Congress of Soil Science, Acapulco, Mexico, p56-57;
12. Vasu A., 1994a, Fundamentarea ecosistemica a reconstructiei ecologice a ecosistemelor terestre.' Edit. Acad. Romane, Memoriile Academiei Romane;
13. Vasu A., Filip F., 1989, Contributii la cunoasterea regimului de substante nutritive al ecosistemelor terestre. Publ. SNRSS Pitesti 1988.

## Räumliche Variabilität der PAK-Belastung und der Sorptionsmatrix an einem kontaminierten Standort

von

WEIGAND, H.; TOTSCHKE, K. U.; HUWE, B.; KÖGEL-KNABNER, I.

### Einleitung

Die Mobilität polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe an hochbelasteten Standorten (Gaswerke, Kokereien, Trümmerschuttflächen) stellt eine ernste Gefahr für die Grundwasserqualität dar. Kennzeichnend für diese Standorte ist infolge starker äußerer Störungen die räumliche Variabilität von PAK-Quellen und Sorbenten (Smettan & Mekiffer, 1996). Dies führt zu lokalen Unterschieden im Zusammenspiel von Mobilisierung und Sorption. Die Abschätzung der PAK-Verlagerung muß die Bandbreite möglicher Profile berücksichtigen. Dies ist durch Einsatz stochastischer Verfahren möglich. Basierend auf der Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Profilaufbaus, kann eine Gewichtung lokaler PAK-Austräge hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Fläche vorgenommen werden.

### Ziele

- Kennzeichnung von PAK-Belastungen und Böden auf dem Gelände eines ehemaligen Gaswerks.
- Anwendung Markov'scher Ketten zur Abbildung der räumlichen Variabilität.
- Beurteilung der Konsequenzen räumlichen Variabilität für den PAK-Austrag.

**Standort:** Das Testfeld Süd ist ein ehemaliger Gaswerksstandort. Seit Ende des vorigen Jahrhunderts erfolgte die Produktion von Stadtgas, zunächst durch Steinkohleentgasung, später auf Basis von Schweröl. 1969 wurde die Produktion stillgelegt. Das Gelände ist geprägt durch eine 2 - 4 m mächtige künstliche Auffüllung aus umgelagertem Auelehm und Gipskeuper sowie wechselnden Anteilen technogener Komponenten.

**Datenerhebung:** Auf Grundlage eines flächenrepräsentativen Beprobungsplans wurden Rammkernsondierungen durchgeführt. Die PAK-Gehalte der Festphase wurden nach Hartmann (1995) bestimmt. Die Charakterisierung der Sorptionsmatrix erfolgte anhand chemischer und physikalischer Kennwerte. Technogene Komponenten wurden nach Meuser (1996) angesprochen. Ausgehend von diesen Daten erfolgte eine Zuordnung der Proben zu 6 unterschiedlichen Materialklassen.

**Grundlagen Markov'scher Prozesse:** Die Anwendung Markov'scher Prozesse auf raumbezogenen Daten erfolgt z. B. bei der Analyse von Faziesabfolgen in Sedimentkörpern (Doveton, 1994). Grundlegende Annahme ist, daß sich der Aufbau eines Profils als Zufallssequenz  $X$  von  $n$  Realisationen der Zufallsvariablen "Material" ( $M$ ) beschreiben läßt:

$$X = \{X_n, n = 0, 1, 2, \dots\}$$

Für M sind entsprechend der Materialklassen ( $m_1, m_2, \dots, m_k$ ),  $k$  verschiedene Zustände möglich. X besitzt eine Markov-Eigenschaft, wenn für jedes  $n > 0$  die Wahrscheinlichkeit, daß  $X_{n+1}$  einen Wert  $m_1, m_2, \dots, m_k$  annimmt nur von dem Wert von  $X_n$  abhängt. Dieser Zusammenhang wird durch die Übergangswahrscheinlichkeit  $p_{ij}$  einer Materialabfolge formalisiert:

$$p_{ij} = P\{X_{n+1} = m_i \mid X_n = m_j\} \quad ; i, j = 1..k$$

Die Wahrscheinlichkeit  $P_{tot}$  mit der ein Profil in Form einer konkreten Sequenz X vorliegt, ergibt sich aus dem Produkt der 1-Schritt-Übergangswahrscheinlichkeiten von X:

$$P_{tot} = \prod_n p_{i,j} \quad ; n = \text{Schicht}; i, j = 1..k$$

**Anwendung auf den Standort:** Die Matrix der Übergangswahrscheinlichkeiten wurde aus den beobachteten Häufigkeiten von Materialabfolgen in Schritten von je 20 cm erstellt. Das Vorliegen der Markov-Eigenschaft wurde durch einen Chi-Quadrat Test überprüft. Durch stochastische Simulation auf Basis der Übergangswahrscheinlichkeiten wurden 1000 Profile generiert. Um die Konsequenzen der damit abgebildeten Heterogenität der Sorptionsmatrix für das PAK-Filtervermögen abzuschätzen, wurde für die 20 wahrscheinlichsten Realisationen der Austrag von Fluoranthen aus 160 cm Tiefe mit Hilfe numerischer Simulation (CARRY, Totsche et al., 1996) berechnet.

**Heterogenität der Sorptionsmatrix und stochastische Simulation:** Der Chi-Quadrat-Test zeigt, daß die Annahme einer Markov-Eigenschaft für die Materialabfolgen des Standorts gerechtfertigt ist. Dieser Befund ist konsistent mit der vorrangig substratbedingten Ausprägung industrieller Böden (Burghardt, 1994). Abweichungen vom rein zufallsbedingten Profilaufbau ergeben sich aus der Verfügbarkeit von Substraten und der Art ihrer Verfüllung.

**Tab. 1: Matrix der Übergangswahrscheinlichkeiten und Ergebnis des Chi-Quadrat Tests**

| Matrix der Übergangswahrscheinlichkeit |   |      |      |      |      | $\chi^2$ | Freiheitsgrade | c  |      |      |
|--|---|------|------|------|------|----------|----------------|----|------|------|
|  | 1 | 2    | 3    | 4    | 5    | 6        |                |    |      |      |
| P =                                    | 1 | 0.68 | -    | -    | -    | 0.32     | 59.2           | 25 | 37.7 |      |
|  | 2 | -    | 0.90 | -    | -    | 0.10     |                |    |      |      |
|  | 3 | -    | 0.20 | 0.40 | 0.20 | 0.20     |                |    |      | -    |
|  | 4 | -    | 0.67 | -    | 0.33 | -        |                |    |      | -    |
|  | 5 | -    | 0.25 | 0.25 | 0.25 | -        |                |    |      | 0.25 |
|  | 6 | 0.12 | 0.21 | -    | -    | 0.12     |                |    |      | 0.55 |

( $\chi^2$ : Wert der Teststatistik, c: Tabellierter Wert von  $\chi^2$  für das 95% Konfidenzintervall)

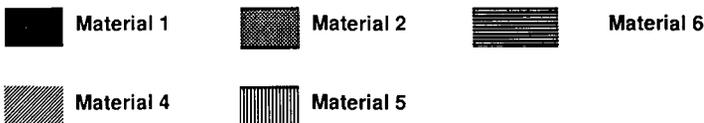
Tab. 2 gibt die Ergebnisse der stochastischen Simulation auf Basis der Markov-Kette wieder. Dargestellt sind die 20 wahrscheinlichsten Realisationen zusammen mit den berechneten Fluoranthenausträgen aus 160 cm (Input 10µg/l, Simulationszeit: 100 Jahre). Die generierten Profile ähneln in ihrem Aufbau strukturell dem am Standort Gefundenen. Auffällig ist das Fehlen von Material 3 in den 20 wahrscheinlichsten Realisationen.

Wahrscheinlich sind unter dem gegebenen Szenario Fluoranthen-Konzentrationen im Bereich von 1-10 ng/l. Lokale Austräge sind jedoch durch eine Schwankungsbreite von 6 Größenordnungen charakterisiert. Dies ist konsistent mit der Spannweite gemessener PAK-Konzentrationen im

Grundwasser. Die Variabilität der Profilausprägung auf dem Testfeld Süd ist demnach ein wesentlicher Steuerfaktor des PAK-Filtervermögens des Standorts.

Tab. 2: Ergebnisse der stochastischen Simulation und berechneter Fluoranthenausstrag

| Tiefe [cm] |          |     |     |    |    |    | P    | Fla Austrag |        |
|------------|----------|-----|-----|----|----|----|------|-------------|--------|
| 160        | 140      | 120 | 100 | 80 | 60 | 40 | 20   | [%]         | [µg/l] |
|            |          |     |     |    |    |    | 12.2 | 3.60E-03    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 7.1  | 1.07E-02    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 4.1  | 1.81E-02    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 2.5  | 2.65E-02    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 2.3  | 1.16E-02    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 2.1  | 3.19E-02    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 1.5  | 2.41E-05    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 1.4  | 4.30E-02    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 1.3  | 3.10E-02    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 1.2  | 4.40E-04    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 0.9  | 1.32E-01    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 0.8  | 2.54E-06    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 0.8  | 3.25E-02    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 0.8  | 6.92E-02    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 0.7  | 2.65E-02    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 0.7  | 2.65E-02    |        |
|            |          |     |     |    |    |    | 0.6  | 2.10E-01    |        |
| 0.6        | 3.91E-02 |     |     |    |    |    |      |             |        |
| 0.5        | 2.94E-01 |     |     |    |    |    |      |             |        |
| 0.5        | 1.11E-07 |     |     |    |    |    |      |             |        |
| Summe      |          |     |     |    |    |    | 42.6 |             |        |



### Zusammenfassung

Markov'sche Ketten sind geeignet, die räumliche Variabilität der Böden industriell geprägter Standorte abzubilden. Durch die Verknüpfung der funktionalen Eigenschaften von Böden mit der Wahrscheinlichkeit ihrer lokalen Ausprägung ergeben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten im Rahmen von Risikoabschätzungen. Weitere Untersuchungen zur Variabilität des Standorts sind insbesondere im Hinblick auf die PAK-Freisetzungseigenschaften der technologischen Materialien und ihres Auftretens als Nebenkomponenten erforderlich.

**Literatur:**

- Burghardt, W., 1994. Soils in urban and industrial environments. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 157, 205-214
- Doveton, J.H. 1994. Theory and applications of vertical variability measures from Markov Chain analysis. In: Yarus, J. & Chambers, R. (Hrsg.) Stochastic modelling and geostatistics. 55-63
- Hartmann, R. 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in forest soils - Critical evaluation of a new analytical procedure. Environ. Anal. Chem. J., 62:161-173
- Meuser, H., 1996. Ein Bestimmungsschlüssel für natürliche und technogen Substrate in Böden städtisch-industrieller Verdichtungsräume. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 159, 305-312.
- Smattan, U. & Mekiffer, B., 1996. Kontamination von Trümmerschuttböden mit PAK. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 159, 169-175.
- Totsche, K.U., Knabner, P. & Kögel-Knabner, I. 1996. The modelling of reactive solute transport with sorption to mobile and immobile sorbents. Part II: Modell discussion and numerical simulation. Water Resour. Res., 32, 1623-1636

**Dank:**

Wir danken der Deutschen Forschungs Gemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms "*Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sicker- und Grundwasser*".

**Auswirkung schwankender DOM-Einträge auf die PAK-Mobilität in Böden  
- Numerische Situation -**

von

**WEIGAND,H.; TOTSCHKE,K.U.; KÖGEL-KNABNER,I.**

**Einleitung**

Für die Verlagerung von PAK in Böden ist die Bildung mobiler Assoziate mit gelöster organischer Substanz (DOM) ein wichtiger Prozeß (McCarthy & Zachara, 1989). Säulenexperimente unter konstanten Randbedingungen weisen auf zwei gegenläufige Auswirkungen der Assoziatbildung hin. Neben der Erhöhung der PAK-Mobilität durch Co-Transport mit DOM (Johnson & Amy, 1995), ist in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Sorptionsmatrix auch eine Erniedrigung der Mobilität durch Co-Sorption möglich (Totsche et al., 1997). Für Vorhersagen der PAK-Verlagerung unter Feldbedingungen muß zusätzlich berücksichtigt werden, daß die Freisetzung von DOM zeitlich sehr variabel ist (Cronan & Aiken, 1985; Guggenberger & Zech, 1993). Da der trägergebundene Anteil der PAK direkt von der DOM-Konzentration abhängt, kann bei schwankenden DOM-Inputs auch ein verändertes Transportverhalten der PAK erwartet werden.

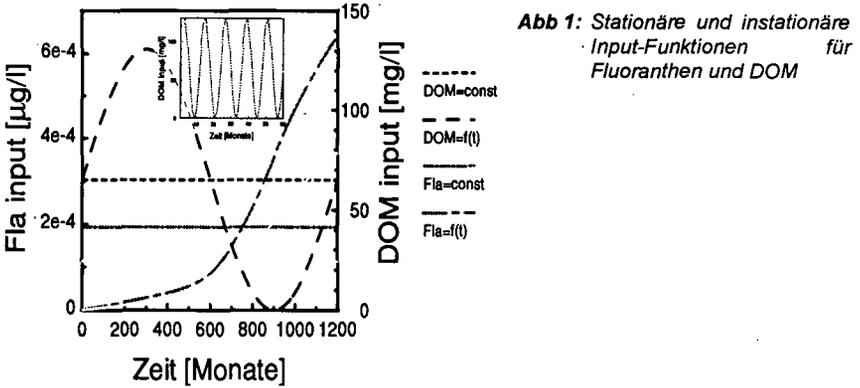
**Fragestellung**

- Welchen Einfluß hat die zeitliche Variabilität des DOM-Inputs auf die Mobilität von PAK in einem durch atmorene Deposition belasteten Podsol?
- Wie beeinflussen jahreszeitliche Fluktuationen im Vergleich zu langfristigen Veränderungen der DOM-Konzentration die Verlagerung von Fluoranthen?

**Material und Methoden**

Die PAK-Tiefenverlagerung wurde anhand der Modellsubstanz Fluoranthen über einen Zeitraum von 100 Jahren betrachtet. Stationäre (zeitkonstante) und instationäre (zeitabhängige) Fluoranthen- und DOM-Einträge in den Mineralboden eines atmorenen belasteten Standorts wurden mit dem Programm CARRY (Totsche et al., 1996) untersucht.

Der saisonale Verlauf der DOM-Freisetzung (Abb. 1) wurde durch eine Sinus-Funktion mit einer Periode von einem Jahr abgebildet. Eine Periode von 100 Jahren dient der Realisierung von Input-Schwankungen auf hoher Zeitskala. Die Durchschnittskonzentrationen entsprechen den mittleren am Standort gemessenen Einträgen in den Mineralboden (Guggenberger & Zech, 1993). Die insgesamt eingetragenen Massen sind in allen Simulationen gleich. Mobilitätsunterschiede können also direkt auf die Form der Einträge zurückgeführt werden. Der Input von Fluoranthen wurde aus Daten zur atmorenen PAK-Deposition berechnet (McViety & Hites, 1988). Die Sorptionseigenschaften des Bodenprofils sind in Tab. 1 gegeben. Sorbenten für das Assoziat sind durch die Anteile von Fe/Al(Hydr)-Oxiden an der Lagerungsdichte ( $f_w^{Hb}$ ) gegeben. Der Anteil von  $C_{org}$  stellt die Sorptionsmatrix für freies Fluoranthen ( $f_w^{Hf}$ ). Die normierten Sorptionsisothermen ( $K_w^{Hb}$ ,  $K_w^{Hf}$ ) sind zusammen mit den bodenhydraulischen Parametern in Tab. 2 aufgeführt.



**Abb 1:** Stationäre und instationäre Input-Funktionen für Fluoranthen und DOM

**Tab. 1:** Kennzeichnung der Sorptionsmatrix

| Horizont | Tiefe [cm] | $f_{\psi}^{Hb} = f_{\psi}^{DOM}$ [g/cm <sup>3</sup> ] | $f_{\psi}^{HF}$ [g/cm <sup>3</sup> ] |
|----------|------------|---|--------------------------------------|
| Aeh      | 0-4        | $8.2 \cdot 10^{-4}$                                   | $3.5 \cdot 10^{-2}$                  |
| Ahe      | 4-20       | $2.2 \cdot 10^{-3}$                                   | $2.1 \cdot 10^{-2}$                  |
| Bsh      | 20-27      | $9.6 \cdot 10^{-3}$                                   | $5.5 \cdot 10^{-2}$                  |
| Bs       | 27-36      | $5.7 \cdot 10^{-2}$                                   | $4.2 \cdot 10^{-2}$                  |
| Bv       | 36-68      | $1.3 \cdot 10^{-2}$                                   | $1.1 \cdot 10^{-2}$                  |

$f_{\psi}^{Hb}$ ,  $f_{\psi}^{DOM}$ : Anteile der Lagerungsdichte für Gleichgewichtssorption des Assoziats, bzw. DOM;  $f_{\psi}^{HF}$ : Anteile der Lagerungsdichte für Gleichgewichtssorption von freiem Fluoranthen (Datenbasis: Guggenberger & Zech, 1993)

**Tab. 2:** Simulationsparameter

| Hydraulische Parameter |      | Sorptionsparameter   |                   |
|------------------------|------|--|-------------------|
| q [cm/Monat]           | 1.58 | $^a) K_{\psi}^{HF}$ [cm <sup>3</sup> /g OC]                  | $3.16 \cdot 10^4$ |
| $\theta$ [1]           | 0.2  | $K_{\psi}^{Hb} = K_{\psi}^{DOM}$ [cm <sup>3</sup> /g Fe, Al] | $9.40 \cdot 10^2$ |
| $\lambda$ [cm]         | 1    | $^b) K_{HD}$ [cm <sup>3</sup> /g-DOC]                        | $1.26 \cdot 10^5$ |

q: Flußdichte;  $\theta$ : Wassergehalt;  $\lambda$ : Dispersivität;  $K_{\psi}^{HF}$ : Isotherme für die Sorption von freiem Fluoranthen;  $K_{\psi}^{Hb}$ ,  $K_{\psi}^{DOM}$ : Isotherme für Sorption von Träger bzw. Assoziat;  $K_{HD}$ : DOM-PAH Assoziationskonstante; <sup>a)</sup> Pearlman et al., 1984; <sup>b)</sup> Sims & Overcash, 1983

## Ergebnisse und Diskussion

Abb. 2a und b zeigen die Entwicklung des Tiefenprofils der gelösten und sorbierten Fluoranthenkonzentration. Die Simulation basiert auf stationärem PAK-Eintrag und einer Periode von 100 Jahren für den Input von DOM. Diskontinuitäten im Tiefenprofil der Festphasenkonzentration mar-

kieren Horizontngrenzen und damit verbundene Wechsel von Sorptionseigenschaften der Mineralbodenmatrix.

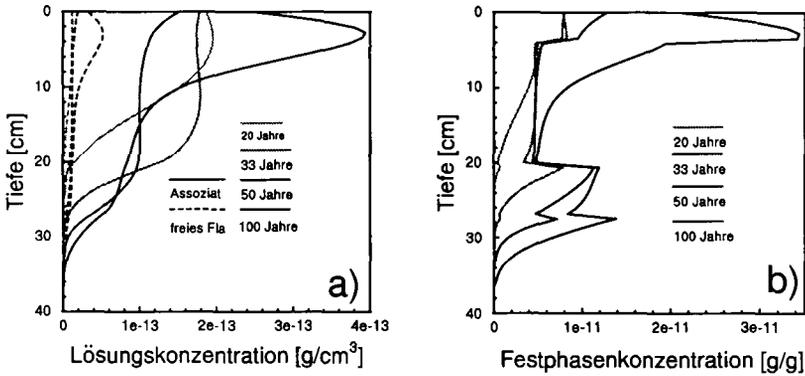


Abb. 2. Sequenz von Tiefenprofilen für gelöstes (2a) und sorbiertes (2b) Fluoranthen bei stationärem Eintrag. Die Periode des DOM-Inputs beträgt 100 Jahre

Die Entwicklung des Tiefenprofils ist durch 3 Phasen gekennzeichnet, die sich aus der Variation des DOM-Inputs ergeben:

**0-25 Jahre:** Zunehmender DOM-Input bedingt hohe Konzentrationen des assoziierten Anteils. Die schwächere Sorption des Assoziats führt zu konstanten Konzentrationen in den Aeh /Ahe Horizonten.

**25-75 Jahre:** Geringerer DOM-Input führt zur Zunahme von freiem Fluoranthen und begünstigt die Sorption. Dies führt zu einem steilen Konzentrationsgradienten.

**75-100 Jahre:** Zunehmender DOM-Input führt zu neuem Gleichgewicht zwischen Fest- und Flüssigphase. Desorption und Verlagerung von Fluoranthen werden begünstigt.

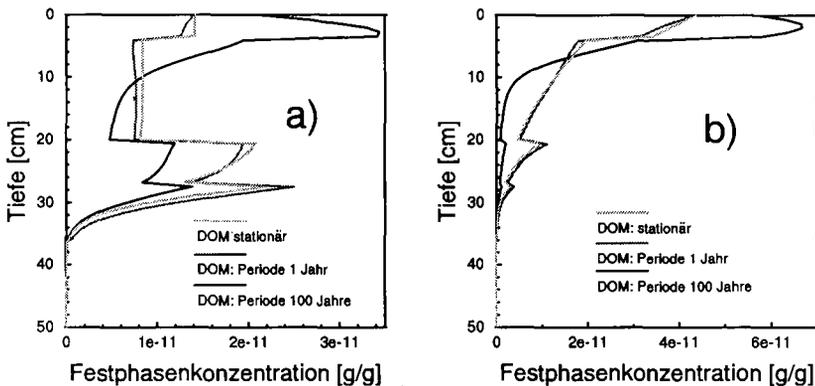


Abb. 3. Tiefenprofile für sorbiertes Fluoranthen nach 100 Jahren. Auswirkung unterschiedlicher Zeitskalen für die Schwankungen im DOM-Input. 3a: Fluoranthen-Input stationär, 3b: Fluoranthen-Input instationär

Der Vergleich der Tiefenprofile in Abb. 3a und b zeigt den Einfluß der Zeitskala der Input-Schwankungen auf die Fluoranthen-Mobilität. Die Profile des instationären PAK-Eintrags (3b) zeigen im Vergleich zum stationären Fall (3a) im oberflächennahen Bereich höhere und profilabwärts niedrigere Konzentrationen. Dies ist auf die Gleichgewichtseinstellung mit kontinuierlich zunehmendem PAK-Input zurückzuführen. Der Einfluß der Zeitskala der DOM-Fluktuationen ist in beiden Fällen der gleiche. Variationen der Einflußkonzentration auf hoher Zeitskala verändern die Verlagerung der PAK deutlich, während die saisonale Variabilität ausgeglichen wird. Die Mobilität von Fluoranthen entspricht in diesem Fall der unter konstantem DOM-Input.

### Schlußfolgerung

Für das betrachtete Profil führt die Gegenwart von DOM zu einer Erhöhung der PAK-Mobilität. Daher begünstigen steigende DOM-Konzentrationen die Desorption von PAK. Besondere Bedeutung kommt hierbei der Eintragsgeschichte zu. Die PAK-Verlagerung wird vorrangig durch Langzeitfluktuationen der DOM-Konzentration beeinflusst. Eine explizite Berücksichtigung der jahreszeitlichen Dynamik kann daher entfallen. Im Gegensatz hierzu gehen von längerfristigen Fluktuationen (z. B. als Folge von Landnutzungswechseln, veränderten klimatische Bedingungen usw.) wichtige Impulse für die Mobilität von PAK aus.

### Dank:

Der DFG sei für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sicker- und Grundwasser" gedankt.

### Literatur:

- Cronan, C.S. & Aiken, G.R., 1985. Chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the Adirondack Park, N.Y. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1697-1705
- Guggenberger, G. & Zech, W. 1993. Dissolved organic matter control in acid forest soils of the Fichtelgebirge (Germany) as revealed by distribution patterns and structural composition analysis. *Geoderma*, 59, 109-129
- Johnson, W.P. & Amy, G.L., 1995. Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 807-817
- McCarthy, J.F. & Zachara, J.M., 1989. Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 496-504
- McViety, B.D. & Hites, R.A., 1988. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach. *Atmospheric Environ.*, 22, 511-536
- Pearlman, R.S., Yalkowski, S.H. & Banerjee, S., 1984. Water solubilities of polynuclear aromatic and heteroaromatic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 555-562
- Sims, R.C. & Overcash, M.R., 1983. Fate of polynuclear aromatic compounds in soil-plant systems. *Residue Reviews*, 88, 2-58
- Totsche, K.U., Danzer, J. & I. Kögel-Knabner, 1997. DOM-enhanced retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil miscible displacement experiments. *J. Environ. Qual.*, 26(4), 1090-1101
- Totsche, K.U., Knabner, P. & Kögel-Knabner, I. 1996. The modelling of reactive solute transport with sorption to mobile and immobile sorbents. Part II: Modell discussion and numerical simulation. *Water Resour. Res.*, 32, 1623-1636

## Anorganische Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens. I. Möglichkeiten der Auswertung mehrmodaler Häufigkeitsverteilungen

von

WELP, G.; LIEBE, F.; HELFRICH, H.-P.; BRÜMMER, G.W.

### Einleitung

Der Bedarf an Informationen über Bodenbelastungen hat in Verbindung mit den Möglichkeiten heutiger instrumenteller Analytik große Datenmengen über die stoffliche Zusammensetzung von Böden entstehen lassen. Einen wesentlichen Bestandteil der Auswertung bildet - insbesondere bei anorganischen Schadstoffen - die Ableitung von Hintergrundgehalten (LABO 1995). Üblicherweise werden hierzu für einen (Teil-)Datensatz "unbelasteter" Proben definierte Perzentile bestimmt. Ein Ausschluß belasteter Proben ist dabei notwendig, aber problematisch, da sich je nach Art und Intensität des Filterns unterschiedliche Hintergrundgehalte ergeben (LIEBE et al. 1997a). Statistische Auswerteverfahren, die eine nachträgliche Sortierung von Proben nicht benötigen, müssen die besondere Struktur entsprechender Datensätze berücksichtigen. In dieser Arbeit sollen typische Muster der Häufigkeitsverteilungen von Elementgehalten in Böden gezeigt und zwei Auswerteverfahren demonstriert werden.

### Material und Methoden

Im Rahmen eines vom Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft (MURL-NRW) geförderten Vorhabens wurden - verteilt über Nordrhein Westfalen - 335 Bodenproben an 260 Standorten entnommen und auf ihre Gehalte an 18 Elementen untersucht (Gesamtgehalte (Königswasser, DIN 38414), mobilisierbare Gehalte (Extraktion mit EDTA-Cocktail, LIEBE et al. 1997a), mobile Gehalte ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extraktion n. Zeien und Brümmer, DIN 19730)). Die ausgewählten Standorte und Proben erfassen hinsichtlich der Ausgangssubstrate, Bodentypen, Nutzung, Schadstoffbelastung und weiterer Parameter jeweils ein weites Spektrum, sind dabei aber nicht flächenrepräsentativ für Böden in Nordrhein-Westfalen.

### Zur Struktur von Häufigkeitsverteilungen

Elementgehalte von Böden sind in aller Regel nicht normalverteilt. Linksschiefe Muster - der Median ist kleiner als das arithmetische Mittel - sind bei einer Darstellung in Form von Häufigkeitsverteilungen üblich. Die Linksschiefe ist insbesondere bei Spurenelementen sehr stark ausgeprägt (LIEBE et al. 1997a). Um dennoch die statistischen Vorteile einer Normalverteilung zu nutzen, werden die Elementgehalte häufig logarithmiert und die sich ergebenden Verteilungen als lognormal beschrieben (z.B. HORNBERG 1996). In den uns vorliegenden Datensätzen finden sich entsprechende Beispiele; sie sind aber die Ausnahme. In den Abb. 1 und 2 sind exemplarisch die Häufigkeitsverteilungen für die Elemente Cobalt (Gesamtgehalte) und Chrom (mobilisierbare Gehalte) dargestellt, die trotz logarithmischer Skalierung der Gehalte eine Rechts- bzw. Linksschiefe aufweisen. Ein wiederkehrendes Merkmal vieler Verteilungen ist dabei ihr unstetiger Verlauf mit mehreren - z.T. ausgeprägten - Peaks. Wir schließen aus diesen Mustern, daß sie sich aus mehreren Teilhäufigkeiten zusammensetzen und folglich *mehrmodal* sind. Die Auswertung solcher gemischten Verteilungen erfolgte bislang überwiegend mit verschiedenen parametrischen Verfahren (MILLER 1997). Im folgenden sollen ein parametrischer und ein nichtparametrischer Ansatz vorgestellt werden.

\* Institut für Bodenkunde, Universität Bonn, Nußallee 13, 53115 Bonn

\*\* Mathematisches Seminar d. Landwirtsch. Fakultät, Universität Bonn, Nußallee 15, 53115 Bonn

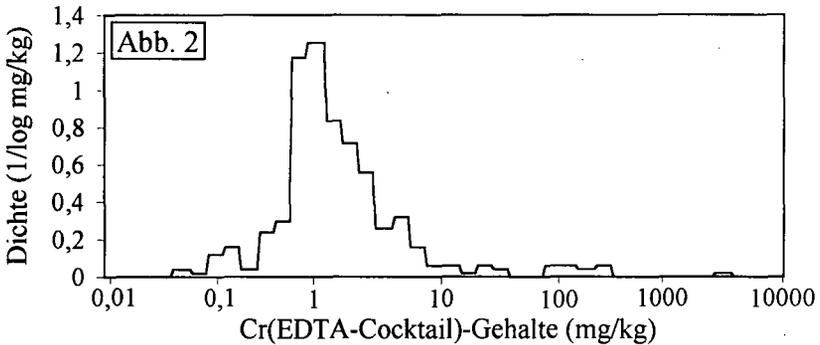
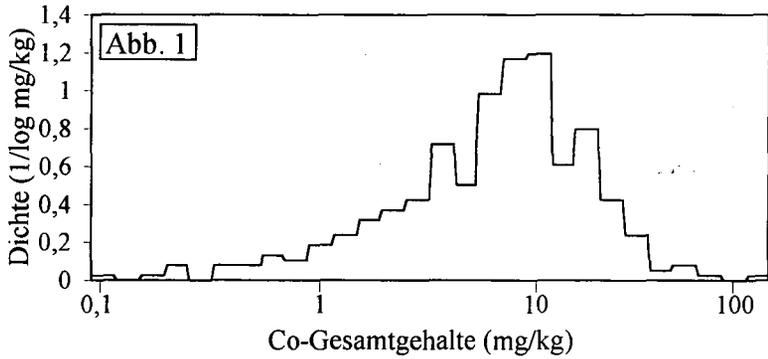


Abb. 1 und 2: Häufigkeitsverteilungen der Co-Gesamtgehalte (oben) und der mit EDTA-Cocktail extrahierbaren (mobilisierbaren) Cr-Gehalte von 335 Bodenproben aus NRW

**Der parametrische Ansatz: zusammengesetzte Normalverteilungen**

Das Programm zur Auswertung zusammengesetzter Normalverteilungen geht von der Annahme aus, daß Elementgehalte von Böden aus mehreren Lognormalverteilungen mit differierenden Mittelwerten und differierenden Standardabweichungen bestehen. Die Zahl der Teilgruppen muß - nach visueller "Auswertung" des Histogramms und/oder mit bodenkundlichem Hintergrundwissen - abgeschätzt und als Startparameter vorgegeben werden. Das Fitting erfolgt mit dem Expectation Maximization Algorithmus (TITTERINGTON et al. 1995). Als Beispiel ist in Abb. 3 das Histogramm der Cd-Gesamtgehalte und eine Anpassung mit vier Normalverteilungen dargestellt. Aus den Schnittpunkten der vier Einzelkurven lassen sich Cd-Gehaltsbereiche (Klassen) ableiten, in denen die Wahrscheinlichkeit überwiegt, daß Proben mit entsprechenden Gehalten zu diesen Klassen gehören. Im vorliegenden Fall ergeben sich folgende Klassen: I < 0,5 mg/kg; II 0,5 - 1,8 mg/kg; III 1,8 - 18 mg/kg; IV > 18 mg/kg. Ein zentraler Punkt der Auswertung sind Plausibilitätstests. Es ist zu prüfen, ob sich diesen Klassen Gruppen von Bodenproben mit gemeinsamen Merkmalen zuordnen lassen. Die Merkmale sollten plausibel mit dem entsprechenden Niveau der Cd-Gehalte in Verbindung stehen. Bei Cd umfaßt die Klasse I (< 0,5 mg/kg) verschiedene Horizonte (A und B) und Substrate (Humusauflagen, Löß, Geschiebelehm, Sand) mit dem gemeinsamen Nenner: ländliche Lage außerhalb des Einflußbereiches vorrangiger Belastungsursachen. Zur Klasse IV (> 18 mg/kg) gehören ausschließlich Altlastenstandorte der Niederrheinischen Bucht sowie stark mit Klärschlamm beaufschlagte Flächen. Den Klassen II und III lassen sich in diesem Beispiel nicht eindeutig Gruppen von Böden zuordnen.

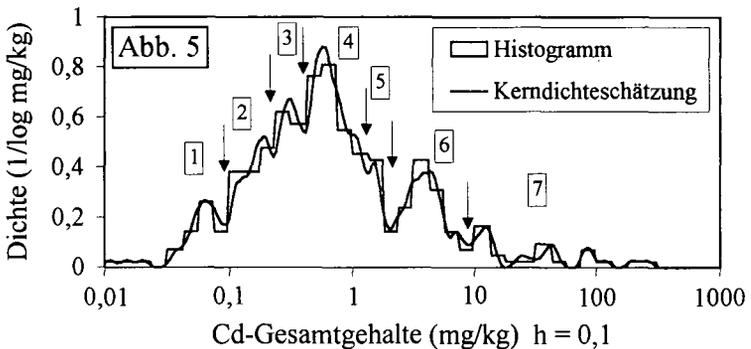
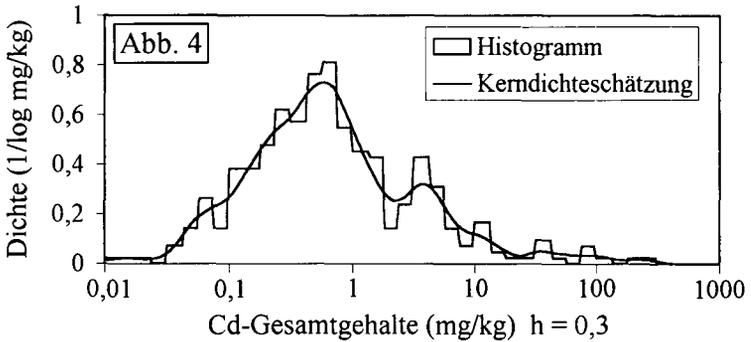
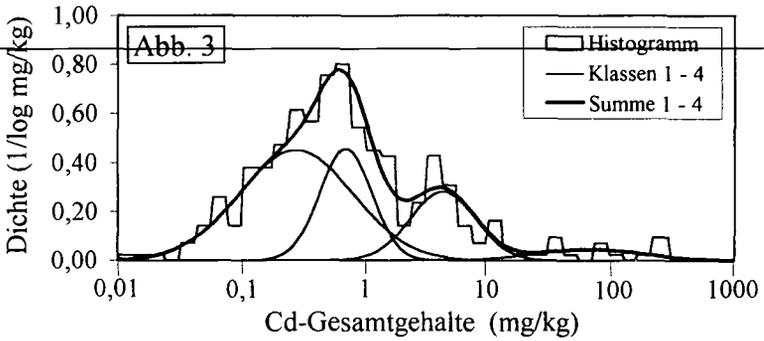


Abb. 3 - 5: Häufigkeitsverteilung der Cd-Gesamtgehalte von 335 Bodenproben aus NRW; Approximation mit zusammengesetzten Normalverteilungen (Abb. 3) bzw. mit Kerndichteschätzung (Abb. 4 mit  $h = 0,3$ ; Abb. 5 mit  $h = 0,1$ )

### Der nichtparametrische Ansatz: Kerndichteschätzung

In Anlehnung an HÄRDLE (1990) wurde eine Kerndichteschätzung vorgenommen, wobei als Kern die Quartic-Funktion gewählt wurde. Die parameterfreie Approximation ergibt eine Dichtefunktion, die eine Häufung von Beobachtungen in bestimmten Gehaltsbereichen durch Peaks anzeigt. Wichtiger Vorgabe-

faktor ist der Glättungsparameter "h", der steuert, wie differenziert Datenakkumulationen erkannt werden. Der h-Wert gibt dabei lediglich die Intensität der Glättung, nicht die Form der Kurve vor. In den Abb. 4 und 5 ist dieser Zusammenhang aus den Kerndichteschätzungen für die Cd-Gesamtgehalte ablesbar. Bei einem h-Wert von 0,3 (Abb. 4) ähnelt die Kerndichtefunktion in ihrem Verlauf der Summenkurve der zusammengesetzten Normalverteilung (Abb. 3). Wie beim parametrischen Ansatz ist auch hier zu überprüfen, ob den ausgewiesenen Gehaltsbereichen plausibel Gruppen von Bodenproben zugeordnet werden können. Dabei hat es sich als günstig erwiesen, von Schätzungen mit kleinen h-Werten und dementsprechend vielen Peaks auszugehen (Abb. 5), um auch kleine, aber in sich geschlossene Gruppen zu erfassen. Im übrigen ist es oft sinnvoll, mehrere nebeneinanderliegende Peaks zu Gehaltsklassen zu aggregieren (Bereiche zwischen den Pfeilen in Abb. 5). Bei den Cd-Gehalten ergeben sich auf diese Weise sieben Klassen, die jeweils Gruppen von Bodenproben mit gemeinsamen Merkmalen umfassen. Diese Merkmale betreffen i.d.R. das Ausgangsmaterial, die Nutzungsart, die regionale Herkunft oder eine definierte Belastungsquelle. So gehören bei Cd zur Klasse 3 (0,25 - 0,40 mg/kg, Dichtemaximum 0,3 mg/kg) A-Horizonte von Böden aus Löß der Jülicher, Zülpicher und Soester Börde. Der dem Dichtemaximum entsprechende Gehalt von 0,3 mg/kg wird als Hintergrundgehalt für den Substrattyp Lößböden (A-Horizonte) definiert. Für A-Horizonte von Böden aus Löß in Gebieten mit großflächig erhöhten Einträgen (Ruhrgebiet) weist die Kerndichteschätzung ein Dichtemaximum von 0,6 mg/kg aus (Abb. 5, Klasse 4). Das Verfahren erlaubt damit eine differenzierte Erfassung von substrat-, nutzungs- und regionalspezifischen (Hintergrund-)Gehalten. Weitere Beispiele für die Ableitung von Hintergrundgehalten mittels Kerndichteschätzung für Elementgesamtgehalte, aber auch für mobile Gehalte werden in Teil II (LIEBE et al. 1997b) dargestellt.

## Summary

**Inorganic toxicants in soils of North Rhine-Westphalia. I. Evaluation of multi-modal frequency distributions.** In 335 soil samples from North Rhine-Westphalia 18 elements were quantified (total contents, mobile fraction (extraction with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) and mobilizable fraction (extraction with EDTA cocktail)). An inspection of the resulting histograms revealed that the distribution of element contents in soils is not normal, and even not lognormal. The recurrent appearance of several peaks indicates the existence of mixture distributions with various independent components. Two programs for analysing such data sets are presented. The parametric approach presupposes single lognormal components, which are fitted by the Expectation Maximization algorithm. In a nonparametric approach the Kernel Density Estimation is used. An accumulation of observations at certain concentration levels is indicated by peaks. Groups of soil samples that can be assigned to these concentration levels often are characterized by common features (e.g., parent material, region of origin, specific source of pollution).

## Literatur

**HÄRDLE, W. (1990):** Smoothing techniques with implementation in S. Springer, New York, 120 S.  
**HORNBURG, V. (1996):** Geol. Jb. A144, 209-254. **LABO (1995):** Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, LABO - Hintergrund- und Referenzwerte für Böden. - In: **ROSENKRANZ, D., BACHMANN, G., EINSELE, G. und HARREß, H.-M. (Hrsg.):** Bodenschutz - Ergänzbares Handbuch, 1. Band, Erich Schmidt Verlag, Berlin, Kennz. 9006. **LIEBE, F., G. WELP und G.W. BRÜMMER (1997a):** Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz 2, 382 S. **LIEBE, F., G. WELP, G.W. BRÜMMER, W. KÖNIG und H. NEITE (1997b):** Mitt. Dt. Bodenkdl. Ges. (in diesem Band). **MILLER, D.W. (1997):** Fitting frequency distributions, philosophy and practice. Book Resource, New York, 824 S. **TITTERINGTON, D.M., A.F.M. SMITH and U.E. MAKOV (1995):** Statistical analysis of finite mixture distributions. Wiley, New York, 243 S.

## Systemkennwerte zur Charakterisierung der Pufferfähigkeit von Böden

von

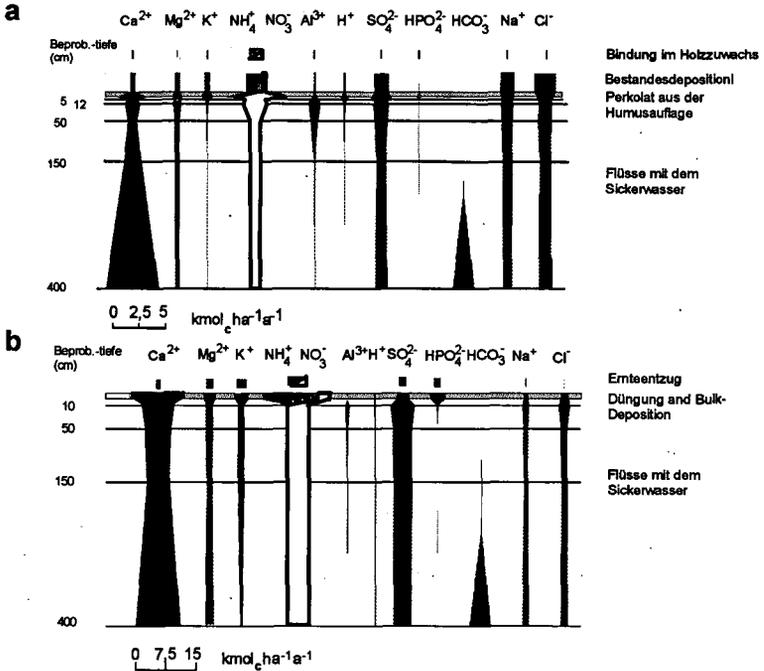
WETZEL, H.; SCHIMMING, C.-G.; WELLBROCH, N.

### Einleitung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens "Ökosystemforschung im Bereich der Bornhöveder Seenkette" wurde über die Konzentrationsdynamik der maßgeblichen Elemente und der freien Acidität unterschiedlich genutzter Böden über einen Zeitraum von mehr als sieben Jahre vergleichend untersucht. Die untersuchten Ökosysteme unterliegen starken Versauerungsprozessen als Folge der agrarischer Nutzung und des Einflusses atmosphärischer Deposition. Weil die freie Acidität und Elementkonzentrationen in der Bodenlösung abhängig von der Wirksamkeit von Puffermechanismen sehr rasch auf ökosystemare Veränderungen und Nutzungseinflüsse reagieren, lag es nahe, aus den Verhältnissen gelöster Komponenten systembeschreibende Kennwerte zu ermitteln (s. SCHIMMING und WETZEL 1995) und diese Konzepte weiterzuentwickeln.

### Säurebelastung der untersuchten Ökosysteme und folgende Elementflüsse

Im untersuchten Buchenwaldökosystem auf saurer Braunerde werden im langjährigen Mittel des Untersuchungszeitraumes von 1989 bis 1995 etwa vierzig kg Stickstoff  $\text{ha}^{-1} \text{a}^{-1}$  atmosphärisch deponiert (s. WELLBROCK et al. 1997), der abgeschätzt an den gemessenen Flüsse im Kronenraum, zu etwa zwei Drittel aus Ammonium und zu einem Drittel aus Nitrat besteht. Die ökosysteminterne Oxianionenbildung der insgesamt eingetragenen Stickstoffmengen und die Austräge führen über die Aktivierung der Puffersysteme des Bodens zu erheblichen Verlusten an Säureneutralisationskapazität (Abb. 1). Die deponierten Mengen an allochton oxidierten und sauer wirkenden Schwefelverbindungen sind im Verhältnis zu den Stickstoffeinträgen für die weitere Versauerung der Braunerde von untergeordneter Bedeutung. Aus den atmosphärischen Einträgen der säurewirksamen Deposition kann eine Belastung der Puffersysteme von ca  $1,5 \text{ keq ha}^{-1} \text{a}^{-1}$  berechnet werden, die Critical Loads bei weitem überschreiten (WELLBROCK et al. in diesem Band). Für das untersuchte agrarisch genutzte System auf einer etwa gleichen sandigen Braunerde beruhen die starken Versauerungsprozesse auf der Umsetzung reduzierter Stickstoffverbindungen aus der Düngung (Abb. 1), die überwiegend in Form von Stallmist erfolgt. Die Ackernutzung bewirkt hohe Nitratausträge im Mittel von  $80 \text{ kg Stickstoff ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ . Die ungleichgewichtigen Verhältnisse zwischen den Ein- und Austrägen an reduziertem und oxidierten Stickstoffbindungsformen führen über die Austräge hauptsächlich an Calcium zu hohen Verlusten an Säureneutralisationskapazität aus der Düngung basischer Elemente, die fast das dreifache der Austräge unter Wald betragen.



**Abb. 1:** Gedüngte, deponierte (Bulk-Deposition bzw. Bestandesdeposition) und entzogene Elementmengen (Holzzuwachs und Ernte) sowie folgende Flüsse ionischer Komponenten mit dem Sickerwasser in den Braunerden unter Buchenwald (a) und Acker (b), Untersuchungszeitraum 1989 bis 1989.

### Charakterisierung der Puffersysteme

Zur Charakterisierung und Identifizierung von wirksamen Puffersysteme der Böden (vergl. ULRICH 1985, SCHWERTMANN et al. 1987) wurden Häufigkeitsverteilungen der pH-Werte in den Bodenlösungen herangezogen (Abb. 2). Dabei wird die Pufferung im Oberboden der Braunerde unter Wald hauptsächlich von Substanzen bewerkstelligt, die Aluminium mobilisieren; während im Unterboden und dem gesamten Solum der Ackerbraunerde bei höherer Alkalinität der Säureneutralisationskapazität Calcium gelöst wird. Die pH-Bereiche kennzeichnen mit zunehmender Breite kinetische Effekte chemischer Reaktionen und die Wechselwirkungen zwischen Ökosystem und Stoffbeständen der Böden gleichermaßen. Sie sind auch ein Maß für die Dynamik unterschiedlicher Pufferfähigkeiten der Böden, das von großer Bedeutung in Stabilitätsfragestellungen bei Ökosystemen sein kann und nach dem folgenden, nach dem an das Massenwirkungsgesetz angelehnte Konzept beschreiben werden (vergl. SCHIMMING und WETZEL 1995):

$$pH - pMe = pQ_{Bd}$$

Der  $pQ_{bd}$ -Wert ist ein Maß und Kennwert für die aktuelle Pufferfähigkeit von Böden. Wegen der Kinetik von Bodenprozessen sind pH und pMe nur wenig miteinander korrelier (Abb. 3).

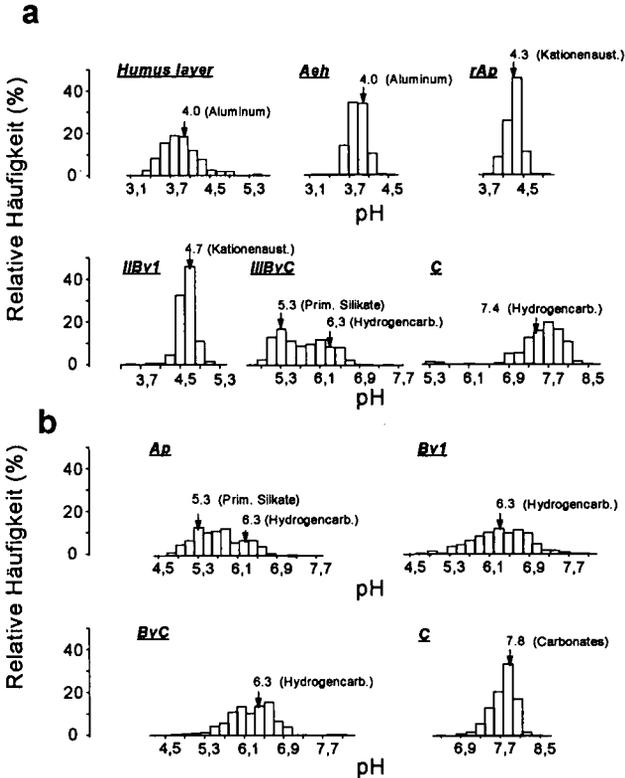


Abb. 2: Relative Häufigkeiten der pH-Werte von Sickerwässern in den Horizonten der untersuchten sandigen Braunerden unter Buchenwald (a) und Acker (b) und pH-bestimmende Puffersubstanzen.

Die Residuen der Regression lassen jedoch für beide Böden Periodizitäten erkennen (Abb. 3), die mit der Wavelet-Analyse weiter untersucht wurden. In den abgeleiteten Wavelet-Matrices (hier aus Platzgründen nicht dargestellt) kommt zum Ausdruck, daß pMe-Werte in der Humusaufgabe unter Buchenwald sowohl in kurzen wie auch in langen Perioden rasch auf Veränderungen der freien Acidität reagieren. Mit zunehmender Bodentiefe und abnehmender Pufferfähigkeit im sandigen Substrat wird eine deutliche Verzögerung der kurzfristigen und langfristigen Reaktionen deutlich, die auf zeitliche und räumliche Entkopplungseffekte zwischen der Entstehung an freier Acidität und der folgenden Mobilisierung an metallischen Elementen beruht. Entsprechende Effekte durch die Wirkung von Düngern an der Bodenoberfläche können für die Braunerde gezeigt werden.

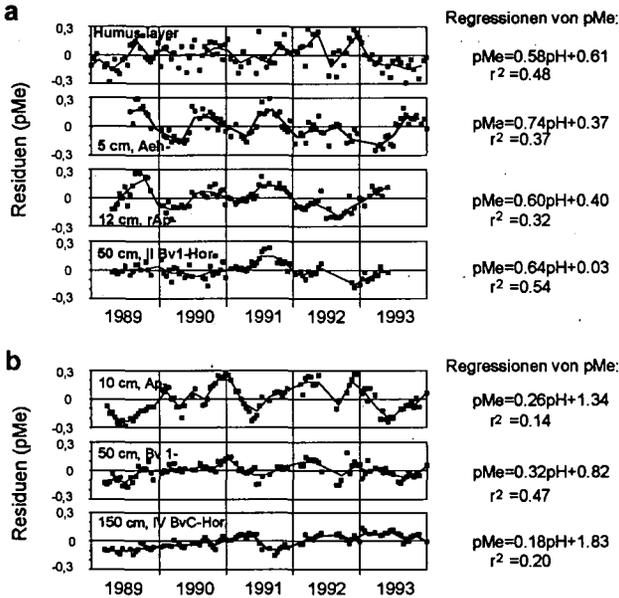


Abb. 3: Residuen der Regessionen zwischen pMe und pH in verschiedenen Tiefen der sandigen Braunerden unter Buchenwald (a) und Acker (b).

### Schlußfolgerungen

Der Ansatz zur Beschreibung der Pufferdynamik von Böden verbindet auf einfache Weise die Dynamik von pH und pMe (Me: Gesamtaktivität der Ionenäquivalente gelöster Metalle) der Bodenlösung durch das Verhältnis beider Werte ( $pQ_{Bd}$ ). Dabei wird die Gesamtheit aller an der Bodenversauerung beteiligter Prozesse integriert. Der konditionale Charakter des  $pQ_{Bd}$ -Wertes schränkt die Anwendbarkeit als Kennwert für die Pufferfähigkeit von Böden nicht ein. Am Beispiel der Konzentrationsdynamik zweier unterschiedlich genutzter Braunerden konnten im Vortrag mit Hilfe der wavelet-Analyse sowohl langfristige, gleichgewichtsnaher wie auch kurzfristige kinetische und ökosystemarer gleichermaßen bedingte Zusammenhänge zwischen pH und Metallgesamtaktivitäten gezeigt werden.

### Literatur

- Clemen, Th. (1997): The use of scale information for integrating simulation models into environmental information systems. Ecological Modeling, in press.
- Schimming, C.-G. und Wetzel, H. (1995): Ein Ansatz zur Beschreibung der Säure-Pufferdynamik von Böden. Mitteilg. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 76, 429-432.
- Schwertmann, U., Süßner, P., Nätscher, L., (1987): Protonenpuffersubstanzen in Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 149, 702-717.
- Ulrich, B. (1987): Stability elasticity and resilience of terrestrial with respect to matter balance In: Schulze E.-D and Zwölfer H eds potentials and limitations of ecosystem analysis. Ecological Studies 61, Springer, Heidelberg.
- Wellbrock, N., Schimming, C.-G. und Wetzel (1997): Berechnung von critical load am Beispiel eines stark versauertem Buchenwaldökosystems mit Hilfe des PROFILE-Modells, in diesem Band.

**Auswirkungen von Reststoffapplikationen auf die Bodenlösungsschemie repräsentativer Kippenstandorte des Lausitzer Braunkohlereviere**

von

**WILDEN,R.; SCHAAF,W.; HÜTTL,R.F.**

**Einleitung**

Im Lausitzer Braunkohlerevier wurde zu Beginn dieses Jahrhunderts mit der Kohleförderung begonnen. Bis heute wurde durch den Tagebaubetrieb eine Fläche von 75.000 ha in Anspruch genommen [Häge 1996]. Eine speziell für die Lausitz entwickelte Förderbrückentechnologie führte zu großflächigen Ablagerungen von kohle- und pyritartigen Substraten besonders aus dem Hangenden des Kohleflözes. An der Kippenoberfläche kommt es zur Oxidation des Pyrits, wodurch große Mengen Säure freigesetzt werden. Die versauerten Substrate sind extrem kulturfeindlich. Seit 1990 müssen diese Substrate mit einer mindestens 2 m mächtigen Lage aus pyritfreiem Material überdeckt werden, das wesentlich rekultivierungsfreundlicher ist. Rund 30.000 ha alte Kippenfläche, von denen ein Großteil kohle- und pyritartig ist, stehen in den nächsten Jahren zur Rekultivierung an.

**Hintergrund und Zielsetzung**

Die in der Lausitz vorherrschenden sandigen Kippsubstrate sind gekennzeichnet durch geringe Sorptions- und Wasserhaltekapazität, Abwesenheit von rezenter organischer Substanz und niedrigen Nährstoffgehalten. Um die Frage zu untersuchen, inwieweit organische Reststoffe bei der Wiederherstellung von ökologischen Bodenfunktionen und somit zu einer langzeitigen Verbesserung der o.g. Eigenschaften bei der forstlichen Rekultivierung eingesetzt werden können, wurde 1995 das **REKLAM-Projekt** am Lehrstuhl für Bodenschutz und Rekultivierung der BTU Cottbus etabliert. Innerhalb Teilprojekt 4 wird u.a. der Stoffhaushalt von zwei forstlich rekultivierten Kippenstandorten bei Einsatz unterschiedlicher Reststoffe untersucht.

**Material und Methoden**

Die Feldstudie wird auf zwei Standorten durchgeführt, die die Haupttypen der Lausitzer Braunkohlenkippen repräsentieren. Beide Standorte wurden im Frühjahr 1996 melioriert.

|              | Standort Weißagker Berg                     | Standort Seeblick                     |
|--------------|---|---------------------------------------|
| Kippentyp:   | Förderbrückenkippe<br>kohle- und pyritartig | Absetzerkippe<br>kohle- und pyritfrei |
| Substrattyp: | Kipp-Kohlereinsand                          | Kipp-Reinsand                         |
| Melioration: | 19 t CaO/ha als Flugasche                   | 7,5 t CaO/ha als Kalk                 |

\* Lehrstuhl für Bodenschutz und Rekultivierung, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Postfach 101344, 03013 Cottbus

Behandlungsvarianten auf beiden Standorten:

| Kontrolle (0) | Mineraldünger (M)           | Klärschlamm (S)                          | Kompost (K)                               |
|---------------|-----------------------------|--|---|
| keine Düngung | 120 N/ 100 P/ 80 K<br>kg/ha | 19 t/ha ≙<br>720 N/ 440 P/ 60 K<br>kg/ha | 22 t/ha ≙<br>460 N/ 100 P/ 260 K<br>kg/ha |

Auf jeder Variante wird mittels einer tensionsgesteuerten Saugkerzenanlage (P80) Bodenlösung aus 20, 60 und 130 cm Tiefe in drei Wiederholungen gewonnen, wobei jede Probe eine Mischprobe aus zwei Saugkerzen ist. In den Bodenlösungen werden die folgenden Parameter bestimmt: pH (Beckmann Glaselektrode), elektr. Leitfähigkeit (HANNA conductivity meter), Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Al, Si und Zn (UNICAM ICP-OES und UNICAM Flammen-AAS), NH<sub>4</sub> (PERSTORP Rapid Flow Analyzer), NO<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>4</sub> (Dionex IC), DOC (Shimadzu TOC-Analyzer).

### Ergebnisse

Von den untersuchten Parametern werden im folgenden die Nitrat-, Ammonium- und Kalium-Konzentrationen in der Bodenlösung im Zeitraum Mai - Dezember 1996 vorgestellt.

Nach Mineraldüngung kommt es mit den Starkregenereignissen Anfang Mai zu einer sofortigen Lösung der aufgebracht Salze und somit zu einer deutlichen Nitratkonzentration in der Bodenlösung (Abb. 1). Die Nitrat-Konzentrationen der ersten Proben vom Standort Seeblick liegen bei 6 mmol NO<sub>3</sub>-N/L in 20 cm Tiefe, sinken aber bis Ende Mai auf weniger als 1 mmol NO<sub>3</sub>-N/L ab. Am Standort Weißagker Berg zeigt sich das gleiche Bild mit NO<sub>3</sub>-Konzentrationen bis 3, 5 mmol NO<sub>3</sub>-N/L. Auf dem Kipp-Reinsand (Seeblick) können im Gegenteil zum Kipp-Kohlereinsand (Weißagker Berg) deutlich erhöhte NO<sub>3</sub>-Konzentrationen bis in 130 cm Tiefe gemessen werden. Inwieweit es hier zu einer NO<sub>3</sub>-Verlagerung kommt, kann allerdings erst nach Berechnung der Stoffflüsse gesagt werden. Die Klärschlammapplikationen führen an beiden Standorten zu NO<sub>3</sub>-Konzentration in 20 cm Tiefe, die um das zwei- bis dreifache höher liegen als auf der 0-Variante.

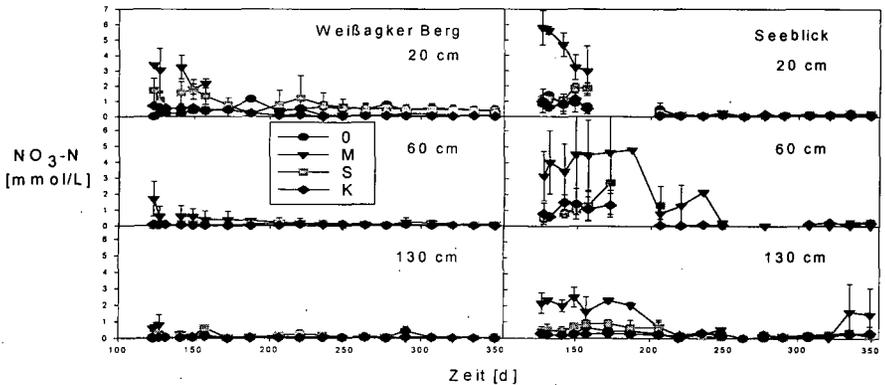


Abb.1: Nitrat - Konzentrationen in der Bodenlösung in 20, 60 und 130 cm Tiefe an beiden Versuchsstandorten im Zeitraum vom 2.5. - 17.12. 1996

Am Standort Seeblick werden im Unterboden auch nach Klärschlammapplikation gegenüber der 0-Variante erhöhte NO<sub>3</sub>-Konzentrationen gemessen, jedoch weit geringer als bei der Mineraldünger-Variante. Coker et al. (1989), Hall (1990) und Katzur et al. erhielten vergleichbare Ergebnisse bei Feldstudien zum Einsatz von Klärschlamm in der landwirtschaftlichen Produktion sowie Medalie (1994) bei einer Studie zum Einsatz von Klärschlamm in der Forstwirtschaft.

Die Kompostapplikation führt auf beiden Standorten zu keiner  $\text{NO}_3$ -Erhöhung gegenüber der 0-Variante.

Bei der Betrachtung der  $\text{NH}_4$ -Konzentrationen in der Bodenlösung muß das unterschiedliche Ausgangsniveau (0-Variante) an beiden Standorten beachtet werden (Abb. 2). Am Standort Weißagker Berg ist  $\text{NH}_4$  aufgrund der stark sauren Verhältnisse die dominante Stickstoffverbindung. Die  $\text{NH}_4$ -Konzentrationen liegen hier bis zum Faktor 2000 über denen vom Standort Seeblick. Die Mineraldüngung führt zu einer kurzzeitigen deutlichen Erhöhung der  $\text{NH}_4$ -Konzentrationen in 20 cm Tiefe an beiden Standorten. Die Applikation von organischen Reststoffen hat keinen Einfluß auf die  $\text{NH}_4$ -Konzentrationen in der Bodenlösung.

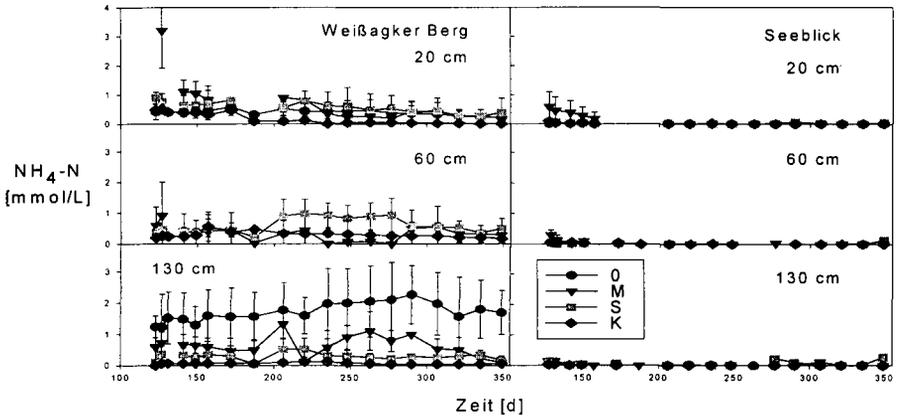


Abb. 2: Ammonium - Konzentrationen in der Bodenlösung in 20, 60 und 130 cm Tiefe an beiden Versuchsstandorten im Zeitraum vom 2.5. - 17.12. 1996

Am Standort Weißagker Berg sind die Kalium-Konzentrationen nach der Mineraldüngung wie die  $\text{NO}_3$ - und  $\text{NH}_4$ -Konzentrationen in 20 cm Tiefe deutlich erhöht und nehmen ebenso schnell wie diese ab (Abb. 3).

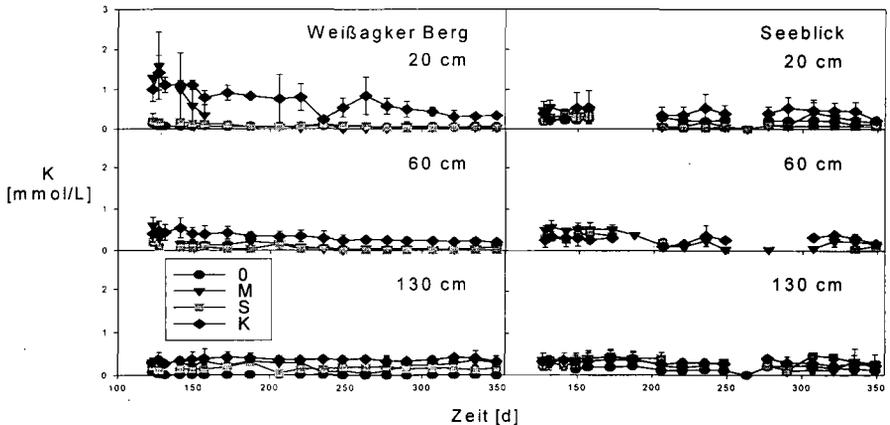


Abb. 3: Kalium - Konzentrationen in der Bodenlösung in 20, 60 und 130 cm Tiefe an beiden Versuchsstandorten im Zeitraum vom 2.5. - 17.12. 1996

Nach Kompostapplikation wird an diesem Standort eine dauerhafte Erhöhung der Kalium-Konzentrationen über das gesamte Profil gemessen. Die Klärschlammapplikation führt entsprechend der geringen Aufbringmengen zu keiner K-Erhöhung gegenüber der 0-Variante. Am Standort Seeblick sind die Kalium-Konzentrationen in allen Varianten sehr ähnlich. Die Gründe hierfür sind noch nicht geklärt.

### **Zusammenfassung**

Die Applikation von Klärschlamm, Kompost und Mineraldünger hat einen sehr unterschiedlichen Einfluß auf die Zusammensetzung der Bodenlösung.

Die Mineraldüngung führt zu einer kurzen und starken Erhöhung der Konzentrationen von Nitrat, Ammonium und Kalium (nur Weißagker Berg) in 20 cm Tiefe. Am Standort Seeblick werden erhöhte  $\text{NO}_3$ -Konzentrationen bis in 130 cm Tiefe gemessen.

Klärschlammapplikationen führen zu einer Steigerung der Nitrat-Konzentrationen um das zwei- bis dreifache in 20 cm Tiefe gegenüber der 0-Variante an beiden Standorten. Am Seeblick sind bis in 130 cm Tiefe erhöhte Nitrat-Konzentrationen meßbar. Die Klärschlammaufbringung hat keinen Einfluß auf die Ammonium- und Kalium-Konzentrationen.

Die Kompostdüngung führt zu einer dauerhaften Erhöhung der Kalium-Konzentrationen am Standort Weißagker Berg über das gesamte Profil. Die Konzentrationen von Kalium am Seeblick sowie von Nitrat und Ammonium an beiden Standorten sind von der Kompostapplikation unbeeinflusst.

### **Literatur**

Coker, E.G., Hall, J.E., Carlton-Smith, C.H. and Davis, R.D. (1989): Field investigations into the manurial value of liquid undigested sewage sludge when applied to grassland. *J. agric. Sci., Camb.* 109, 479-494.

Häge K. (1996): Recultivation in the Lusation Mining Region - Targets and Prospects. *Water, Air and Soil Poll.* 91, 43-57.

Hall J.E. (1990): Treatment and use of sewage sludge. Paper presented to the Royal Society Discussion Meeting on Approaches to the Handling and Treatment of Wastes (21-22 February 1990)

Katzur, J. and Haubold-Rosar, M. (1996): Bodenverbessernde Substrate aus Massenabfällen für die landwirtschaftliche Rekultivierung. Zwischenbericht 1996 des Forschungsinstituts für Berbaufgelandschaften e.V. an das BMBF

Medalie, L., Bowden, W.B. and Smith, C.T. (1994): Nutrient leaching following land application of aerobically digested municipal sewage sludge in a northern hardwood forest. *J. Environ. Qual.* 23, 130-1-38.

## Oberflächenbestimmung mit EGME an aufweitbaren Schichtsilicaten

von

WOCHE,S.K.; GALL,S.; BEYER,J.

## 1. Einleitung

Die Bedeutung von Oberflächen, z.B. für Sorptionsvorgänge oder die KAK, lässt eine einfach und schnell durchzuführende Methode, die neben äusseren (BET-Methode) auch die inneren Oberflächen erfasst, wünschenswert erscheinen, u.a. auch zur Abschätzung der Grössenordnung der inneren Oberflächen. Nach Versuchen mit EthylenGlykol (EG; BOWER & GSCHWEND, 1952) schien eine derartige "einfache" Methode 1965 von CARTER et al. mit der Verwendung von EthylenGlykolMonoethylEther (EGME) gefunden zu sein. Unter Verwendung des aus der theoretischen Oberfläche von Montmorillonit ( $810 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bestimmten Faktors für eine Monolayerschicht ( $2.86 \cdot 10^{-4} \text{ g EGME}/\text{m}^2$ ) wurden Gleichgewichtseinstellungen innerhalb von 24 Stunden beobachtet, wobei die EGME-Oberflächen den EG-Oberflächen entsprachen.

Nachfolgende grundsätzliche Arbeiten von ELTANTAWY & ARNOLD (1973) und TILLER & SMITH (1990) haben durch systematische Untersuchungen verschiedener Versuchsansätze die anfängliche 'Euphorie' allerdings deutlich gedämpft (unterschiedliche Ansätze lieferten keine identischen Ergebnisse). Trotzdem ist die EGME-Methode als Vorschrift zur Bestimmung von Oberflächen in den "Procedures for Soil Analysis" (1992) aufgenommen.

In Anlehnung an die zitierten Arbeiten sollen hier monomineralische aufweitbare Schichtsilicate mit zwei von der Literatur leicht abweichenden, relativ einfach durchzuführenden Versuchsansätzen hinsichtlich Reproduzierbarkeit und möglicher Unterschiede zwischen hoch und niedrig geladenen Schichtstrukturen untersucht werden. Verwendet wurden dazu Montmorillonit Wyoming (SWY1) und Vermiculit Russland (RV; über Fa. Thermax, Österreich). Vorversuche an synthetischem Goethit und synthetischem Hämatit (nur äussere Oberflächen) mit guter Übereinstimmung von BET- und EGME-Oberfläche (Tabelle 1) liessen eine gewisse Berechtigung zur Anwendung der EGME-Methode erkennen. Die im gleichen Zusammenhang untersuchte Probe eines Niedermoor torfs dagegen (Tabelle 1) ergab nur sehr kleine EGME-Oberflächen, was auf eine beschränkte Anwendbarkeit der Methode in der vorliegenden Form bei Vorhandensein hoher Anteile organischer Substanz deutet.

|   | Goethit (synth.) | Hämatit (synth.) | Niedermoor torf |
|---|------------------|------------------|-----------------|
| $s_{\text{EGME}} (\text{m}^2/\text{g})$ | 66.81            | 2.70             | 49.75           |
| $s_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$  | 52.45            | 3.54             | -               |

Tab.1: Vergleich von EGME- und BET-Oberflächen (s = Oberfläche)

Für die Untersuchung der Schichtsilicate wurden die folgenden Punkte berücksichtigt:

- Einwaage
- Gleichgewichtseinstellung bei verschiedenen Formen der EGME-Adsorption
- Häufigkeit der Differenzwägung (Messintervall)
- Art der Probentrocknung
- Wertigkeit des Zwischenschichtkations

## 2. Versuchsdurchführung

Einwaage in Al-Schälchen → 110°C / 24 Stunden = Referenzgewicht RG → **Methode I**: Zugabe von 3 mL EGME od. **Methode II**: keine Zugabe von EGME → Exsikkator mit CaCl<sub>2</sub>/EGME-Puffer bei 20 mbar (automatische Regelung) → Differenzwägung nach x Stunden ⇒ EGME adsorbiert (EGME<sub>ad</sub>) → Exsikkator, Differenzwägung, etc.

Formel zur Berechnung der Oberfläche:

$$s \text{ (m}^2\text{/g)} = \text{EGME}_{\text{ad}} / (\text{RG} * \text{A}) \quad \text{A} = 2.86 * 10^{-4} \text{ g EGME / m}^2$$

## 3. Ergebnisse

### 3.1 Einwaage:

Im Bereich von 500 mg bis 2000 mg Einwaage konnten keine signifikanten Unterschiede in den bestimmten Oberflächen festgestellt werden, d.h. eine Einwaage von 500 mg ist ausreichend und wurde für die weiteren Versuche verwendet.

### 3.2 Gleichgewichtseinstellung:

Im direkten Vergleich konnte bei Methode I (Zugabe von EGME) nach ca. 48 Stunden eine Gleichgewichtseinstellung beobachtet werden. Die Adsorption über die Gasphase (Methode II) erschien dagegen zeitlich verzögert. Nach ca. 70 Stunden waren vergleichbare Werte erreicht.

### 3.3 Messintervall:

Die nach jeweils 24 Stunden und 72 Stunden durchgeführten Differenzwägungen wiesen keine signifikanten Unterschiede in den bestimmten Oberflächen auf. Der beim Öffnen des Exsikkators u.U. erfolgende Austausch mit der Raumluft (EGME ist unbegrenzt mit Wasser mischbar), bzw. der Ersatz von EGME-Molekülen durch H<sub>2</sub>O-Moleküle wirkt sich somit nicht auf die bestimmte Oberfläche aus.

### 3.4 Probentrocknung:

Durch die Gefriertrocknung wird bei den verwendeten Schichtsilikaten ein niedrigerer Hydratationszustand erreicht als bei Lufttrocknung. Nach 24 Stunden bei 110°C zeigen die Proben eine Gewichtszunahme durch Übergang in einen höheren Hydratationszustand. Gleichzeitig durchgeführte Messungen an gefriergetrockneten und luftgetrockneten Proben liessen keine Unterschiede in den bestimmten Oberflächen erkennen, d.h. die Art der Probentrocknung hat keinen messbaren Einfluss auf die mit EGME bestimmbare Oberfläche.

### 3.5 Zwischenschichtkationen:

Ein Einfluss der Wertigkeit des Zwischenschichtkations ist besonders beim SWY1 (Abb.1a) deutlich, mit vergleichbaren Oberflächen für Mg<sup>2+</sup> und Ca<sup>2+</sup>. Beim RV (Abb.1b) sind die Unterschiede in der Oberfläche bei 1- und 2-wertigen Kationen weniger stark ausgeprägt. Vermutlich wirkt sich hier die hohe Schichtladung aus, die eine 'dichtere' Besetzung der Zwischenschicht verursacht und damit wenig Platz für EGME-Moleküle lässt. Röntgenographische

Untersuchungen zeigen beim SWY1 eine vom Kation unabhängige Aufweitung nach Behandlung mit EGME, während der RV nach Versetzen mit EGME die dem jeweiligen Kation entsprechenden  $d_{001}$ -Werte aufweist.

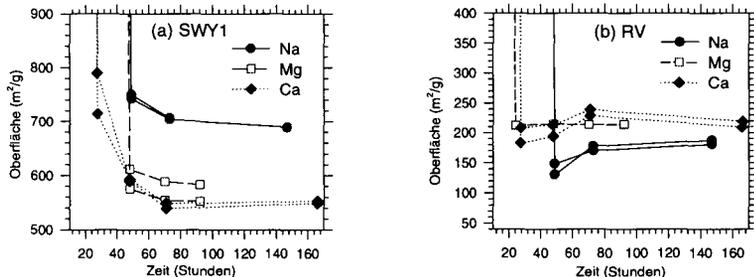


Abb. 1: Mit EGME bestimmte Oberflächen von Montmorillonit SWY1 (a) und Russischem Vermiculit RV (b) bei verschiedenen Zwischenschichtbelegungen (Methode I)

#### 4. Fazit

Die hier durchgeführten Oberflächenbestimmungen mit EGME ergaben eine gute Reproduzierbarkeit der Werte mit einem Schwankungsbereich von ca.  $\pm 33 \text{ m}^2/\text{g}$  beim Montmorillonit SWY1 und ca.  $\pm 62 \text{ m}^2/\text{g}$  beim Russischen Vermiculit RV. Die unterschiedliche Schichtladung beider Tonminerale spiegelt sich, in Übereinstimmung mit röntgenographischen Ergebnissen, in den EGME-Oberflächen der mit 1- und 2-wertigen Kationen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) belegten Proben wieder. Die ermittelten Oberflächenwerte selber sollten, u.a. wegen der Verwendung des Faktors für (idealen) Montmorillonit und der vermutlich unterschiedlichen Form der Adsorption von EGME-Molekülen an den Oberflächen der einzelnen Schichtstrukturen (s. z.B. ELTANTAWY & ARNOLD), nicht als Absolutwerte verstanden werden. Die EGME-Methode ist daher vor allem für relative Vergleiche von Mineralen und auch Bodenproben bei stark standardisierter Vorgehensweise (z.B. Festlegung des Gleichgewichtszustandes auf 48 Stunden Reaktionsdauer bei Vorgehen nach Methode I) geeignet, wobei vielleicht besser von "EGME-Oberflächen" gesprochen werden sollte.

#### 5. Literatur

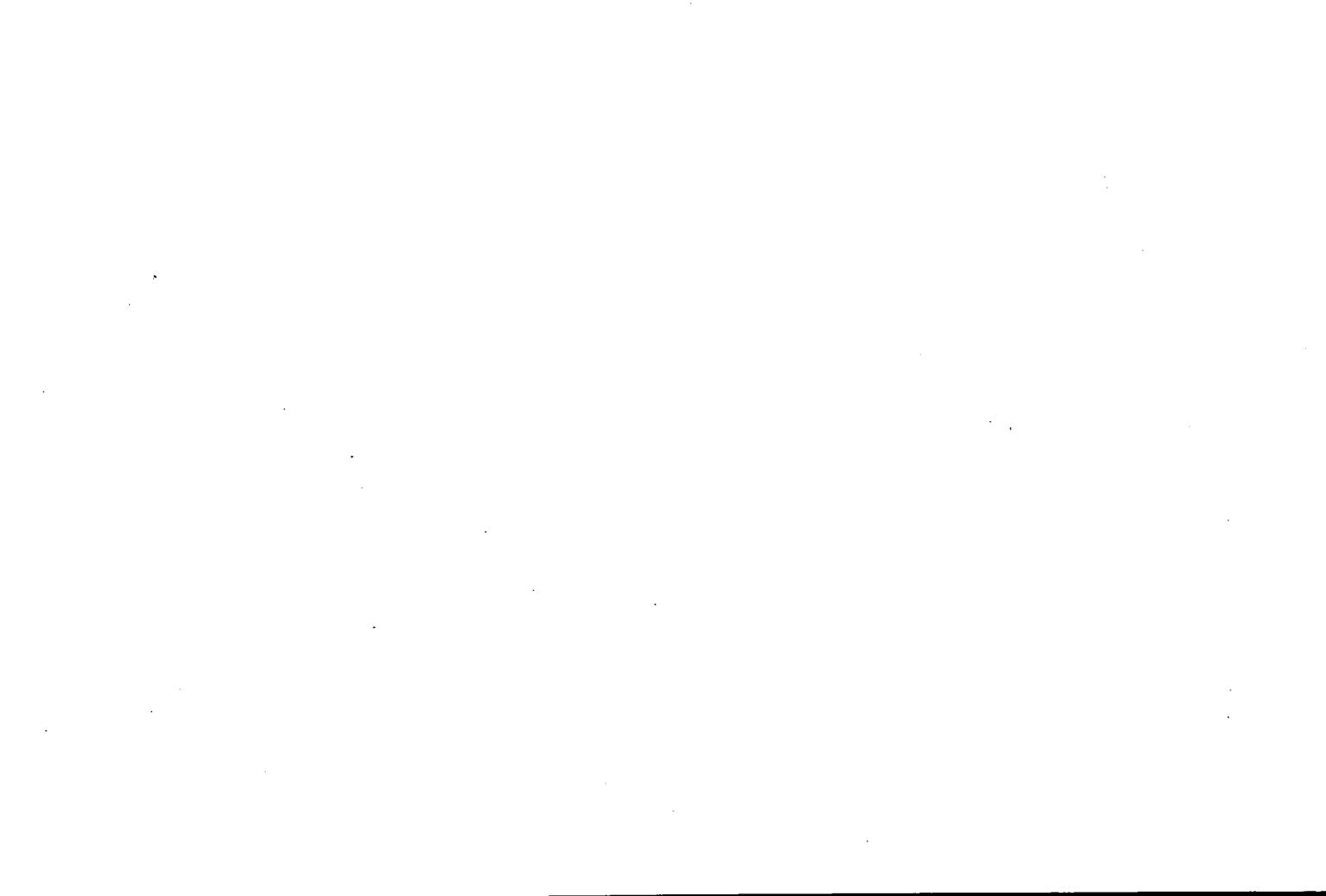
BOWER, C.A. & GSCHWEND, F.B. (1952) Ethylene glycol retention by soils as a measure of surface area and interlayer swelling. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 16: 342-345

CARTER, D.L. et al. (1965) Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. Soil Science 100, No. 5: 356-360

ELTANTAWY, I.M. & ARNOLD, P.W. (1973) Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimations of clays. Journal of Soil Science, Vol. 24, No. 2: 232-238

TILLER, K.G. & SMITH, L.H. (1990) Limitations of EGME retention to estimate the surface area of soils. Aust. J. Soil Res., 28: 1-26

Procedures for Soil Analysis, van Reeuwijk, L.P., ed. (1992), International Soil Reference and Information Centre Wageningen - The Netherlands, Technical Paper, No. 9



## Sorption organischer Chemikalien in Böden anthropogener Substrate (Stadtböden)

von

QUINGLAN,W.; BLUME,H.-P.; REXILIUS,L.; FÖLSCHOW,M.; SCHLEUSS,U.

### 1. Einleitung

Der  $K_f$ -Wert, die Sorptionskonstante nach Freundlich, wird oft als ein Maß für das Sorptionsvermögen von Böden verwendet. Für natürliche Böden kann der  $K_f$ -Wert aus dem Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden und dem  $K_{OC}$ -Wert der betrachteten Chemikalien abgeleitet werden ( $K_f = 100 K_{OC} \times C_{org}\%$ ) (z. B. Green & Karickhoff 1990, Blume & Ahlsdorf 1993). Es stellt sich die Frage, ob dieses Konzept auch für Böden anthropogener Substrate, die sich beispielsweise aus Bauschutt, Hausmüll, Klärschlamm, Flugasche und Kipplehm entwickelt haben, geeignet ist.

Dazu wurden die Sorptionsisothermen von vier Referenzchemikalien Nitrobenzol, Atrazin, 2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure) und PCP (Pentachlorphenol) an verschiedenen Böden anthropogener Substrate bestimmt. Nitrobenzol ist ladungsneutral und nicht protonierbar; Atrazin ist eine schwache Base, die durch Protonierung positiv geladen werden kann; 2,4-D und PCP sind schwache Säuren, die im neutralen Medium in der anionischen und bei niedrigem pH in der nicht-ionischen Form vorliegen. Dadurch ist ein großes Spektrum möglicher Wechselwirkungen abgedeckt.

Die Korrelation zwischen den  $K_f$ -Werten und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden wurde statistisch ausgewertet. Das Sorptionsverhalten von Böden anthropogener Substrate wurde verglichen mit dem von Böden natürlicher Substrate (Kukowski 1989).

### 2. Material und Methoden

#### 2.1. Bodenproben

Für die Sorptionsversuche wurden luftgetrocknete und auf <2 mm gesiebte Bodenproben verwendet. Ausgewählte Eigenschaften der untersuchten Böden sind Tab. 1 zu entnehmen.

---

\* Ökologiezentrum der Universität Kiel, Schauenburger Str. 112, 24118 Kiel

\*\* Pflanzenschutzamt des Landes Schleswig-Holstein, Westring 383, 24118 Kiel

\*\*\* Zentrum für Agrarlandschafts- und Landnutzungsforschung, Eberswalder Str. 84, 15374 Müncheberg

**Blackcarbon** ist die durch NaOH (0,1 M) nicht extrahierbare und durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)-Behandlung nicht oxidierbare Fraktion organischer Bodensubstanz. Ergebnisse <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischer Untersuchungen zeigen, daß diese Fraktion vorwiegend polyaromatische Kohlenwasserstoffe, aber kaum Carboxyl-, Hydroxyl- (einschließlich phenolischer) Gruppen enthält (Wu et al. 1997 a).

Tab. 1: Ausgewählte Eigenschaften einiger untersuchter Böden (<2 mm)

| Horiz.   | Tiefe<br>(cm) | pH<br>(CaCl <sub>2</sub> ) | Ton<br>(%) | C <sub>org</sub><br>(%) | Blackcarbon<br>(% C <sub>org</sub> ) | KAK<br>(cmol <sub>e</sub> /kg) | Fe <sub>d</sub><br>(%) | C/N |
|--|---------------|----------------------------|------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|------------------------|-----|
| <b>Ockerreduktosol aus Klärschlamm unter Grasvegetation (Ki-1)</b>               |               |                            |            |                         |                                      |                                |                        |     |
| Ah   | 0-20          | 7,4                        | 26         | 9,2                     | 18                                   | 563                            | 5,0                    | 11  |
| yYr  | 20-38         | 7,4                        | 36         | 10,0                    | 20                                   | 757                            | 5,0                    | 12  |
| <b>Normpararendzina aus Trümmerschutt unter Laubwald (Ki-4)</b>                  |               |                            |            |                         |                                      |                                |                        |     |
| Ah   | 0-20          | 7,3                        | 14         | 2,1                     | 25                                   | 143                            | 0,4                    | 17  |
| yC   | 20-45         | 7,6                        | 8          | 1,0                     | 73                                   | 69                             | 0,4                    | 25  |
| <b>Pararendzina-Hortisol aus Hausmüll unter Kraut- und Parkvegetation (Ki-5)</b> |               |                            |            |                         |                                      |                                |                        |     |
| Ah <sub>1</sub>  | 0-12          | 6,8                        | 8          | 7,5                     | 36                                   | 209                            | 0,8                    | 27  |
| Ah <sub>2</sub>  | 12-30         | 7,1                        | 6          | 5,1                     | 50                                   | 133                            | 0,9                    | 39  |
| <b>Humuspararendzina aus Flugasche unter Gras- und Krautvegetation (Ha-10)</b>   |               |                            |            |                         |                                      |                                |                        |     |
| Ah   | 0-5           | 7,7                        | 6          | 14,5                    | 82                                   | 264                            | n.b.                   | 89  |
| yC   | 5-30          | 7,8                        | 3          | 23,5                    | 70                                   | 179                            | n.b.                   | 121 |
| <b>Dystropher Normregosol aus Kippelhm unter Laubwald (Ha-11)</b>                |               |                            |            |                         |                                      |                                |                        |     |
| Ah   | 0-5           | 3,5                        | 27         | 7,0                     | 3                                    | 265                            | n.b.                   | 59  |
| jC   | 5-15          | 3,1                        | 19         | 5,9                     | 2                                    | 234                            | n.b.                   | 58  |
| <b>Reduktosols aus Kokereiabfällen (Stu-12.5)</b>                                |               |                            |            |                         |                                      |                                |                        |     |
| yYr  | 31-80         | 2,0                        | 47         | 7,6                     | n.b.                                 | 132                            | n.b.                   | 7   |

## 2.2. Bestimmung der Sorptionsisothermen (Abend et al. 1995, Wu et al. 1997 b)

Die Sorptionsversuche wurden nach der OECD-Richtlinie 106 (OECD 1981) bei einem Boden/Lösungs-Verhältnis von 1:5 und einer Ionenstärke von 0,01 M (wäßrige CaCl<sub>2</sub>) bei 25 °C durchgeführt.

Die sorbierte Stoffmenge wurde aus der Konzentrationsdifferenz vor und nach der Einstellung des Sorptionsgleichgewichts (24 h) berechnet. Die Sorptionsisothermen wurden nach dem Modell von Freundlich ausgewertet.

## 3. Resultate und Diskussion

Bei allen vier untersuchten Chemikalien, Nitrobenzol, Atrazin, 2,4-D und PCP, wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen lgK<sub>f</sub> und lg(C<sub>org</sub> %) für die meisten untersuchten Böden festgestellt. Ausnahmen waren Böden mit niedrigem pH und Böden aus Flugasche, die bis zu 82 % der gesamten organischen Bodensubstanz als Blackcarbon enthielten.

Das extrem hohe Sorptionsvermögen von Flugasche läßt sich mit ihrer großen spezifischen Ober-

fläche von 110 m<sup>2</sup>/g und dem hohen Gehalt an Blackcarbon erklären. Die hydrophobe Oberfläche des Blackcarbons ermöglicht die Bindung durch hydrophobe Wechselwirkungen.

Das hohe Sorptionsvermögen von Böden mit niedrigem pH läßt sich mit der Protonierung der Sorbatmoleküle und der Humuskörper erklären. Nitrobenzol zeigt als nicht ionisierbares Molekül z. B. keine Abweichung bei der Sorption an den Bodenproben mit niedrigem pH (vgl. Ha-11 und Stu-12.5 in Abb. 1).

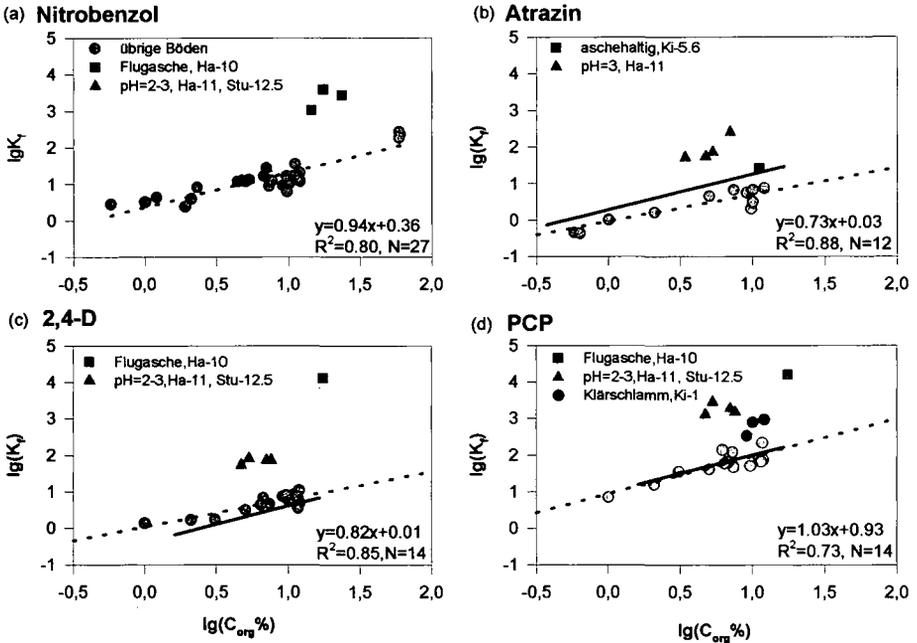


Abb. 1 : Zusammenhang zwischen den  $K_f$ -Werten und den Gehalten an organischem Kohlenstoff für die Sorption von Nitrobenzol, Atrazin, 2,4-D und PCP in Böden anthropogener Substrate; ----- : Regression für Böden aus nicht kohlehaltigen anthropogenen Substraten ( $5 < \text{pH} < 8$ ); ——— : Regression für Böden natürlicher Substrate ( $5 < \text{pH} < 8$ ) (nach Kukowski 1989)

Zum Vergleich wurden in Abb. 1 auch die Regressionsgeraden zwischen  $\lg K_f$  und  $\lg(C_{\text{org}}\%)$  für die Sorption von Atrazin, 2,4-D und PCP in natürlichen Böden dargestellt (Kukowski 1989).

Die beiden Regressionsgeraden der Böden aus natürlichen und anthropogenen Substraten zeigen gewisse Ähnlichkeiten: 1. Die Steigung der beiden Geraden liegt bei allen vier untersuchten Chemikalien bei ca. 1. Dies bedeutet, daß der  $K_f$ -Wert mit zunehmendem  $C_{\text{org}}$ -Gehalt fast proportional

ansteigt. Somit erscheint die Anwendung des  $K_{OC}$ -Wertes für eine grobe Abschätzung des  $K_F$ -Wertes auch für die untersuchten Böden anthropogener Substrate gerechtfertigt. 2. Die beiden Geraden haben ähnliche Achsenabschnitte. Das bedeutet, daß die organische Substanz in verschiedenen Böden, bestehen sie nun aus natürlichen oder aus anthropogenen Substraten, ähnliche Affinität zeigt. Folglich lassen sich publizierte  $K_{OC}$ -Werte, die in Böden natürlicher Substrate bestimmt wurden (z. B. Rippen 1984), auch auf Böden anthropogener Substrate übertragen.

#### 4. Schlußfolgerung

Die Ergebnisse der hier beschriebenen Versuche zeigen, daß die organische Substanz in Böden aus natürlichen, aber auch solchen aus anthropogenen Substraten (Hausmüll, Bauschutt, Klärschlamm und Kipplehm von Braunkohle) ein vergleichbares Sorptionsverhalten gegenüber Nitrobenzol, Atrazin, 2,4-D und PCP aufweist. Daher läßt sich der  $K_F$ -Wert für Böden anthropogener Substrate auch aus dem Gehalt an organischem Kohlenstoff und dem  $K_{OC}$ -Wert grob abschätzen. Bei „sauren“ Böden muß allerdings der pH-Einfluß auf die Sorption berücksichtigt werden. Jedoch läßt sich diese Schätzmethode nicht bei Böden aus Flugasche anwenden, da diese wegen der teilweise sehr hohen Gehalte an Blackcarbon ein stark abweichendes Sorptionsverhalten zeigen.

#### Danksagung

Besonders danken möchten wir an dieser Stelle Frau D. Rexilius für die sorgfältige Durchführung der umfangreichen Laborarbeiten. Diese Arbeit ist Teil des Verbundprojektes „Bewertung anthropogener Stadtböden“, an dem die Universitäten von Berlin (TU), Halle-Wittenberg, Hohenheim, Kiel und Rostock beteiligt waren. Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMFT) finanziell gefördert (Projekt-Nr.033195A3).

#### 5. Literatur

- Abend, S., Q. Wu und H.-P. Blume (1995): Atrazin-Bindung in Böden anthropogener Substrate. *Mitteil. Dtsch. Bodenkdl. Ges.* 76, 199-202
- Blume, H.-P. und B. Ahlsdorf (1993): Prediction of pesticide behaviour in soil by means of simple field tests. *Ecotox. Environm. Safety* 24, 313-332
- Green, R. E. & S. W. Karickhoff (1990): Sorption estimates for Modeling. In: H.H. Cheng (ed.): *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*, SSSA Book Series No. 2, Madison, WI (USA), 79-101
- Kukowski, H. (1989): Untersuchungen zur Ad- und Desorption ausgewählter Chemikalien in Böden. *SchrR. Inst. Pflanzenernähr. Bodenkdl.*, Universität Kiel, 7, 190 Seiten
- OECD (1981): OECD-Guideline for testing chemicals 106: Adsorption/Desorption, 1-23, Paris
- Rippen, G. (1984): *Handbuch der Umweltchemikalien*. Ecomed, Landsberg
- Wagenet, R. J. und P. S. C. Rao (1990): Modeling Pesticide Fate in Soils. In: H. H. Cheng (ed.): *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*, SSSA Book Series No. 2, Madison, WI (USA), 52-77
- Wu, Q., H.-P. Blume und U. Schleuß (1997 a): Humuskörper. In: H.-P. Blume und U. Schleuß (Hrsg.): *Bewertung anthropogener Stadtböden*. *SchrR. Inst. Pflanzenernähr. Bodenkdl.*, Universität Kiel, 38, 22-31
- Wu, Q., H.-P. Blume, L. Rexilius, S. Abend und U. Schleuß (1997 b): Sorption of organic chemicals in urbic anthrosols. Proc. 9th Conf. International Soil Conservation Organisation“ (ISCO), „Towards Sustainable Land Use“, Bonn, 26.-30. August 1996 (im Druck)

**BEITRÄGE**

**SYMPOSIUM KOMMISSION I**

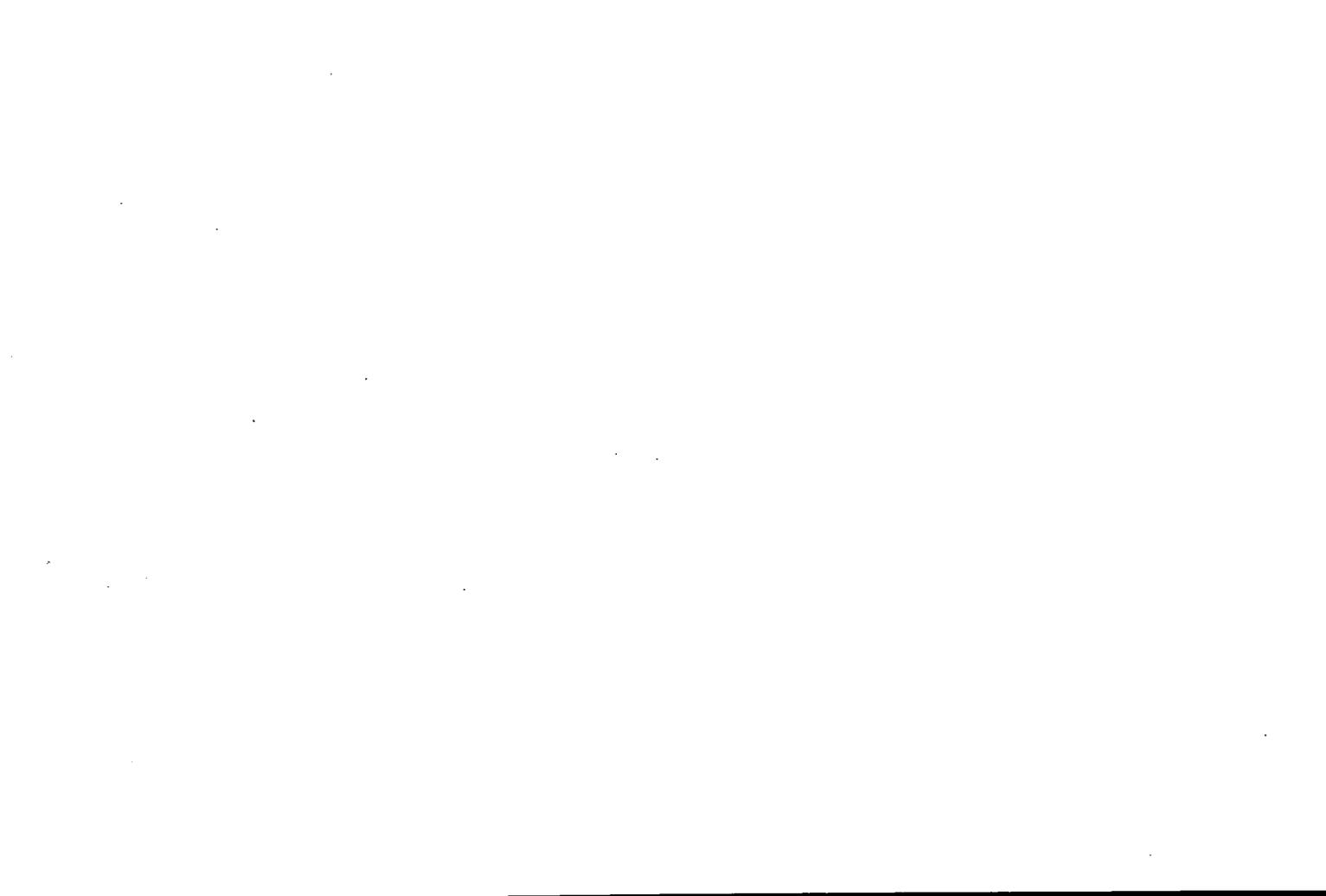
**UND**

**KOMMISSION II**

**Band 85**

**Heft I**

**1997**



## Einfluß der Oberflächenladung auf die Gefügebildung bei Ton

von

BUHRKE, A.; BACHMANN, J.; FISCHER, W. R.

Die Gefügebildung bei Ton wird im wesentlichen auf hydraulische und mechanische Spannungsänderungen zurückgeführt. Quellungs- oder Schrumpfrisse treten jedoch auch bei wassergesättigten Tonproben durch Kationenumbeladung der Tonmineraloberfläche auf, wie Untersuchungen z.B. von HASENPATT (1988) gezeigt haben. Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe von Perkolationsversuchen zu überprüfen, wie groß der Einfluß der äußeren Oberflächenladung ( $Q_{ek}$ ) von Tonmineralen auf eine Gefügebildung bzw. -umbildung ist. Durch die Messung des Strömungspotentials bei gleichzeitiger Titration mit ladungsneutralisierenden Polyelektrolyten kann die  $Q_{ek}$  qualitativ bestimmt werden (BÖCKENHOFF et al., 1997).

Wie frühere Ergebnisse zeigten (BACHMANN et al., 1996), führt eine steigende Belegung mit organischen Kationen (hier: Hexadecylpyridiniumchlorid-HDPY) zu einer Reduzierung der  $Q_{ek}$  und zu einem Ladungsumschlag. Der  $k_f$ -Wert durchläuft im Bereich des Ladungsnullpunktes ein Maximum. Bei der geringsten  $Q_{ek}$  tritt verstärkte Aggregierung (Röntgenmikroskopische Aufnahmen) ein, dies hat eine Erhöhung des  $k_f$ -Wertes zur Folge. Diese Ergebnisse konnten auch in neueren Untersuchungen bestätigt werden. Die Perkolat mit einer HDPY-Lösung (35 mmol/L) durch einen mechanisch verdichteten, Ca-belegten Ton bewirkt mit zunehmend durchlaufenden Porenvolumina einen starken Anstieg des  $k_f$ -Wertes. Zunächst optische Beobachtungen zeigen eine Volumenzunahme und eine Gefügebildung in dem oberen Bereich des eingefüllten Tons. Die Umbelegung mit HDPY erfolgt in Form einer kolbenförmigen Adsorptionsfront, die gegenüber dem Volumenfluß der Wassers stark retardiert ist. Durch das über die Kationenaustauschkapazität hinaus adsorbierte HDPY kommt es im oberen, aggregierten Bereich zu einem Ladungsumschlag ( $Q_{ek} = + 200 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ). Alle tieferen Schichten, ohne optische Gefügeveränderung, weisen eine  $Q_{ek}$  von  $- 24 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$  auf.

Die Belegung mit organischen Kationen führt sowohl bei dem sedimentierten, als auch bei dem verdichteten Ton zu einer unterschiedlichen Gefügebildung bzw. -veränderung. Untersuchungen der  $k_f$ -Werte und der  $Q_{ek}$  ergeben eine deutliche Abhängigkeit, die sich auch im mikroskopischen und makroskopischen Gefügebau zeigt.

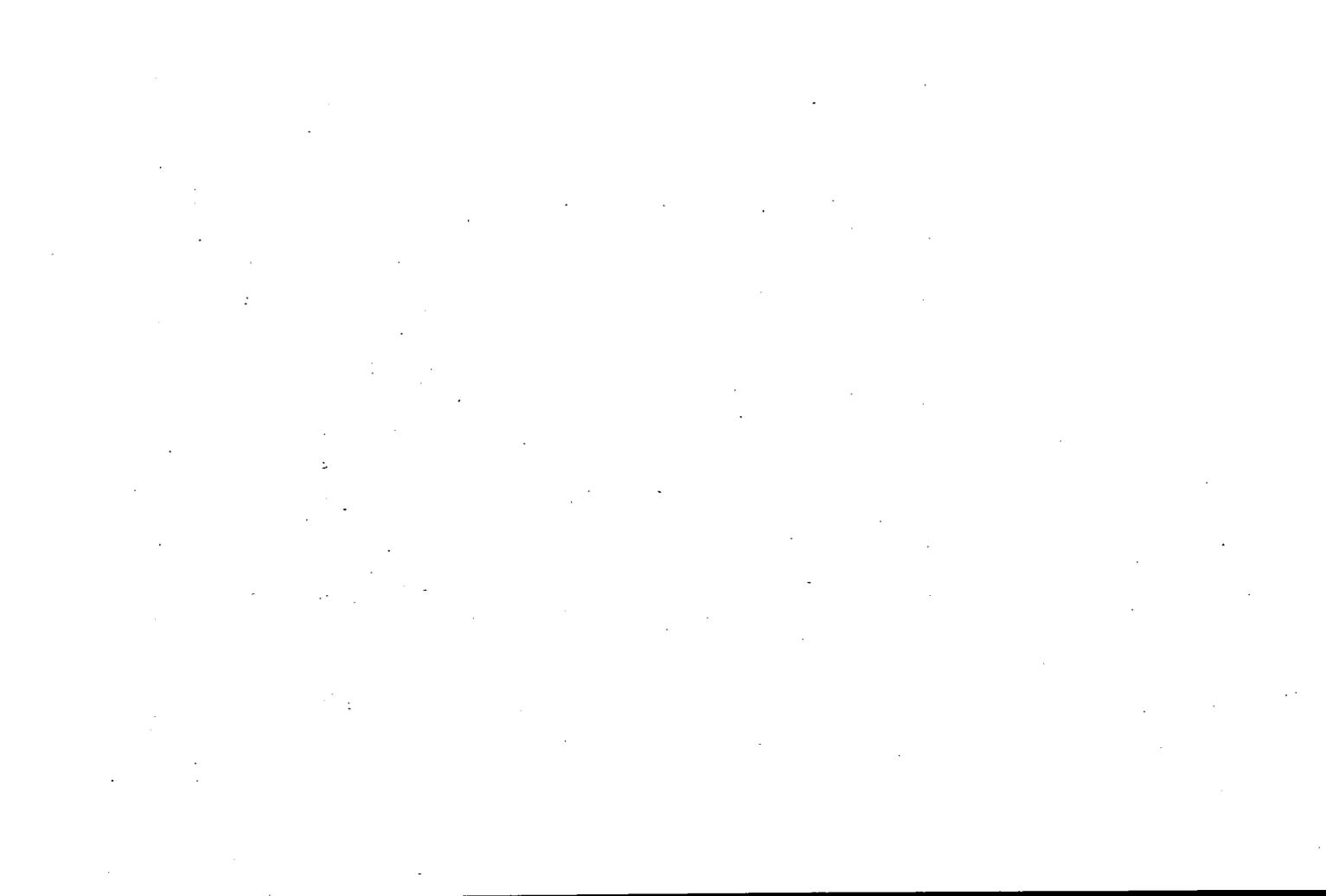
Bei geringer HDPY-Belegung beruhen Aggregierungsvorgänge größtenteils auf der Komprimierung der diffusen Doppelschicht der Tonminerale, bei höherer Belegung spielen auch hydrophobe Wechselwirkungen eine Rolle.

BACHMANN, J., A. BUHRKE und W. R. FISCHER (1996): Einfluß der Partikelladung auf den  $k_f$ -Wert eines sedimentierten Tons. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellschaft*, 80, 283-286.

BÖCKENHOFF, K., S. GALL und W. R. FISCHER (1997): Die Oberflächenladung der Ton-Humusfraktion aus Schwarzerden als Funktion von pH und Ca-Konzentration. *Z. Pflanzenernähr. und Bodenk.* 160, 341-346.

HASENPATT, R. (1988): Bodenmechanische Veränderungen reiner Tone durch Adsorption chemischer Verbindungen (Batch- und Diffusionsversuche), Dissertation, *Mitteilgn. des Inst. für Grundbau und Bodenmechanik* 134, ETH Zürich.

\* Institut für Bodenkunde der Universität Hannover, Herrenhäuserstr. 2, D-30429 Hannover  
e-mail: buhrke@mbox.ifbk.uni-hannover.de



## Wirkung der löslichen Kieselsäure auf verschiedene Bodenparameter landwirtschaftlich genutzter Böden

von

EURICH-MENDEN, B.; WEGENER, H.-R.; MOLL, W.

### 1 Einleitung und Fragestellung

Silicatische Kalke, sogenannte Industriekalke wie Hütten- und Thomaskalk enthalten bis zu 33 %  $\text{SiO}_2$ , welches in einer Ca-silicatischen Bindung vorliegt. Löst sich der Kalk im Boden, wird neben Calcium eine nicht unerhebliche Menge an Silicium in Form von Kieselsäure frei.

Aus dieser Kenntnis ergaben sich u. a. folgende Fragestellungen, die am Insitut für Bodenkunde und Bodenerhaltung in Gießen untersucht wurden:

1. Wie läßt sich der lösliche Si-Anteil der silicatischen Kalke im Boden erfassen?
2. Wie wirkt der Anteil löslicher Kieselsäure auf die Phosphorgehalte des Bodens?
3. Gibt es einen Zusammenhang zwischen der Menge löslicher Kieselsäure und der Aggregatstabilität des Bodens und wie läßt sich dieser Zusammenhang darstellen?

### 2 Standort

Aus einem Kalkdüngungsversuch der Thomasdünger AG in Arzdorf, Rhein-Sieg-Kreis, wurden in regelmäßigen Abständen Bodenproben entnommen. Der Boden am Standort ist eine Parabraunerde aus lößlehmhaltigem Solifluktuionsmaterial, die vorherrschende Bodenart im Oberboden ist ein stark lehmiger Schluff (Ul4).

Der Versuch wurde 1975 im lateinischen Quadrat mit vier Varianten angelegt: ohne Kalk (OK, kein  $\text{SiO}_2$ ), Mergelkalk (MK, kein  $\text{SiO}_2$ ), Hüttenkalk (HK, 33 %  $\text{SiO}_2$ ), Thomaskalk (TK, 12 %  $\text{SiO}_2$ ). Die durchschnittlich gedüngte Kalkmenge betrug bis 1994 jährlich 500 dt CaO/ha.

### 3 Untersuchungsmethoden

*lösliche Kieselsäure:* im  $\text{CaCl}_2$ -Extrakt (0,0125 mol/l, 10 g Feinboden mit 100 ml Lösung, 2 h über Kopf schütteln, filtrieren), photometrische Bestimmung nach KÖSTER (1979)

*pflanzenverfügbarer Phosphor:* im CAL-Extrakt, photometrische Bestimmung (VDLUFA 1991)

*Aggregatstabilität:* Perkolationsmethode nach BECHER und KAINZ (1983), Auswertung der Perkolationsröhrchen nach der Perkolationsmethode mit Hilfe des Bildanalysegerätes der Firma Optimas

*Si-Anreicherung am Aggregatrand:* Mikrosondenanalyse an Dünnschliffen (25-30  $\mu\text{m}$ ) von Aggregaten ( $\varnothing$  3-5 mm) mit einer Cameca-Mikrosonde. Gemessen wurden die Oxidgehalte der Elemente Si, Al, Fe, K, Ca und Na entlang einer Meßlinie, die diagonal vom Aggregatrand zum Aggregatkern in das Aggregat gelegt wurde.

\* Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, Bartningstr. 49, 64289 Darmstadt

\*\* Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung, Wiesenstr. 3-5, 35390 Gießen

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Lösliche Kieselsäure

Zur Ermittlung des löslichen Si-Anteils aus den silicatischen Kalken wurden verschiedene Extraktionen durchgeführt. Als Extraktionsmittel wurden Ammonium-Oxalat-, Wasser- und Calcium-Chlorid-Lösungen verwendet. Am besten konnte der lösliche Si-Anteil der silicatischen Kalke in einer verdünnten Calcium-Chlorid-Lösung erfaßt werden (s. Abb. 1).

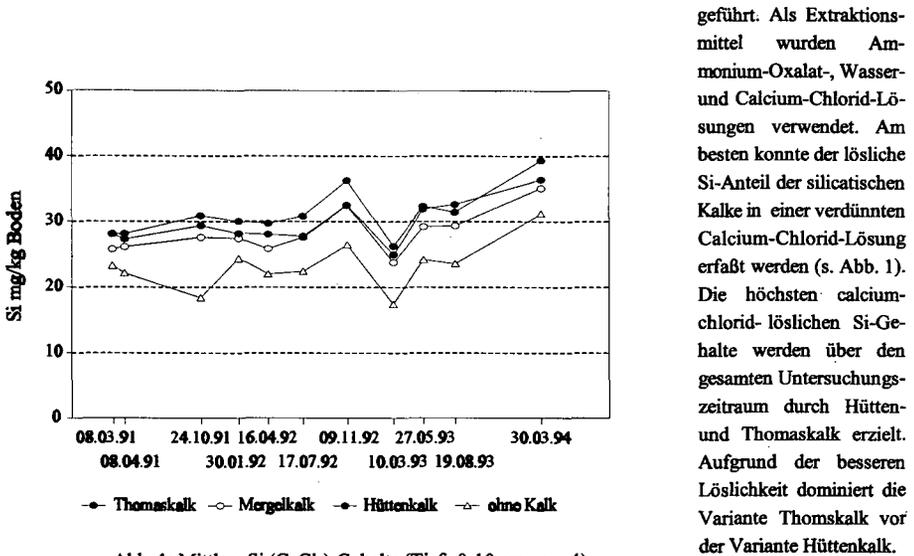


Abb. 1: Mittlere Si (CaCl<sub>2</sub>)-Gehalte (Tiefe 0-10 cm, n = 4)

### 4.2 Pflanzenverfügbare Phosphor

Durch die Anwendung der silicatischen Kalke konnte der Gehalt an pflanzenverfügbarem Phosphor im Boden erhöht werden (s. Abb. 2).

Diese Ergebnisse decken sich mit zahlreichen Angaben aus der Literatur. Die höchsten Gehalte werden durch die Anwendung von Thomaskalk erzielt. Thomaskalk selbst enthält 8 % Phosphat. Dieses Phosphat ist zunächst wasserunlöslich und muß durch Säureangriff in eine lösliche Form überführt werden. Aufgrund dieser zeitlichen Verzögerung kommt es zu einer späteren Freisetzung und einer späteren Immobilisierung des Phosphors, was letztlich zu einem höheren pflanzenverfügbaren P-

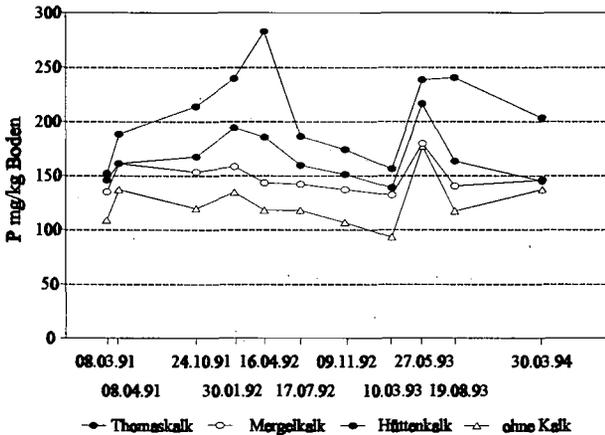


Abb. 2: Mittlere P (CAL)-Gehalte (Tiefe 0-10 cm, n=4)

Niveau führt. Die drei restlichen Varianten wurden mit einer P-Ausgleichsdüngung (Triple-Superphosphat) gedüngt und sind somit direkt miteinander vergleichbar. Insbesondere die Düngung mit Hüttenkalk führt zu einer zusätzlichen Freisetzung von leicht gebundener Phosphorsäure. Die Kieselsäure, die sich nach und nach aus dem Hüttenkalk löst, desorbiert die an Aluminium- und Eisenoxydhydrate gebundenen Phosphationen.

### 4.3 Aggregatstabilität

Die Ergebnisse der Perkolationsmessungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Perkolatsummen, die als Maß für die Aggregatstabilität herangezogen werden, zeigen neben den Winterminima und den Sommermaxima auch zwischen den Varianten signifikante Unterschiede.

Tab. 1: Mittlere Perkolationssummen (4 Varianten, n=4)

| Varianten  | Mittlere Perkolationssummen (ml/10 min) |          |          |           |           |          |
|------------|---|----------|----------|-----------|-----------|----------|
|            | 08.03.91                                | 24.10.91 | 30.01.92 | 10.03.93  | 19.08.93  | 30.03.94 |
| Thomaskalk | 144,96 a*                               | 296,02 a | 300,46 a | 206,69 ab | 410,45 a  | 167,26 a |
| Mergelkalk | 134,07 a                                | 266,01 a | 179,27 b | 188,86 ab | 321,66 ab | 138,73 a |
| Hüttenkalk | 131,19 a                                | 266,91 a | 276,40 a | 218,10 a  | 394,95 a  | 152,75 a |
| ohne Kalk  | 108,56 a                                | 90,07 b  | 134,16 b | 111,18 b  | 205,71 b  | 108,34 a |

\*verschiedene Buchstaben zeigen signifikante Unterschiede für den jeweiligen Probenahmeterrin an,  $\alpha = 5\%$



Variante Mergelkalk



Variante Thomaskalk

Mit Hilfe der Bildanalyse konnte gezeigt werden, daß die Aggregate der Variante Thomaskalk während der Perkolationsmessung Bruchstücke bilden, zwischen denen stabile Perkolationskanäle entstehen (s. Abb. 3, rechte Aufnahme). Durch diese Kanäle kann das perkolierende Wasser ungehindert abfließen, was auch durch die deutlich höheren Perkolationssummen dieser Variante ausgedrückt wird. Im Vergleich dazu ist links in der Abbildung 3 ein Längsschnitt durch ein Perkolationsröhrchen der Variante Mergelkalk dargestellt. Diese Variante, die zwar Kalk, aber keine Kieselsäure enthält, zeigt dichtere und unregelmäßigere Bereiche, in denen die Bruchstücke der Aggregate durch die Perkolationsröhrchen zu größeren, deutlich instabileren Aggregaten zusammengefließen sind. Die im Vergleich zur Variante Thomaskalk durchgeflossene Wassermenge war deutlich geringer.

Abb. 3: Längsschnitte durch zwei Perkolationsröhrchen: links Variante MK, rechts TK, nach der Perkolationsmessung, Aufnahme durch Bildanalysegerät, Länge des Originalröhrchens 10 cm, Durchmesser 15 mm.

#### 4.4 Si-Anreicherung am Aggregatrand

In Abbildung 4 ist das Ergebnis einer Mikrosondenanalyse für die Variante Thomaskalk dargestellt. Es wurden einzelne, ausgewählte Aggregate auf eine eventuelle Si-Anreicherung am Aggregatrand untersucht.

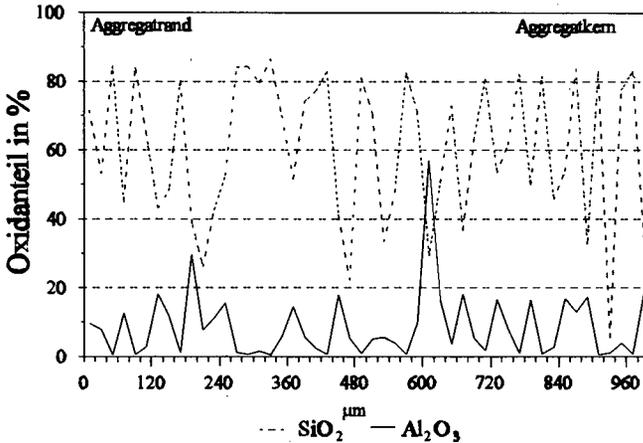


Abb. 4: Ergebnisse einer Mikrosondenanalyse, Aggregat der Variante Thomaskalk, Meßabstand 20 μm

In sogenannten Punkt-Messungen erfolgten 50 Messungen im 20-μm-Abstand vom Aggregatrand hin zum Aggregatkern. Die SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen schwanken zwischen 20 und 86 %, die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte liegen zwischen 0 und 56 %. Die besondere Schwierigkeit bei den durchgeführten Mikrosondenanalysen besteht in der Zuordnung der gemessenen Oxidanteile und deren Identifikation. Untersuchungen von HILLER (1991) zeigen, daß die Analyse von silicatischem Bodenfeinmaterial je nach Ausgangssubstrat stark schwankende Oxidanteile aufweist. Messungen, deren Si:Al-Quotient 1-3:1 ergeben, weisen auf die Anwesenheit von Silicaten hin. Steigt der Si:Al-Quotient auf über 100:1, werden vorwiegend lithogene Minerale, in erster Linie Quarz erfaßt. Eine Kieselsäureausfällung auf den Aggregaträndern als ein möglicher Stabilisierungsmechanismus der Aggregate konnte in keiner Probe nachgewiesen werden. Die SiO<sub>2</sub>-Gehalte der untersuchten Proben waren über die gesamte Meßstrecke relativ gleichbleibend hoch. Alle anderen untersuchten Oxidgehalte (Al, Fe, K, Ca, Na) gehen bei den SiO<sub>2</sub>-Peaks auf nahezu Null zurück. Da es sich bei diesen Peaks weder um reinen Quarz (hier müßten die Peaks 100% SiO<sub>2</sub> ergeben), noch um Silicate handelt (Si:Al-Quotient deutlich über 100) wird von einer gleichmäßigen Infiltration der Kieselsäure in diese Aggregatbereiche ausgegangen. Dies könnte die Ursache für die nachgewiesene höhere Aggregatstabilität der Variante Thomaskalk sein.

#### 5 Literatur

- BECHER, H.H. und KAINZ, M. (1983): Auswirkungen einer langjährigen Stallmistdüngung auf das Bodengefüge im Lößgebiet bei Straubing. *Z. Acker- und Pflanzenbau*, **152**, 152-158
- HILLER, D.A. (1991): Elektromikrostrahlanalysen zur Erfassung der Schwermetallbindungsformen in Böden unterschiedlicher Schwermetallbelastung. *Bonner Bodenkundl. Abhandlungen*, **4**, 172 S.
- KÖSTER, H. M. (1979): Die chemische Silikatanalyse: SiO<sub>2</sub>-Bestimmung, Springer Verlag
- VDLUF (1991): Methodenhandbuch 1. Die Untersuchung von Böden. 4. Aufl. Darmstadt

**Einfluß von Ad-/Desorptionsprozessen und deren Kinetik auf den Stofftransport im Boden: 2. Schätzverfahren zur Identifikation von Sorptionsprozessen mit Diffusion und von bodenphysikalischen Eigenschaften**

von

**KLENNERT,A.; HELFRICH,H.-P.**

**1. Einleitung** Zur Identifikation von Sorptionsprozessen für Stoffe verschiedener Matrixaffinität aus Labor- und Feldversuchen ist ein abstraktes Modell implementiert worden. Die unbekannt Parameter, die die genauen Größenordnungen der ablaufenden Prozesse bestimmen, werden geschätzt und mit Hilfe statistischer Verfahren die Anpassungen beurteilt und das Modell verifiziert.

**2. Beschreibung von Sorptionsprozessen** Das Modell zur Beschreibung von Sorptionsprozessen soll anhand einer schematischen Darstellung (Abb. 1) erläutert werden. Der Boden wird als homogen angesehen mit beispielsweise kugelförmigen Bo-

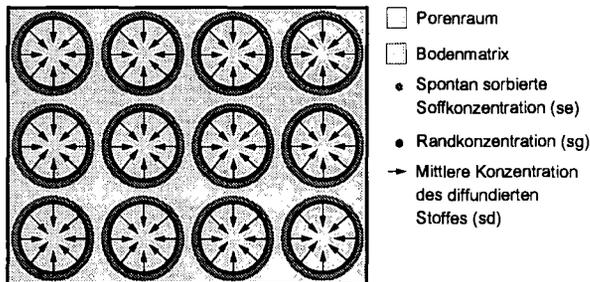


Abbildung 1: Abstraktes Modell zur Beschreibung der Sorptionsprozesse

denpartikeln. Die Zwischenräume stellen den Porenraum dar, in dem sich ein Stoff mit der Konzentration  $c$  in einer flüssigen Phase befindet. Die Anlagerung von Stoffen an die Bodenmatrix wird durch zwei Prozesse beschrieben. Zunächst erfolgt eine spontane Reaktion, die durch eine Sorptionsisotherme

$$s_e = f(c) \tag{1}$$

für die Oberflächenkonzentration  $s_e$  beschrieben wird. Als Beispiel sei die Freundlichisotherme  $s_e = K_F c^{1/n}$  mit den Parametern  $K_F$  und  $n$  genannt.

\*Mathematisches Seminar der Landwirtschaftlichen Fakultät, Universität Bonn, Nußallee 15, 53115 Bonn; e-mail: antje@ipb.uni-bonn.de

Anschließend wird eine Festkörperdiffusion von der Oberfläche der Bodenpartikel in das Innere angenommen. Die mittlere Konzentration des diffundierten Stoffes  $s_d$  ergibt sich als Lösung der Diffusionsgleichung (cf. [1], p. 91) aus der Randkonzentration  $s_g(t)$  zum Zeitpunkt  $t$

$$s_d = \gamma_s \int_0^t k(D_s \cdot (t - \tau)) s'_g(\tau) d\tau + k(D_s \cdot (t - \tau)) s_g(0) \quad (2)$$

wobei  $\gamma_s$  die Grenzkonzentration und  $D_s$  den scheinbaren Diffusionskoeffizienten bezeichnen. In [9], [5] wird gezeigt, daß Gleichung (2) mit Hilfe der Methode der mathematischen Homogenisierung aus der Diffusionsgleichung in räumlich periodischen Strukturen hergeleitet werden kann. Der Kern  $k(t)$  hängt von der Gestalt der Bodenpartikel ab. Für kugelförmige Partikel gilt [1]

$$k(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 t)$$

Der Zusammenhang zwischen der Randkonzentration  $s_g$  und der Konzentration  $s_e$  wird durch die Übergangsbedingung

$$\partial s_g / \partial t = \beta_s (s_e - s_g) \quad (3)$$

mit dem Austauschkoefizient  $\beta_s$  modelliert. In Abb. 1 wird der Übergang durch die als schwarzen Ring angedeutete Grenzschrift verdeutlicht. Es wird angenommen, daß das Volumen der Grenzschrift so klein ist, daß es nicht in der Massenbilanz berücksichtigt werden muß.

Das Modell kann sowohl für geschlossenen Systeme (Batchversuche) als auch für Fließsysteme verwendet werden. Im ersten Fall werden die Beziehungen (1), (2) und (3) ergänzt um die Massenbilanzgleichung

$$c + \rho_r (s_e + s_d) = \text{const} \quad (4)$$

mit dem Boden-Lösungs-Verhältnis  $\rho_r$ , während im Fließsystem der Fluß durch die Konvektions-Dispersions-Gleichung unter der Annahme einer mobilen und einer immobil Phase [2] und einer abgeänderten Form der Massenbilanzgleichung verwendet wird.

**3. Auswirkungen der Sorptionsprozesse** Die Auswirkungen der Sorptionsprozesse auf den Verlauf einer Durchbruchkurve sind in Abb. 2 zu sehen.

Die schwarze Durchbruchkurve stellt den Kurvenverlauf für einen konservativen Tracer (Bromid) dar. Im Vergleich dazu ergibt sich die graue Durchbruchkurve für Sulfat durch zusätzliche Annahme einer spontanen Reaktion, realisiert durch die Henry-Isotherme. Es fällt vor allem die zeitliche Verschiebung gegenüber dem konservativen Tracer auf. Die hellgrauen Kreuze stellen eine gemessene Phosphatdurchbruchkurve dar. Das angepasste Modell berücksichtigt neben der spontanen Reaktion auch eine Festkörperdiffusion in kugelförmige Partikel. Es zeigt sich, daß die zeitliche Verschiebung und die starke Asymetrie gut angepaßt werden kann. Dies gilt vor allem auch für das Tailing, das auf Hystereseeffekte zurückgeführt werden kann, die durch das Modell erklärt werden.

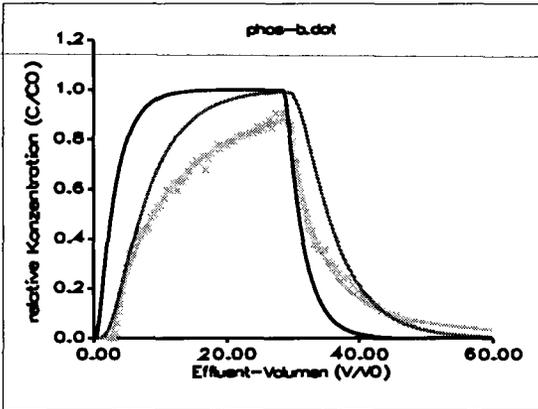


Abbildung 2: Durchbruchskurve für Stoffe mit verschiedenen Matrixaffinitäten

**4. Anpassung des Modells an Meßdaten und ihre Beurteilung** Die Anpassung des Modells geschieht durch Parameterschätzung mit der Maximum-Likelihood-Methode. Das Kleinste-Quadrate-Problem wird für das nichtlineare Problem iterativ mittels einer Trust-Region-Methode [4] gelöst. Die daraus erhaltenen Werte für die unbekannt Parameter werden für die Linearisierung des nichtlinearen Problems genutzt. Es ergibt sich ein System linearer Beobachtungsgleichungen (Gauß-Markoff-Modell [6]). In diesem Modell kann die Statistik zur Beurteilung der Anpassung und zur Verifizierung des Modells durchgeführt werden. Als Beispiel dient die Anpassung an einen Kinetik-Batchversuch aus [8] (Abb. 2). Die Beurteilung der Anpassung erfolgt unter anderem anhand der Korrelationsmatrix  $R$ :

|             | $K_F$  | $1/n$  | $\log(D_s)$ | $\gamma_s$ | $\beta_s$ |
|-------------|--------|--------|-------------|------------|-----------|
| $K_F$       | 1.000  | -0.998 | 0.929       | -0.993     | -0.570    |
| $1/n$       | -0.998 | 1.000  | -0.946      | 0.991      | 0.513     |
| $\log(D_s)$ | 0.929  | -0.946 | 1.000       | -0.949     | -0.322    |
| $\gamma_s$  | -0.993 | 0.991  | -0.949      | 1.000      | 0.573     |
| $\beta_s$   | -0.570 | 0.513  | -0.322      | 0.573      | 1.000     |

Die Nebendiagonalelemente geben Aufschluß darüber, wie stark die einzelnen Parameter voneinander abhängig sind. Sind sie null, sind die Parameter unabhängig, sind sie eins, sind die Parameter linear voneinander abhängig. Die sehr hohen Korrelationen der Parameter der Freundlichisotherme und der Festkörperdiffusion lassen darauf schließen, daß die beiden Prozesse schwer voneinander zu trennen sind. Allein die Korrelationen bezüglich des Austauschkoeffizienten  $\beta_s$  sind akzeptabel. Mit Hilfe der standardisierten Residuen [7]

$$r_i = \frac{c_i - \hat{c}_i}{\hat{\sigma} \sqrt{1 - p_{ii}}}$$

können Abweichungen vom Modell detektiert werden.  $c_i$  und  $\hat{c}_i$  stellen die gemessenen und geschätzten Konzentrationen,  $\hat{\sigma}$  die geschätzten Standardabweichung und  $p_{ii}$  die Diagonalelemente der Hat-Matrix dar.

Die Verteilung der standardisierten Residuen  $r_i$  wird mit Hilfe des Kolmogoroff-Smirnov-Tests [3] auf Normalverteilung überprüft.

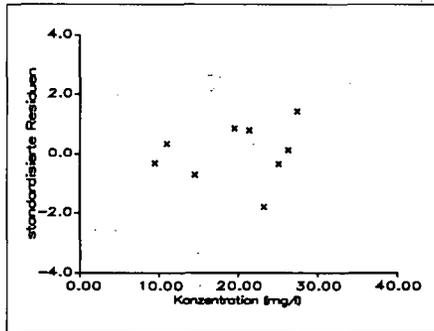


Abbildung 3: Standardisierte Residuen

Die standardisierten Residuen (Abb. 3) des Kinetik-Batchversuches sind normalverteilt. Insofern besteht kein Widerspruch zwischen Experiment und Modell.

**5. Zusammenfassung und Ausblick** Die Auswertung von Batch- und Säulenversuchen mit dem Sorptionsmodell der spontanen Reaktion, einer Übergangsbedingung und der anschließenden Festkörperdiffusion haben zu guten Ergebnissen geführt. Vor allem können Hystereseeffekte durch die Festkörperdiffusion beschrieben werden.

In der nächsten Zukunft soll untersucht werden, inwieweit die Prozesse qualitativ auf Freilandbedingungen [10] übertragbar sind. Daneben sollen nichtparametrische Schätzungen für bodenphysikalische Eigenschaften durchgeführt werden.

## Literatur

- [1] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [2] H.H. Gerke and M.T. van Genuchten. A dual porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resources Research*, 29:305-319, 1993.
- [3] J. Hartung. *Statistik: Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik*. Oldenburg Verlag, München, 1993.
- [4] H.-P. Helfrich and D. Zwick. A trust region algorithm for parametric curve and surface fitting. *J. Comp. Appl. Math.*, 73:119-134, 1996.
- [5] U. Hornung. *Homogenization and Porous Media*. IAM. Springer-Verlag, 1997.
- [6] K. R. Koch. *Parameterschätzung und Hypothesentests*. Dümmler Verlag, Bonn, 1997.
- [7] J.O. Rawlings. *Applied Regression Analysis: A Research Tool*. The Wadsworth & Brooks, 1988.
- [8] G. Spang and G.W. Brümmer. Einfluß von Ad-/Desorptionsprozessen und deren Kinetik auf den Stofftransport im Boden: 1. Vergleich von Batch- und Säulenperkolationsexperimenten mit Stoffen unterschiedlicher Matrixaffinität. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, in dieser Ausgabe, 1997.
- [9] C. Vogt. A homogenization theorem leading to a volterra integro-differential equation for permeation chromatography. Technical report, Heidelberg, SFB 123, 1982.
- [10] S. Wessel-Bothe and G.W. Brümmer. Einfluß von Ad-/Desorptionsprozessen und deren Kinetik auf den Stofftransport im Boden: 3. Messung und Simulation des Transportes von Stoffen unterschiedlicher Matrixaffinität in Böden aus Löß unter Freilandbedingungen. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, in dieser Ausgabe, 1997.

## Stofftransport in einem strukturierten Boden mit unterschiedlich bearbeiteter Oberfläche

von

KOSZINSKI,S.; QUISENBERRY,V., WENDROTH,O., ROGASIK,H.; POHL,W.; SEIDEL,K.

### Problemstellung

Für Einträge von Schad- und Nährstoffen in das Grundwasser spielen Transportprozesse in präferentiellen Fließwegen eine besondere Rolle und sind eher die Regel als die Ausnahme (FLURY et al. 1994). Diese Prozesse werden durch verschiedene Bodeneigenschaften verursacht (HEIJS et al. 1996, RITSEMA et al. 1996, FLURY et al. 1995). In bindigen Böden fließen Wasser und Stoffe mit langsamer Rate durch die Matrix, allerdings sind die Verlagerungsgeschwindigkeiten in Klüften und Interaggregatporen hoch, so daß sowohl im Profil- als auch Feldmaßstab solcher Standorte schnelle Verlagerung in größere Bodentiefen zu beobachten sind (QUISENBERRY et al. 1994, WENDROTH et al. 1996). Eine bedeutende Rolle spielt dabei das Bodengefüge mit seinen Makroporen und Interaggregathohlräumen, die einerseits biogenen Ursprungs sind, andererseits auch durch Quellung und Schrumpfung sowie Frostsprengung entstehen können. Dieses Makroporensystem kann durch Bodenbearbeitung entscheidend verändert werden. Insbesondere kann die vertikale Kontinuität der Makroporen durch mechanische Eingriffe herabgesetzt werden.

*Ziel* unserer Arbeit ist, die Variabilität des Stofftransports in einem strukturierten, tonigen Boden des Oderbruches (Ostbrandenburg) bei unterschiedlich bearbeiteter Oberfläche mit profilskaligen Traceruntersuchungen unter Feldbedingungen zu vergleichen.

### Material und Methoden

Der Standort ist ein Auengley im Oderbruch. Ein lehmiger Ton (58 % Ton, 22 % Schluff, 20 % Sand) mit subangular blockigem Polyedergefüge bildet den Ah-Horizont (ca. 30 cm) über sandig-kiesigen fluviatilen Sedimenten mit Einzelkornggefüge. In den obersten 10 cm überlagern zahlreiche rundliche Poren biogenen Ursprungs das Primärgefüge des Bodens. Zum Zeitpunkt der Untersuchungen war der Grundwasserstand 60 cm unter Flur. Das Feld ist seit 1995 Schwarzbrache, davor wurde es als Dauergrünland genutzt.

Eine KCl - Brilliant Blue - Lösung (Konzentration: 60 mol/m<sup>3</sup> bzw. 4 kg/m<sup>3</sup>) wurde mit einer Intensität von 16 mm/h innerhalb von zwei Stunden auf zwei Profilvarianten mit einem speziellen Feldregner appliziert. Die "bearbeitete" Variante ist eine simulierte Saatbettbereitung bis 8 cm Bodentiefe, bei der der Bodenaushub homogenisiert (Krümelstruktur) und wieder eingefüllt wurde. Die

\* ZALF, Inst. f. Bodenlandschaftsforschung, Eberswalder Str. 84, 15374 Müncheberg, Germany

\*\* Faculty of Soils and Land Resources, 273 P&A Building, Clemson University, SC, USA

“unbearbeitete” Variante wurde ohne Eingriff und Veränderung der Bodenoberfläche untersucht.

In 4 bzw. 5 Bodentiefen ( 3, 11, 20, 32, 42 cm ) wurde mit einer Metallplatte ein regelmäßiges Raster von 12 x 12 Bodenproben an jeweils der gleichen Position realisiert. Der Abstand zwischen den Probenahmepunkten betrug jeweils 4 cm, die Gesamtfläche der Beprobung etwa 0,25 m<sup>2</sup>.

Die Bodenproben wurden mit einem Photometer EPOS 5060 auf den Cl-Gehalt analysiert, die Färbungsmuster des Brilliant Blue visuell kartiert.

Zur räumlichen Analyse wurde ein empirischer Ansatz mit Klassenbildung gewählt, bei dem die Quartil-Werte der log-normalen Häufigkeitsverteilung der Cl-Gehalte jeder Bodentiefe die Klassengrenzen bestimmten. In jeder Bodentiefe sind die Klassen 1 bis 4 (1= niedrige Cl-Konzentration, 4= hohe Cl-Konzentration) belegt. Aus der räumlichen Verteilung der Klassenbelegung in den verschiedenen Bodentiefen kann auf die Kontinuität der Fließwege geschlossen werden.

### **Ergebnisse und Diskussion**

Bei vollständiger Verdrängung des Bodenwassers durch die aufgebrauchte Lösung (piston flow) müßte die Cl-Konzentration 580 µg/g in der obersten Bodentiefe der bearbeiteten Variante betragen haben. Wir bestimmten 507 µg/g (= 87 %). In der unbearbeiteten Variante wurden dagegen nur 101 µg/g in den oberen 3 cm Bodentiefe gemessen (das sind nur 15 % von möglichen 631 µg/g bei vollständiger Verdrängung). In den darunterliegenden Bodentiefen war die Cl- Konzentration der unbearbeiteten Variante permanent höher als die der bearbeiteten Variante.

Die Wiederfindungsrate betrug 82 % für die bearbeitete und 36 % für die unbearbeitete Variante.

Die räumliche Verteilung der Cl-Konzentration war relativ homogen (Variationskoeffizient 8,5 %) in der 3 cm-Tiefe der bearbeiteten Variante (Abb. 1a). Der rapide Abfall der Cl-Konzentration zur 11 cm-Tiefe (33 µg/g) war mit einem deutlichen Anstieg des Variationskoeffizienten auf 110 % verbunden. Fast 90 % des Chlorids verblieben in der bearbeiteten Schicht und nur ein geringer Teil der Lösung perkolierte in tiefere Bodenschichten. In der 11 cm-Tiefe wurde nur an einem Viertel der Probenahmepunkte 90 % des in dieser Tiefe gemessenen Chlorids gefunden. In 20 cm Bodentiefe wurden an 49 von 144 Punkten Konzentrationen über 10 µg/g gefunden, die meisten davon lagen an Positionen mit den höchsten Konzentrationen der darüberliegenden Schicht.

Das Cl-Verteilungsmuster der unbearbeiteten Variante (Abb.1b) unterschied sich deutlich von dem der bearbeiteten. Die mittlere Konzentration in 3 cm Bodentiefe lag hier mit 101 µg/g um 406µg/g niedriger als im gestörten Boden. Der Variationskoeffizient betrug 65 %. Die Hälfte des gesamten in dieser Tiefe gemessenen Chlorids wurde auf lediglich 26 % der Fläche gefunden. Diese Beobachtungen deuten auf eine Kanalisierung des Transportes hin, der bereits in der obersten Bodenschicht beginnt. Bedeutende Cl-Konzentrationen wurden bis in eine Bodentiefe von 42 cm gemessen. Positionen mit höheren Cl-Konzentrationen sind ab 11 cm Bodentiefe vertikal zu verfolgen, wie die Klassenbelegung der einzelnen Positionen in den verschiedenen Tiefen deutlich machte.

Ein Vergleich der Cl-Verteilung mit der beobachteten Farbstoffverlagerung zeigt, daß die höchsten Konzentrationen an Punkten auftreten, wo auch die Farbe bis in größere Bodentiefen gelangt ist. Bei der bearbeiteten Variante wurde der meiste Farbstoff offensichtlich an der Aggregatoberfläche im

simulierten homogenen Saatbett adsorbiert, denn es konnten keine sichtbaren Farbspuren unterhalb der 3-cm-Tiefe kartiert werden.

### **Schlußfolgerungen**

Die räumliche Verteilung sowohl des Cl- als auch des Farbtracers weisen auf vertikale Fließzonen im ungestörten Boden hin, die eine beträchtliche Stoffverlagerung in kurzer Zeit in größere Bodentiefen ermöglichen. Das in tonigen Böden gut ausgeprägte Bodengefüge führt zu einem erhöhten Gefährdungspotential für die Kontamination des Grundwassers durch Stoffausträge. Bei der Bewirtschaftung und Nutzung von Standorten mit gut strukturierten Böden sollten solche Befunde stärkere Berücksichtigung finden, um Effekte und Auswirkungen insbesondere bodenschonender und konservierender Anbauverfahren auf den Wasser- und Stofftransport beurteilen zu können.

### **Danksagung**

Wir danken Frau I. Onasch, Frau A. Griegoleit, Frau R. Hyscher und Frau M. Scholz für die ausgezeichnete technische Unterstützung.

Die Experimente wurden auf dem Versuchsfeld Golzow durchgeführt, das Bestandteil des EU-Projektes "Analysis and improvement of existing models of field-scale solute transport through the vadose zone of differently textured soils with special reference to preferential flow" (Koordinator: C.J. Ritsema, Wageningen) ist.

### **Literatur**

- FLURY, M.; FLÜHLER, H.; JURY, W.A.; LEUENBERGER, J. (1994): Susceptibility of soils to preferential flow of water: a field study.- *Water Resources Res.*, 30/7, 1945-1954.
- FLURY, M.; FLÜHLER, H. (1995): Tracer Characteristics of Brilliant Blue FCF.- *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, 22-27.
- HEIJS, A.W.J.; RITSEMA, C.J.; DEKKER, L. W. (1996): Three dimensional visualisation of preferential flow patterns in two soils.- *Geoderma*, 70, 101-116.
- QUISENBERRY, V. L.; PHILLIPS, R. E.; ZELEZNIK, J. M. (1994): Spatial distribution of water and Chloride macropore flow in a well-structured soil.-*Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58, 1294-1300.
- WENDROTH, O.; POHL, W.; KOSZINSKI, S.; ROGASIK, H.; RITSEMA, C. J.; DEKKER, L. W. (1996): Field-scale transport of Bromide and Nitrate in sandy and clayey soils in Northeast Germany.- XXI. General Assembly of EGS, The Hague, *Annales Geophysicae*, vol.14 Part II, 328.

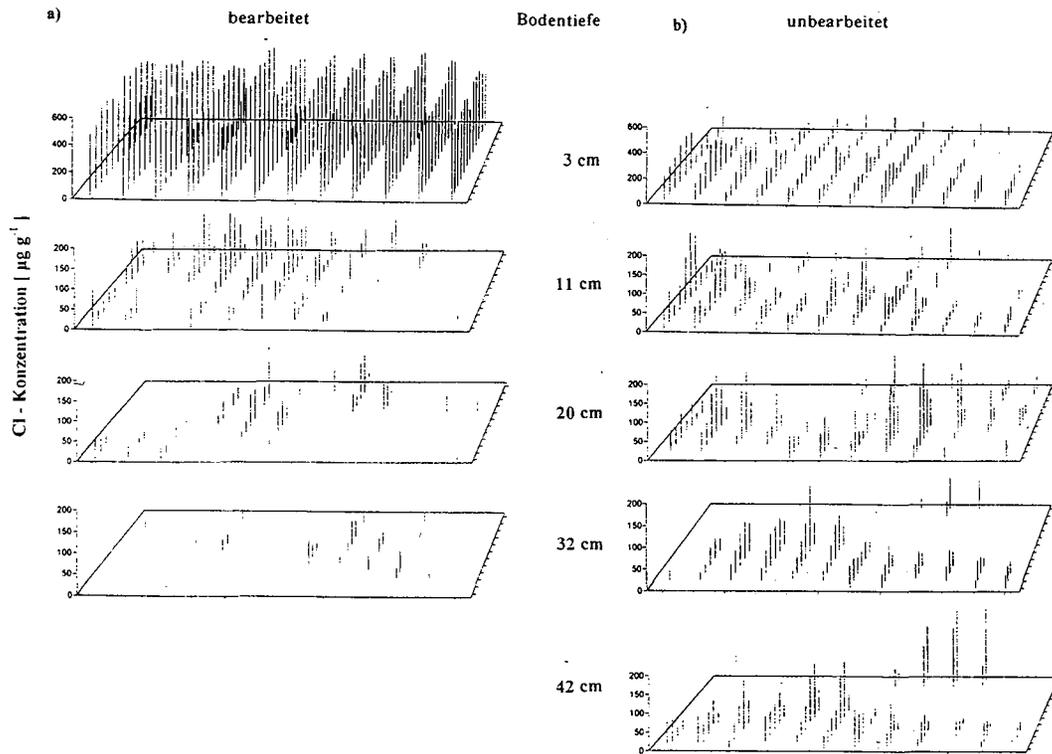


Abb.1 Chloridverteilungsmuster der bearbeiteten ( a ) und unbearbeiteten ( b )

Variante in verschiedenen Bodentiefen

## Transport von Eisenoxiden in einem sandigen Boden: Einfluß von sorbierten Huminstoffen, Ca<sup>2+</sup> und Schwermetallen

von

KRETZSCHMAR, R.; STICHER, H.

### Einleitung

Eisen(hydr)oxide in Böden und Grundwasserleitern liegen in der Regel als sehr kleine, kolloidale Partikel vor (1). Die Oberflächen von Eisenoxiden sind häufig mit sorbierten Huminstoffen belegt, welche einen starken Einfluß auf die Oberflächenladung und das kolloidale Verhalten haben (2). Unter bestimmten chemischen Bedingungen können kolloidale Eisenoxidpartikel mobilisiert und mit dem Wasser transportiert werden. Solche mobilen Kolloide könnten als 'carrier' für stark sorbierende Schadstoffe dienen und so zur Verlagerung von Schwermetallen, Radionukliden, oder hydrophoben organischen Verbindungen in Böden beitragen (3). Das Ziel dieser Arbeit ist es, das Transportverhalten von Eisenoxidkolloiden in Abhängigkeit von der Flußgeschwindigkeit sowie der Lösungs- und Oberflächenchemie zu untersuchen. Säulenexperimente unter gut kontrollierten Bedingungen ermöglichen die systematische Untersuchung der Depositionskinetik in Abhängigkeit von chemischen und physikalischen Parametern.

### Material und Methoden

#### *Eisenoxidkolloide*

Hämatitpartikel ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurden durch Alterung eines konzentrierten Fe(III) Hydroxidgels hergestellt (4). Die Charakterisierung der Partikel erfolgte mit Hilfe der Röntgendiffraktion (XRD), N<sub>2</sub>-BET Oberflächenmessung, Säure-Base Titration, Partikelektrophorese und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (5). Der Partikeldurchmesser betrug  $122 \pm 29$  nm, die BET-Oberfläche  $27 \text{ m}^2/\text{g}$  und der Ladungsnullpunkt pH 9.2.

#### *Huminsäure*

Huminsäure wurde aus einem sauren Boden mit 0.5 M NaOH (unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre) extrahiert und anschliessend mit Standardmethoden gereinigt (6).

#### *Säulenexperimente*

Transportexperimente wurden mit gepackten Bodensäulen unter gesättigten Flußbedingungen durchgeführt. Dies ermöglicht einerseits eine gute Reproduzierbarkeit von Experimenten mit unterschiedlich langen Säulen und erlaubt andererseits eine gute Kontrolle der Flußgeschwindigkeit über einen weiten Bereich. Zur Herstellung von Bodensäulen wurde ein sandiger Boden (Winzlerboden, Schweiz) luftgetrocknet und anschließend eine Siebfraction zwischen 0.2 und 0.63 mm abgetrennt. Diese Fraction wurde in chromatographische Säulen

<sup>1</sup> Institut für Terrestrische Ökologie, ETH Zürich, Grabenstrasse 3, CH-8952 Schlieren, Schweiz.

unterschiedlicher Größe gepackt, mit CO<sub>2</sub> Gas durchströmt und dann mit einer 0.5 M CaCl<sub>2</sub> Lösung aufgesättigt. Die Säulen wurden mit über 50 Porenvolumen einer 0.5 M CaCl<sub>2</sub> Lösung gespült. Danach wurde die CaCl<sub>2</sub> Konzentration auf 0.01 M CaCl<sub>2</sub> für Tracerexperimente und 0.0001 bis 0.004 M CaCl<sub>2</sub> für Kolloidtransportexperimente herabgesetzt. Alle Experimente wurden bei pH 5.7 ± 0.1 durchgeführt. Jede Säule wurde mit Hilfe von Tracerexperimenten (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) bezüglich Porenvolumen und Pecletzahl charakterisiert (7).

*Berechnung von Depositionsraten*

Die Deposition von Kolloiden in porösen Medien folgt einer Kinetik erster Ordnung und ist unter konstanten chemischen Bedingungen weitgehend irreversibel. Der Transport von Kolloiden in einer Bodensäule kann mit einer Konvektions-Dispersionsgleichung beschrieben werden

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_p \frac{\partial C}{\partial x} - k_d C \tag{1}$$

mit C = Kolloidkonzentration in Suspension, t = Zeit, x = Distanz, v<sub>p</sub> = Transportgeschwindigkeit von Kolloiden und k<sub>d</sub> = Depositionsrate. Die Depositionsrate k<sub>d</sub> kann entweder durch Anpassen von Gleichung (1) an die Durchbruchskurve oder mit Hilfe einer numerischen Integrationsmethode ermittelt werden (7). Die Kolloidkonzentration in Suspension C(x) nimmt exponentiell mit der Transportdistanz x ab

$$\frac{C(x)}{C_0} = \exp(-k_d x/v) \tag{2}$$

wobei C<sub>0</sub> die Ausgangskonzentration bei x = 0 ist. Für Modellsysteme (gepackte Kugeln als poröses Medium) wird meist die sogenannte *single collector efficiency* η berechnet, die mit der Depositionsrate in folgendem Zusammenhang steht (8)

$$k_d = \frac{3}{4} \frac{(1 - \epsilon)}{a_c} \eta v \tag{3}$$

mit ε = Porosität und a<sub>c</sub> = Kugelradius. In Abwesenheit von elektrostatischer Abstoßung zwischen Kolloiden und Matrixoberflächen kann k<sub>d</sub> mit Hilfe der *Filtrationstheorie* relativ gut vorausgesagt werden (=k<sub>d</sub><sup>fast</sup>). Bei elektrostatischer Abstoßung muß k<sub>d</sub> dagegen berechnet werden aus

$$k_d = \alpha k_d^{fast} \tag{4}$$

wobei 0 < α < 1 eine empirisch zu ermittelnde Größe ist, die als *collision efficiency* bezeichnet wird (8). Sie drückt den Anteil an Kolloid-Matrix Kollisionen aus, der zu einer Kolloiddeposition führt. Bei α=1 spricht man von *schneller Deposition* und bei α<1 von *langsamer Deposition*.

## Ergebnisse und Diskussion

### Einfluß der Flußgeschwindigkeit

Abb. 1a zeigt typische Durchbruchkurven für einen konservativen Tracer ( $\text{NO}_3^-$ ) und huminstoffbeschichtete Eisenoxidkolloide bei verschiedenen Flußraten (in  $10^{-4} \text{ M CaCl}_2$ ). Die Kolloide wurden um etwa 15% schneller transportiert als der Tracer. Mit abnehmender Flußrate nimmt die Kolloidkonzentration im Effluent ab. In Abb. 1b sind die berechneten Depositionsraten in Abhängigkeit von der Flußgeschwindigkeit dargestellt. Die Ergebnisse sind mit Vorhersagen nach (9) für ein Modellsystem verglichen. Es wird deutlich, daß die Kolloiddeposition in Bodensäulen die gleiche Flußratenabhängigkeit zeigt wie in Modellsystemen. Die Säulengeometrie (Länge, Durchmesser) hat keinen Einfluß auf die gemessenen Depositionsraten.

### Einfluß von Huminsäuren und $\text{Ca}^{2+}$

Die reinen Hämatitkolloide haben einen Ladungsnullpunkt bei pH 9.2 (5). Bei pH 5.7 sind die Hämatitkolloide positiv geladen, was mit Hilfe der Partikelelektrophorese gezeigt werden kann. Da die Matrixoberflächen im Boden vorwiegend negativ geladen sind, unterliegen die positiv geladenen Hämatitkolloide der schnellen Deposition ( $\alpha=1$ ) und sind extrem immobil: schon nach wenigen cm wurden 99.9% der eingespritzten Kolloide immobilisiert (10). Nach Zugabe von  $>1 \text{ mg/L TOC}$  als Huminsäure zur eingespritzten Hämatitsuspension nimmt die Depositionsrate um etwa zwei Größenordnungen ab, d.h.  $\alpha \approx 0.01$  (Abb. 2a). Die stark erhöhte Mobilität ist durch die Umkehrung der Ladung an der Hämatitoberfläche von positiv nach negativ zu erklären (10).

Abb. 2b zeigt den Einfluß der  $\text{Ca}^{2+}$  Konzentration in Lösung auf die Depositionsrate von Hämatit in Anwesenheit von sorbierten Huminsäuren. Bei sehr niedrigen  $\text{Ca}^{2+}$  Konzentrationen ist die Depositionskinetik langsam ( $\alpha < 1$ ), d.h. die Kolloide sind relativ mobil und können über größere Distanzen transportiert werden. Bei etwa  $10^{-3} \text{ M Ca}^{2+}$  beobachtet man einen Übergang von der langsamen zur schnellen Deposition.

Das Ersetzen von  $\text{Ca}^{2+}$  durch  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{Pb}^{2+}$  in den eingespritzten Suspensionen führte zu einer leichten Erhöhung der Depositionsraten. Die Effekte waren jedoch relativ gering verglichen mit dem Konzentrationseffekt von  $\text{Ca}^{2+}$  (10).

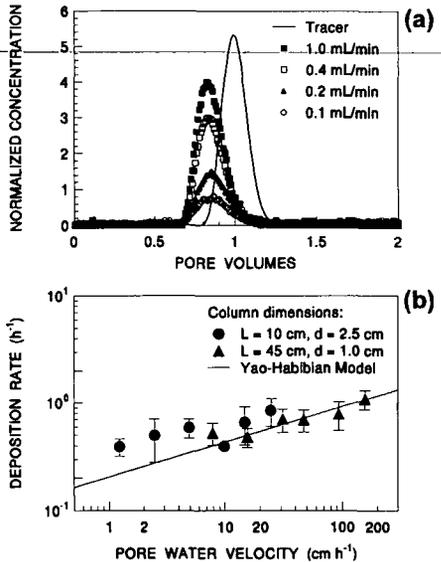


Abb. 1: Transport von Eisenoxidkolloiden mit sorbierter Huminsäure durch Bodensäulen. (a) Durchbruchkurven für einen konservativen Tracer (1 mL/min) und für Kolloide bei verschiedenen Flußraten. (b) Depositionsrate für Kolloide in Abhängigkeit von der Porengeschwindigkeit. Die experimentellen Daten werden mit einer Vorhersage für ein vergleichbares Modellsystem verglichen.

## Schlussfolgerung

Die Depositionskinetik von Kolloiden in Böden kann mit Hilfe von Säulenexperimenten untersucht werden. Die Ergebnisse sind konsistent mit Vorhersagen für einfache Modellsysteme. Es kann gezeigt werden, daß adsorbierte Huminstoffe das Ladungsverhalten von Eisenoxidkolloiden stark verändern und dadurch zu einer erhöhten Kolloidmobilität führen können. Das Transportverhalten von huminstoffbeschichteten Eisenoxidkolloiden reagiert aber sehr empfindlich auf die  $\text{Ca}^{2+}$  Konzentration in der Bodenlösung. Ein Übergang von langsamer zu schneller Depositionskinetik wurde bei etwa  $10^{-3} \text{ M}$   $\text{CaCl}_2$  beobachtet. Es muß davon ausgegangen werden, daß in natürlichen Böden die Zusammensetzung der Bodenlösung die dominierende Rolle bei der Verlagerung von Kolloiden spielt. Die Depositionsrate zeigt nur eine relativ schwache Abhängigkeit von der Flußgeschwindigkeit. Die Transportdistanzen hängen jedoch stark von der Flußgeschwindigkeit ab.

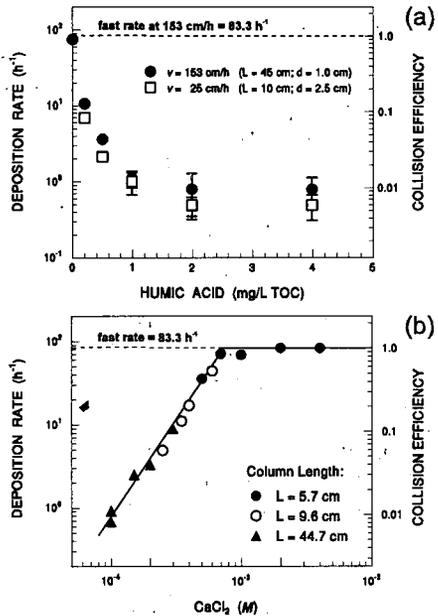


Abb. 2: Depositionsrate und collision efficiency von Eisenoxidkolloiden in Bodensäulen. (a) Einfluß von Huminsäure in der eingespritzten Suspension (30 mg/L Hämatit;  $10^{-3} \text{ M}$   $\text{CaCl}_2$ ). (b) Einfluß der  $\text{Ca}^{2+}$  Konzentration (30 mg/L Hämatit; 1 mg/L TOC). Bei etwa  $10^{-3} \text{ M}$   $\text{CaCl}_2$  beobachtet man einen Übergang von der langsamen Deposition ( $\alpha < 1$ ) zur schnellen Deposition ( $\alpha = 1$ ).

## Literatur

- (1) Schwertmann, U.; Kämpf, N. *Soil Sci.* **1985**, *139*, 344-350.
- (2) Tipping, E.; Higgins, D. C. *Colloids and Surfaces*. **1982**, *5*, 85-92.
- (3) McCarthy, J. F.; Zachara, J. M. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, 496-502.
- (4) Sugimoto, T.; Sakata, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *152*, 587-590.
- (5) Schudel, M.; Behrens, H.; Holthoff, H.; Kretzschmar, R.; Borkovec, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, (in press).
- (6) Kretzschmar, R.; Hesterberg, D.; Sticher, H. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1997**, *61*, 101-108.
- (7) Kretzschmar, R.; Barmettler, K.; Grolimund, D.; Yan, Y. D.; Borkovec, M.; Sticher, H. *Water Resour. Res.* **1997**, *33*, 1129-1137.
- (8) Elimelech, M.; Gregory, J.; Jia, X.; Williams, R. A. *Particle Deposition and Aggregation. Measurement, Modelling, and Simulation*; Butterworth-Heinemann: 1995.
- (9) Yao, K. M.; Habibian, M. T.; O'Melia, C. R. *Environ. Sci. Technol.* **1971**, *5*, 1105-1112.
- (10) Kretzschmar, R.; Sticher, H. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, (in press).

## Ermittlung von Variabilitätskomponenten von Kenngrößen für Stoffvorräte und Stoffkonzentrationen in Böden

von

LAUER-THIEMECKE, St.; BÖTTCHER, J.

### 1 Einleitung

Bei Untersuchungen von Böden ist die Quantifizierung von Stoffflüssen und Stoffvorräten entscheidend für die Bilanzierung des Systemzustands und Prognose der zu erwartenden Systementwicklung. Dabei ist die Ermittlung von flächenrepräsentativen Mittelwerten für Vorräte und Flüsse im Boden oft durch die horizontale, räumliche Variabilität dieser Zielgrößen bzw. der sie beeinflussenden Bodeneigenschaften und Steuergrößen problematisch. Mit Hilfe der geostatistischen Verfahren Variographie und Kriging können die räumliche Variabilität von Bodendaten quantifiziert und nicht gemessene Daten für Punkte im Raum mit minimiertem Fehler geschätzt werden. Dabei gerät durch diesen mehr beschreibenden Ansatz die Frage nach den Ursachen bzw. Quellen der Heterogenität von Bodeneigenschaften eher in den Hintergrund. Zusätzlich sind die geostatistischen Methoden von den Annahmen beeinflusst, die zur Konstruktion des zugrundeliegenden Modells getroffen wurden und gehören deshalb zu den sogenannten modellabhängigen Methoden.

Um Variabilitätsursachen ohne restriktive Modellannahmen untersuchen zu können, wird ein nicht-parametrisches Verfahren vorgestellt, das zur Trennung möglicher Variabilitätskomponenten von Kenngrößen für Stoffflüsse und Vorräte im Boden geeignet ist.

### 2 Datenmaterial

Die Anwendung des Verfahrens erfolgt am Beispiel von  $C_{org}$ -Gehalten (A-Horizonte von Acker- und Waldstandorten) und Nitratkonzentrationen (oberflächennahes Grundwasser unter Wald-, Acker- und Weidestandorten). Die Transektdaten stammen aus dem Trinkwassergewinnungsgebiet 'Fuhrberger Feld', ca. 30 km nördlich von Hannover gelegen. Bei den Böden handelt es sich um Gley-Podsole u. Gleye aus weichselszeitlichen Talsanden.

### 3 Statistische Verfahren

Neben der parametrischen Regressionsschätzung wird für die Schätzung der Variabilitätskomponenten der in der Bodenkunde bisher selten verwendete nichtparametrische Regressionsschätzer verwendet. Nichtparametrische Regression beinhaltet alternative Methoden zum Anpassen von Kurven. Sie sind gut geeignet für Situationen, in denen wenig über den zugrundeliegenden Prozeß bekannt ist und nicht alle Annahmen für einen parametrischen Regressionsansatz erfüllt sind. Auch bedarf es keiner Vorinformation über die dem Modell zugrundeliegende Regressionsfunktion. Die nichtparametrische Regression geht von dem statistischen Modell

$$y_i = g(x_i) + \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (1)$$

aus, mit  $y_i$  als Beobachtung und  $g(x_i)$  als Wert einer unbekanntem Funktion  $g$  an Punkt  $x_i$  und  $\varepsilon_i$  als unabhängigem normalverteiltem Fehler. Generell wird nur angenommen, daß  $g$  zu irgendeiner unbegrenzten Kollektion von Funktionen gehört.

\*) Institut für Bodenkunde, Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, 30419 Hannover

Zur Schätzung von  $g$  wird der sogenannte Nadaraya-Watson-Schätzer verwendet:

$$\hat{g}_i(x_i) = \frac{\sum_{j=1}^n K\left(\frac{x_i - x_j}{\lambda}\right) y_j}{\sum_{j=1}^n K\left(\frac{x_i - x_j}{\lambda}\right)} \quad (2)$$

mit  $K$  als Kernfunktion und  $\lambda$  als Bandweite bzw. Glättungsparameter (EUBANK 1988, NADARAYA 1989).

Als Kernfunktion wird der Normalkernel

$$K(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-1/2u^2), \quad -\infty < u < \infty \quad (3)$$

verwendet.

Die Auswahl von  $\lambda$  erfolgt mit Hilfe der GENERALIZED CROSS VALIDATION (GCV):

$$\text{MSE}_{\text{gcv}}(\lambda) = \frac{1}{n(1-FG/n)^2} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{g}_i(i)(x_i))^2 \quad (4)$$

#### 4 Auswertungsbeispiel

Abb. 1 zeigt den  $C_{\text{org}}$ -Gehalt entlang eines 260 m langen Transektes (Acker), der im Abstand von 5 m gemessen wurde. Angegeben sind der Mittelwert, die Standardabweichung und der Variationskoeffizient. Durch eine lineare Regression (bestätigt durch eine Trendanalyse) kann eine räumliche Variabilitätskomponente erfaßt und der Datensatz durch folgendes theoretische Modell beschrieben werden:

$$y_i = f(x_i) + \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, n. \quad (5)$$

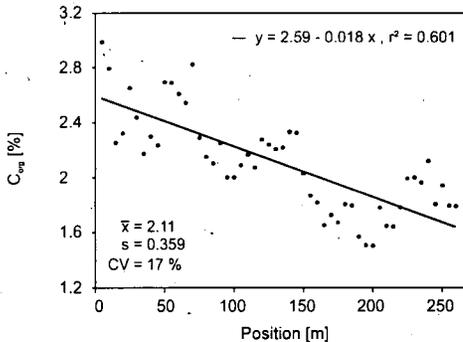


Abb. 1:  $C_{\text{org}}$ -Gehalte (Acker) und angepaßte lineare Regressionsfunktion

Den nicht unabhängigen Residuen (Autokorrelationsanalyse) wird im zweiten Schritt mittels nicht-parametrischer Regressionsanalyse die Funktion  $g(x_i)$  angepaßt (Abb. 2).

Damit kann das theoretische Datenmodell um eine nichtparametrische Funktion  $g(x_i)$  erweitert werden:

$$y_i = f(x_i) + g(x_i) + \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, n. \quad (6)$$

Beide Komponenten,  $f(x_i)$  und  $g(x_i)$ , beschreiben im Modell und damit auch im Datensatz feste Effekte, die einen Beitrag zur Gesamtvarianz liefern (Abb.3).

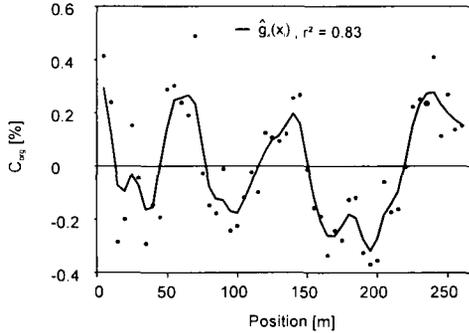


Abb. 2: Residuen der  $C_{org}$ -Gehalte (Acker) und angepasste nichtparametrische Regression

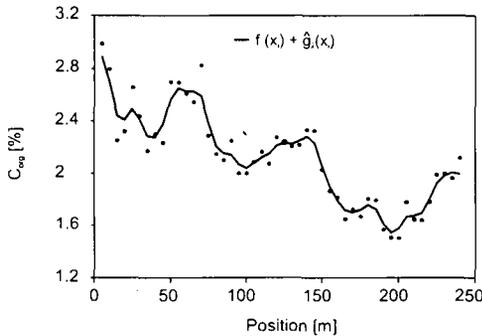


Abb. 3: Zusammengesetztes Regressionsmodell für  $C_{org}$ -Gehalte (Acker)

Für die Variabilitätsstrukturen dieser  $C_{org}$ -Gehalte liegt jedoch noch keine endgültige Interpretation für das Zustandekommen vor. Ein Erklärungsansatz mag in der früheren Parzellierung der Ackerfläche mit möglicherweise unterschiedlichen Bewirtschaftungseinflüssen liegen.

Durch die Zerlegung der Datenreihe in die einzelnen Komponenten reduziert sich der nicht erklärbare Streuungsanteil auf 17 % ( $s_{res}=0.083$ ) der Gesamt-Standardabweichung.

In Abb. 4 und 5 ist die nichtparametrische Regressions-schätzung des  $C_{org}$ -Gehaltes (Ah-Horizont) zweier Transekte eines Waldstandortes mit Probenabstand von 0.5 bzw. 10 m dargestellt.

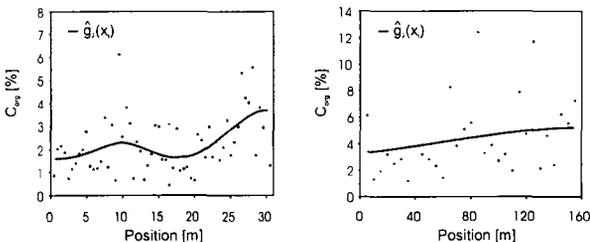


Abb. 4 und 5:  $C_{org}$ -Gehalte (Wald) und nichtparametrisch geschätzte Regressionsfunktionen

Im Gegensatz zum Ackerstandort ist die nicht erklärbare Variabilitätskomponente recht hoch ( $s_{res}=83\%$ ).

Inwieweit dies auf die unterschiedliche Nutzung rückführbar ist und sich kenngrößenabhängig unterschiedlich auswirkt, muß anhand weiterer Transektvergleiche überprüft werden. Bisherige Auswertungen, in die auch o.g. Nitratkonzentrationen einbezogen wurden, deuten zwar darauf hin (Abb. 6), jedoch ist die Anzahl der Vergleiche noch zu gering (insgesamt 17).

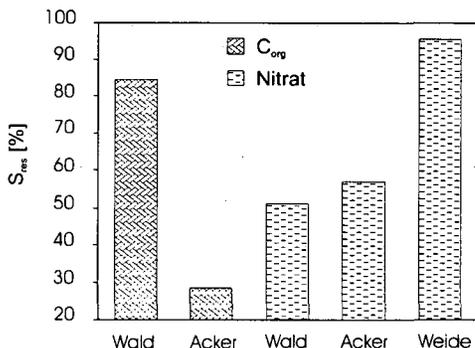


Abb. 6: Prozentualer Anteil der Standardabweichung der Residuen an der Stichproben-Standardabweichung

#### 4 Bedeutung

Wenn Variabilitätskomponenten durch entsprechende Zerlegung bekannt sind, können Rückschlüsse auf Variabilitätsursachen gezogen und diese in die Analyse und Modellierung des Stoffhaushalts von Ökosystemen integriert werden. Weiterhin ermöglicht die Schätzung fester Variabilitätseffekte z.B. bei Vergleichsuntersuchungen eine höhere Trennschärfe der statistischen Tests. So kann ein Mittelwertsunterschied im ersten Beispiel nach Zerlegung in feste Effekte bereits bei einer Differenz von 0.023 % (anstatt 0.388 %)  $C_{org}$  nachgewiesen werden.

#### Literatur:

Eubank, R.L., 1988: Spline smoothing and nonparametric regression. Marcel Dekker, New York, 438 S.

Nadaraya, E.A., 1989: Nonparametric estimation of probability densities and regression curves. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 213 S.

MEYER-WINDEL,S.; GERKE,H.H.; LENNARTZ,B.; ELLERBROCK,R.; KÖHNE,M.

von

**Sorptionseigenschaften strukturierten Böden und von bevorzugten Fließbahnen**

Durch bevorzugte Fließbahnen werden Wasser und gelöste Stoffe mit hohen Geschwindigkeiten transportiert. Bedingt durch die Dynamik des präferentiellen Flusses und die Sorptionseigenschaften der Fließwege ist die Adsorption von reaktiven Stoffen wie z.B. Pflanzenschutzmitteln (PSM) und damit die Filtereigenschaft des Bodens limitiert. Zahlreiche Arbeiten, in denen PSM präferentiell transportiert wurden, lassen vermuten, daß diese Form des Transports erheblich zur Kontamination tieferer Bodenschichten und des Grund- und Oberflächenwassers beiträgt (z.B. Kladivko et al. 1991, Traub-Eberhardt et al. 1993, Southwick et al. 1992).

Als Strukturen, durch die präferentieller Transport stattfindet, wurden mittels Färbeversuchen Schrumpfrisse und Aggregatrandschichten, Wurmröhren, Wurzelkanäle und sog. Matrixfinger identifiziert. Gegenstand der Arbeit ist, aufzuzeigen inwieweit sich die physikochemischen und die Sorptions-Eigenschaften entlang bevorzugter Fließbahnen von denen der umgebenden Bodenmatrix unterscheiden. Ein daraus abgeleitetes Modell-Konzept für den Transport sorbierbarer Chemikalien unter präferentiellen Fließbedingungen wird vorgestellt.

Untersuchungen an Aggregaten eines Bt-Horizontes von Mallawatantri et al. (1996) zeigten eine Erhöhung des Gehalts an Gesamtkohlenstoff (TOC) und Ton an den Aggregatwänden im Vergleich zum Aggregatinneren auf. Mit dem höheren TOC-Gehalt war eine vermehrte biologische Aktivität an den Aggregatwänden korreliert. Für Wurmröhren stellten Stehouwer et al. (1993) ebenfalls einen gegenüber der umgebenden Bodenmatrix erhöhten TOC-Gehalt und vermehrte biologische Aktivität fest, Ton war in Wurmröhren gegenüber der Matrix jedoch nicht akkumuliert. Beide Arbeiten stellten ein höheres Adsorptionsniveau für verschiedene Pestizide in der jeweiligen Struktur (Aggregatwand, Wurmröhre) gegenüber der umgebenden Bodenmatrix fest. In eigenen

---

\*Institut für Wasserwirtschaft und Landschaftsökologie, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, Olshausenstr. 40, 24118 Kiel;

\*\*Institut für Bodenlandschaftsforschung, Zentrum für Agrarlandschafts- und Landnutzungsforschung (ZALF) e.V., Eberswalder Str. 84, 15374 Münchenberg

Untersuchungen an zwei Horizonten eines Pararendzina-Pseudogleys wurden für Aggregatenwände des Ap-Horizonts eine höhere Kationenaustauschkapazität und für die des Csd-Horizonts eine erhöhte Protonenkonzentration gegenüber den Aggregatinernen festgestellt. Mithilfe von Fourier-Transform-Infrarot (FT-IR)-Spektren von Pyrophosphatextrakten von Bodenmaterial ließen sich die Gehalte verschiedener funktioneller Gruppen der organischen Substanz in den Materialien analysieren. Die nahe beieinanderliegenden Spektren für die Aggregatwände und das Aggregatinnere des Ap-Horizonts spiegelten die infolge häufiger Aggregatzerstörung im Pflughorizont (Ap) relativ homogene Verteilung der organischen Stoffe wider. Im Csd-Horizont erfolgte in einem über längere Zeiträume stabilen Aggregatverband eine Verringerung einiger organischer Stoffe an der Aggregatwand gegenüber dem Aggregatinnern, was sich in divergierenden Spektren niederschlägt.

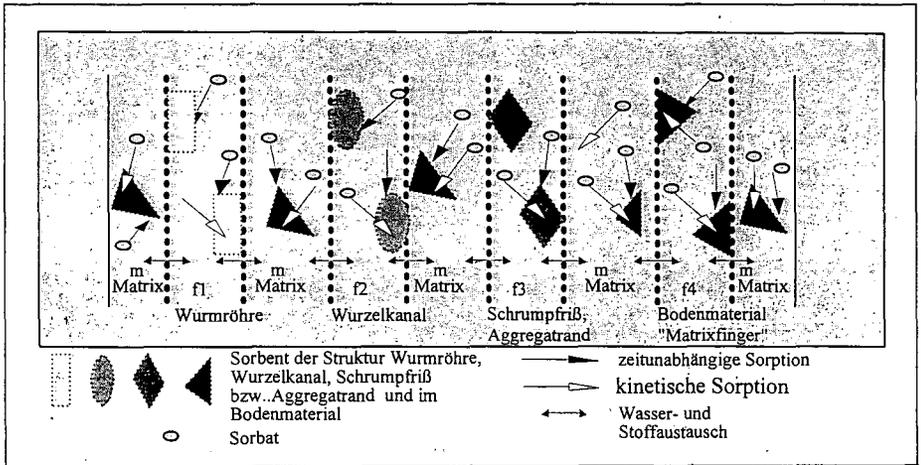


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Bodens mit Bodenmatrix (m), in die mögliche präferentielle Fließwege (f1=Wurmhöhlen, f2=Wurzelkanäle, f3=Aggregatwand, Riß, f4= Matrixfinger) eingebettet sind. Die Sorption gelöster Stoffe an die Sorbenten in der Bodenmatrix und den einzelnen Strukturen erfolgt teilweise zeitunabhängig, teilweise kinetisch.

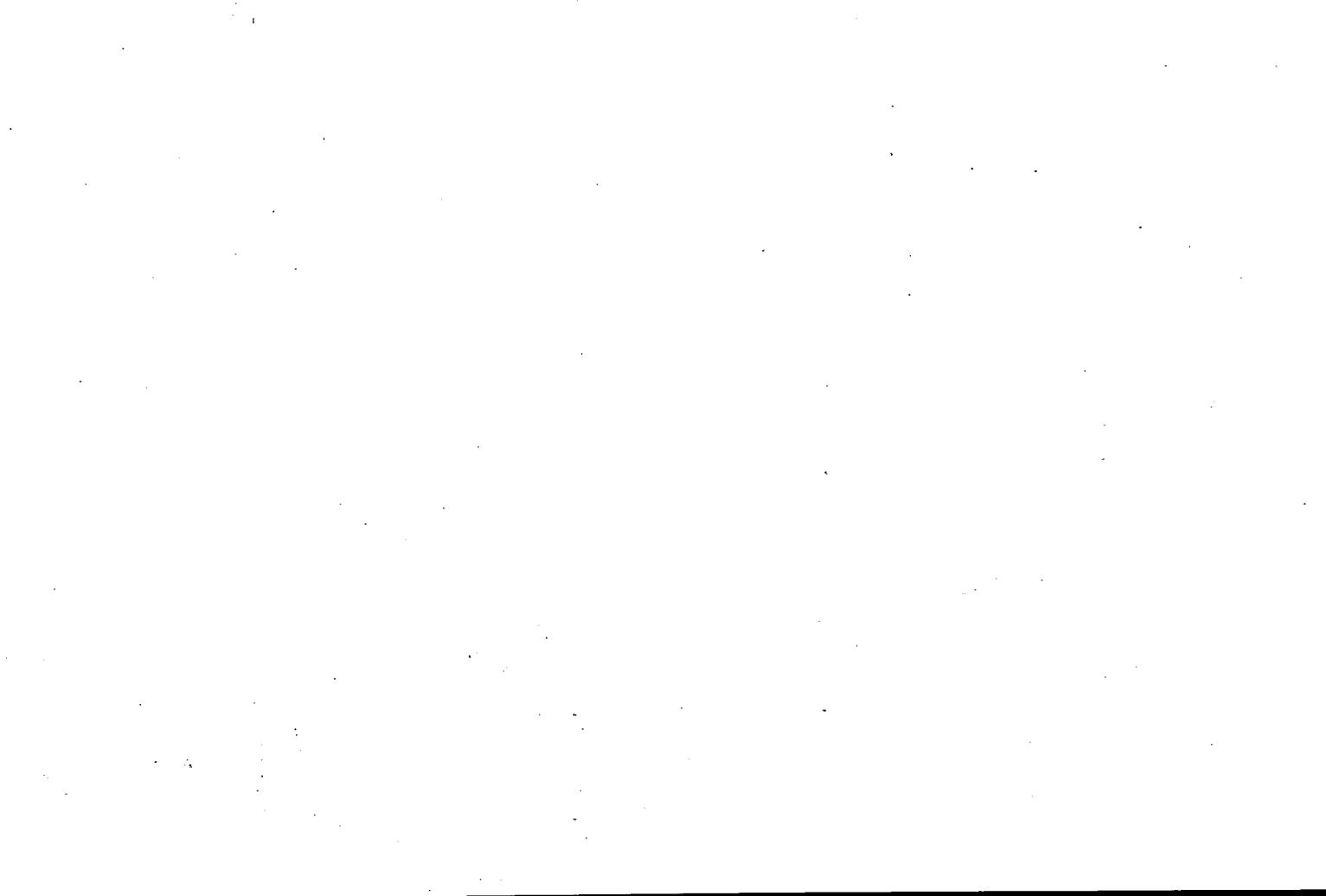
Für Gesamtbodenmaterial aus dem Ap- und dem Csd-Horizont konnte festgestellt werden, daß die Adsorption von PSM auf zwei Zeitskalen erfolgt. An eine kurze Anfangsperiode (Minuten, Stunden), gekennzeichnet durch sehr rasche Sorption eines Teils der im Gleichgewicht adsorbierten PSM-Moleküle, schießt sich eine längerdauernde Periode (mehrere Stunden, Tage) langsamer

Aufnahme des PSM durch das Bodenmaterial an. Gerade bei dem raschen Transport unter präferentiellen Fließbedingungen kann die Sorption von PSM aufgrund dieser Sorptionskinetik begrenzt sein.

Die Auswirkungen der auftretenden Sorptionscharakteristika und -unterschiede zwischen bevorzugten Fließbahnen und umgebender Matrix auf den Stofftransport können mithilfe eines numerischen Dualporositätsmodells quantitativ analysiert werden. Das konzeptionelle Modell muß hinsichtlich der Sorption in der präferentiellen Fließregion (Grobporensystem) und der Matrix folgende Merkmale aufweisen: Das Grobporensystem ist bezüglich der Sorption in bis zu vier Strukturen untergliedert, die die im Boden auftretenden Strukturen (Wurmrohren, Wurzelkanäle, Aggregatwände, Matrixfinger) repräsentieren. Das Matrixporensystem weist eine eigene Sorptionscharakteristik auf. Und die Sorption gelöster Stoffe an die Sorbenten in der Matrix und in den einzelnen Strukturen des Grobporensystems erfolgt teilweise zeitunabhängig und teilweise kinetisch. In Abbildung 1 ist das Modellkonzept schematisch dargestellt.

#### Literatur:

- Kladivko, E.J., van Soyoc, G.E., Monke, E.J., Oates, K.M. und W. Pask (1991): Pesticide and nutrient movement into subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana. *J. Environ. Qual.* **20**, 264-270.
- Laird, D.A., Barriuso, E., Dowdy, R.H. und W.C. Koskinen (1991): Adsorption of atrazine to smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **56**, 62-67.
- Mallawatantri, A.P., McConkey, G.B. und D.J. Mulla (1996): Characterization of macropore linings and soil horizons of Thatuna silt loam. *J. Environ. Qual.* **25**, 227-235.
- Southwick, L.M., Willis, G.H. und H.M. Selim (1992): Leaching of atrazine from sugar cane inn southern Louisiana. *J. Agric. Food Chem.* **40**, 1264-1268.
- Stehouwer, R.C., Dick, W.A. und S.J. Traina (1993): Characteristics of earthworm burrow lining affecting atrazine sorption. *J. Environ. Qual.* **22**, 181-185.
- Traub-Eberhardt, U., Kördel, W. und W. Klein (1993) Pesticide movement into subsurface drains on a loamy silt soil. *Chemosphere* **28**, 273-284.



**Einfluß von Ad-/Desorptionsprozessen und deren Kinetik auf den Stofftransport im Boden 1. Vergleich von Batch- und Säulenperkolationsexperimenten mit Stoffen unterschiedlicher Matrixaffinität**

von

**SPANG, G.; BRÜMMER, G.W.**

**Einleitung**

Die Stoffverlagerungsvorgänge im Boden werden von einer Vielzahl physikalischer und chemischer Prozesse bestimmt. Die Identifizierung und Quantifizierung dieser Einflußgrößen hat für das Prozeßverständnis und die Verbesserung von Modellvorhersagen große Bedeutung. Die Kennzeichnung der Sorptions- und Transporteigenschaften der Bodenmatrix bzw. der zu untersuchenden Stoffe erfolgt im Labor durch unterschiedliche Methoden. Die Vergleichbarkeit der in geschlossenen (Batch-) Systemen ermittelten Sorptionsparameter mit den in offenen (Fließ-) Systemen bestimmten (Bürgisser et al. 1993, Allen et al. 1995) und die Aussagekraft beider Methoden im Hinblick auf die Bedingungen im Freiland (Harmon et al. 1992, Wessel-Bothe & Brümmer 1997) sind bisher nicht eindeutig geklärt. Ziel der im Rahmen des SFB 350 "Wechselwirkungen kontinentaler Stoffsysteme und ihre Modellierung" durchgeführten Untersuchungen ist die Erfassung des Einflusses von Ad- und Desorptionsprozessen und deren Kinetik auf den Stofftransport im Boden mittels Labor- und Freilandexperimenten sowie die Modellierung dieser Vorgänge für den Labor- und Feldmaßstab.

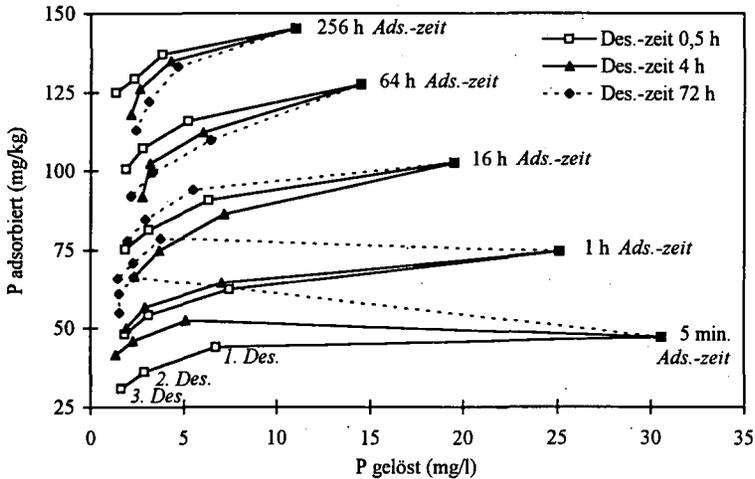
**Material und Methoden**

Für die Laboruntersuchungen wurden Bodenproben aus dem *Ap*-Horizont einer Auenbraunerde verwendet. Die *Batchversuche* dienen der Ermittlung von Kennwerten der Ad-/Desorption und der Sorptionskinetik sowie zur Überprüfung der in den Säulenperkolationsexperimenten ermittelten Sorptionsparameter. Für die Bestimmung der Adsorption wurden die Bodenproben mit Lösungen verschiedener Konzentrationen eines Elements versetzt; bei den anschließenden Desorptionsuntersuchungen wurden diese Lösungen zu jeweils 80 % gegen Lösungen ohne das zu untersuchende Element ausgetauscht. Die Anpassung der in den Batchversuchen ermittelten Daten zur Sorptionskinetik erfolgt mit einem Modell, in dem die spontane, schnelle Oberflächenadsorption durch eine Sorptionsisotherme (z.B. nach Freundlich) beschrieben wird, während der vorwiegend diffusionsgesteuerte langsame Prozeß im Modell als Festkörperdiffusion in kugelförmige Partikel repräsentiert ist (Klennert & Helfrich 1997). Die *Stofftransportversuche* fanden unter wassergesättigten, stationären Fließbedingungen statt (Säulenlänge 11,2 cm, -durchmesser 4 cm, Konditionierung der Bodensäulen mit 2 mM  $\text{CaCl}_2$ ). Die in den Perkolationsversuchen ermittelten Durchbruchkurven werden mit einem Modellansatz auf Grundlage der Konvektions-Dispersions-Gleichung modelliert, wobei eine Differenzierung des Porenraumes in mobile und immobile Porenbereiche ("two-region") vorgenommen wird. Die Beschreibung der Sorptions- und Diffusionsprozesse während des Transportgeschehens geschieht wie in dem Modellansatz zur Auswertung der Batchversuche über gekoppelte Sorptions- und Diffusionsgleichungen. Im folgenden werden beispielhaft Ergebnisse für Phosphat vorgestellt.

\* Institut für Bodenkunde der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Nußallee 13, 53115 Bonn, e-mail: spang@boden.uni-bonn.de

## Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 sind im *Batchversuch* ermittelte Phosphat-Quantitäts-/Intensitätsbeziehungen für ausgewählte Ad- bzw. Desorptionszeiten dargestellt. Bei der P-Adsorption erniedrigt sich der P-Lösungsgehalt mit



**Abb. 1:** Quantitäts-/Intensitätsbeziehungen für Phosphat-P in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit (5 min bis 256 h) und den daran anschließenden Desorptionszeiten (0,5 h, 4 h bzw. 72 h für jeweils drei Desorptionen), Zugabekon. 40 mg P/l als  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , Boden zu Lösung = 1:5, Background 2 mM  $\text{MgBr}_2$

zunehmender Schüttelzeit. Nach einer anfänglich schnellen und weitgehend reversiblen Oberflächenadsorption findet bei längeren Equilibrierungszeiten eine langsame Diffusion als Festkörperdiffusion, z.B. in Mikroporen der Fe-Oxide, statt (Strauß et al. 1997). Ein Vergleich der Ergebnisse für unterschiedlich lange Desorptionszeiten zeigt in Abhängigkeit von der vorangegangenen Adsorptionszeit ein sehr differenziertes Desorptionsverhalten. Während nach kurzen Adsorptionszeiten (z.B. 5 min, 1 h) die 30 min-Desorptionen im Vergleich zu den längeren Desorptionszeiten die höchsten P-Lösungsgehalte (geringste Hysterese) ergeben, sind diese bei längeren Adsorptionszeiten (ab 64 h) vergleichsweise niedrig. Dieser Effekt beruht auf der langsamer verlaufenden Rückdiffusion der zuvor in die Matrix diffundierten Phosphationen. Demzufolge sind die gelösten P-Gehalte nach langen Adsorptions- und daran anschließenden ebenfalls langen Desorptionszeiten höher. Bei der Kombination von kurzen Ad- mit langen Desorptionszeiten überwiegt die Adsorption auch nach dem ersten Austausch der Batchlösungen, da die in die Schüttelgefäße zudosierte P-Lösung nach der Adsorptionsphase aus versuchs-technischen Gründen nur zu 80 % durch P-freie Lösung ersetzt wird.

Abb. 2 zeigt die Anwendung des Modells zur Beschreibung gekoppelter Sorptions- und Diffusionsprozesse auf die in Batchversuchen ermittelten Daten. Der modellierte Kurvenverlauf zeigt eine gute Näherung zu den Meßwerten der P-Lösungskonzentrationen, die sich nach Adsorptionszeiten bis zu 64 h sowie für die daran anschließenden Desorptionen ergeben. Die in Abb. 1 zutage getretene Sorptionshysterese kann demzufolge vollständig durch den Prozeß der Diffusion erklärt werden. Die insgesamt adsorbierte Phosphatmenge ergibt sich aus drei Fraktionen, wobei die durch Diffusionsprozesse verursachte Adsorption an inneren Oberflächen der Bodenmatrix ( $S_d$ ) mit zunehmender Adsorptionszeit stark an Bedeutung gewinnt und nach 64 h bereits über 75 % der Gesamtadsorption ausmacht.

In den *Säulenperkolationsversuchen* zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit des Durchbruchkurven-Verlaufes von der P-Zugabekonzentration und der eingestellten Fließgeschwindigkeit. Bei der

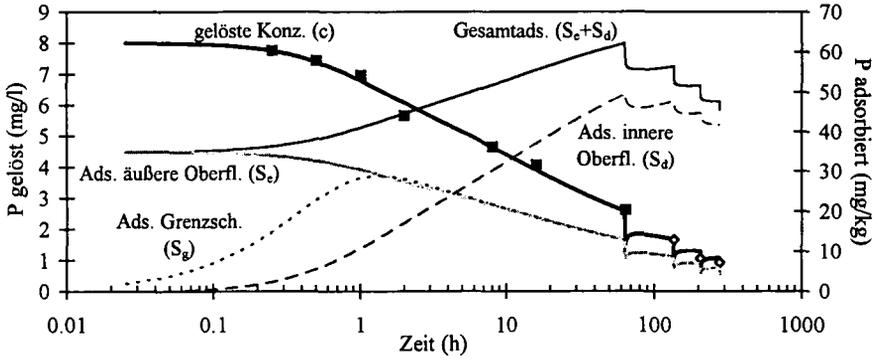


Abb. 2: Zeitabhängigkeit der P-Adsorption (bis 64 h Schüttelzeit) mit anschließender P-Desorption (drei Desorptionen im Abstand von 72 h) sowie Datenanpassung mit einem gekoppelten Sorptions-/Diffusionsmodell, P-Zugabekonz. 15 mg/l, Boden zu Lösung=1:5, Background-Elektrolyt 2 mM MgBr<sub>2</sub>

höheren P-Konzentration ist ein vergleichsweise schnellerer P-Durchbruch erkennbar, da die Adsorptionskapazität der Bodenmatrix durch die hohe P-Zugabekonzentration schnell erschöpft ist (Variante P1, Abb. 3, links). Die Durchbruchkurve der P2-Variante ist stärker von nichtlinearen Sorptionsprozessen und daraus folgenden hysteretischen Erscheinungen (ausgeprägtes "tailing" des Desorptionsastes) beeinflusst. Bei langsamer Fließgeschwindigkeit und damit einhergehender langer Kontaktzeit der Lösung mit den Austauscheroberflächen können diffusive Prozesse (Abflachen des Kurvenanstiegs) verstärkt wirksam werden (Variante P3, Abb. 3, rechts). Die hier vorgestellten ersten Modellanspassungen sind vor allem für stark diffusionsbeeinflusste Durchbruchkurven-Verläufe vielversprechend (P3); wie bei der Modellierung der Batchversuche kann somit die Sorptionshysterese wiederum als vorwiegend diffusionsgesteuerter Prozeß interpretiert werden. Physikalische (Porengrößen-) Effekte können großen Einfluß auf die Ausprägung der Durchbruchkurve (z.B. P2) haben (Sugita & Gillham 1995), sind in dem entwickelten Transportmodell bisher jedoch noch nicht ausreichend berücksichtigt. Eine vergleichende Betrachtung der durch Batch- bzw. Säulenperkolationsversuche ermittelten Adsorp-

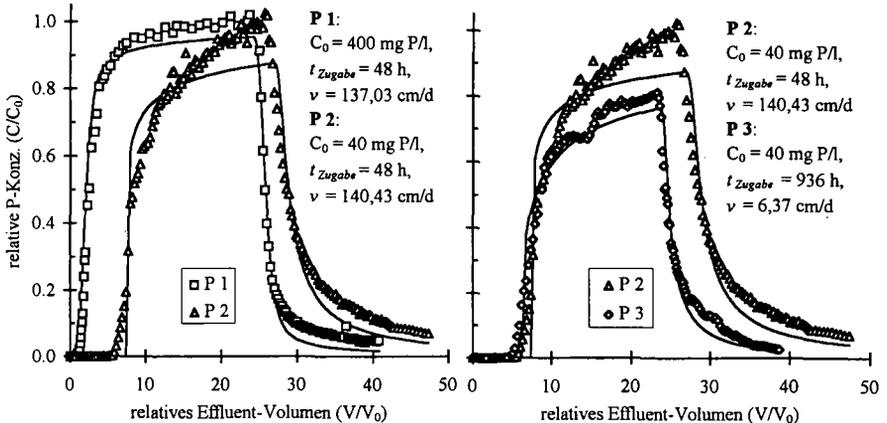


Abb. 3: Bei wassergesättigten Fließbedingungen ermittelte und modellierte P-Durchbruchskurven für unterschiedliche Zugabekonz. ( $C_0$ ) (links) sowie für verschiedene Porenwassergeschwindigkeiten ( $v$ ) (rechts),  $t_{Zugabe}$  = Zeitraum der P-Zugabe,  $V$  = perkoliertes Lösungsvolumen,  $V_0$  = Porenvolumen der Bodensäule

tionsisothermen zeigt einen deutlichen Einfluß der Schüttelzeit bzw. Fließgeschwindigkeit auf den Kurvenverlauf (Abb. 4). Bei einer langen Schüttelzeit von 512 h wird das im Batchversuch erzielbare Gleichgewicht weitgehend erreicht. Eine Verringerung der Equilibrierungsperiode vermindert den  $K_F$ -Wert, ermöglicht aber immer noch intensive Wechselwirkungen zwischen Fest- und Flüssigphase. Die aus Durchbruchkurven geschätzten Isothermenverläufe entfernen sich mit zunehmender Fließgeschwindigkeit -bei annähernd gleichem Perkolationsvolumen- immer weiter vom Gleichgewichtszustand und führen zu immer kleiner werdenden  $K_F$ -Werten und zunehmenden Sorptionsisothermensteigungen. Dieser Sachverhalt dokumentiert den starken Einfluß der Fließgeschwindigkeit auf das Transportgeschehen im Boden.

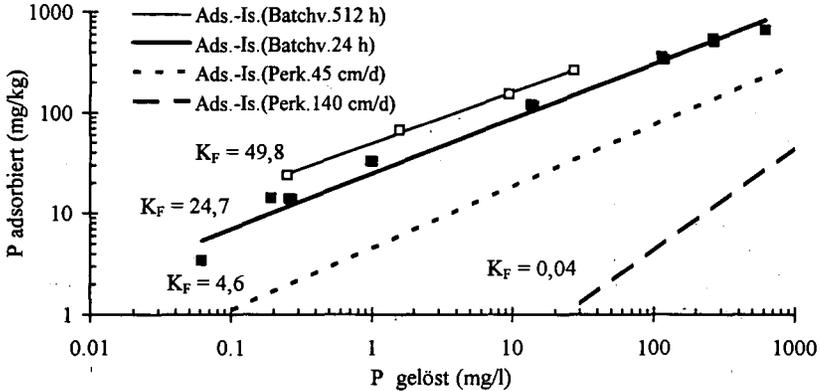


Abb. 4: Phosphat-P-Adsorptionsisothermen nach Freundlich, gemessen in Batchversuchen (durchgezogene Linien) bzw. aus Durchbruchkurven geschätzt (gestrichelte Linien)

### Zusammenfassung

Die in den Laborversuchen für Phosphat-P beobachtete Sorptionshysterese wird als vorwiegend diffusionsgesteuerter Prozeß gedeutet; die Sorptions- und Diffusionsprozesse können sowohl für Batch- als auch für Säulenversuche mit den gleichen Modellansätzen beschrieben werden. Der Einfluß bodenphysikalischer Effekte ist im Modellansatz noch nicht ausreichend berücksichtigt. Die aus den Durchbruchkurven geschätzten Sorptionsisothermen geben die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Sorptionsprozesse gut wieder.

### Literatur

- Allen, H.E., Y.T. Chen, Y. Li, C.P. Huang & P.F. Sanders (1995): Soil partition coefficients for Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1887-1891. Bürgisser, C.S., M. Cernik, M. Borkovec & H. Sticher (1993): Determination of nonlinear adsorption isotherms from column experiments: An alternative to batch studies. *Environ. Sci. Technol.* 27, 943-948. Harmon, T.C., L. Semprini & P.V. Roberts (1992): Simulating solute transport using laboratory-based sorption parameters. *J. Envir. Engrg.* 118, 666-689. Klennert, A. & H.-P. Helfrich (1997): Einfluß von Ad-/Desorptionsprozessen und deren Kinetik auf den Stofftransport im Boden: 2. Schätzverfahren zur Identifikation von Sorptionsprozessen mit Diffusion und von bodenphysikalischen Eigenschaften. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* (dieser Band). Strauß, R., G.W. Brümmer & N.J. Barrow (1997): Effects of crystallinity of goethite. II. Rates of sorption and desorption of phosphate. *Europ. J. Soil Sci.* 48, 101-114. Sugita, F. & R.W. Gillham (1995): Pore scale variation in retardation factor as a cause of nonideal reactive breakthrough curves. 3. Column investigations. *Water Resour. Res.* 31, 121-128. Wessel-Bothe, S. & G.W. Brümmer (1997): Einfluß von Ad-/Desorptionsprozessen und deren Kinetik auf den Stofftransport im Boden: 3. Messung und Simulation des Transportes von Stoffen unterschiedlicher Matrixaffinität in Böden aus Löß unter Freilandbedingungen. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* (dieser Band).

## Einfluß von Ad-/Desorptionsprozessen und deren Kinetik auf den Stofftransport im Boden 3. Messung und Simulation des Transportes von Stoffen unterschiedlicher Matrixaffinität in Böden aus Löss unter Freilandbedingungen

von

WESSEL-BOTHE, S.; BRÜMMER, G.W.

### EINLEITUNG

Erkenntnisse über das Verhalten von Stoffen im Boden anhand von Laborexperimenten und einer Prozeßidentifikation mit Hilfe statistischer Verfahren sollten in jedem Fall auf der Freilandskala geprüft bzw. validiert werden. Aus diesem Grunde wurde das Transportverhalten der auch von Spang & Brümmer (1997, s. Teil 1) sowie Klennert & Helfrich (1997, s. Teil 2) untersuchten Stoffe unter natürlichen Bedingungen im Freiland erfaßt.

### MATERIAL UND METHODEN

Die Versuchsfläche (eine Auenbraunerde aus umgelagertem Löß über Rheinterrassenschotter) von 29 · 8 m Seitenlänge ist in vier Parzellen untergliedert, auf denen im Oktober 1995 die Applikation verschiedener Kationen und Anionen erfolgte ( $\text{KNO}_3$ , NaBr,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  jeweils 1 mol/m<sup>2</sup>;  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0,03 mol/m<sup>2</sup> und  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0,01 mol/m<sup>2</sup>). Die ausgewählten Ionen sollten sowohl von ökosystemarer Bedeutung sein als auch ein relativ breites Spektrum bezüglich der Matrixaffinität umfassen. Um den Einfluß des pH-Wertes auf den Stofftransport beobachten zu können, wurde Parzelle I mit elementarem Schwefel künstlich versauert, auf Teilfläche IV erfolgte eine Kalkung. Die Parzellen II und III dienen als Referenzflächen.

Auf jeder Teilfläche wurden in Tiefenschritten von 15 cm je sechs Polyamid-Saugkerzen (Germann 1972, Feger 1993) bis in 135 cm Tiefe eingebaut (insgesamt 54 pro Parzelle). Aus denselben Tiefen (sowie zusätzlich aus 0-2, 2-5, 5-10 und 10-15 cm) wurden Bodenproben zur Herstellung von Bodensättigungsextrakten entnommen. Die gewonnenen Lösungen wurden auf 22 Parameter untersucht, um ihren Chemismus möglichst vollständig zu erfassen. Zur Registration des Wasserhaushaltes befinden sich im Zentrum der Versuchsfläche fünf TDR-Sonden bis in 150 cm Tiefe und 13 Tensiometer in den Tiefen der Saugkerzen.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Abb. 1 zeigt den Transport von Bromid, Sulfat und Zink im Zeitraum November 1995 bis August 1997 (Gesamtversuchsdauer 21 Monate). Nach einem relativ schnellen Transport innerhalb der ersten 30 Tage - ähnliche Beobachtungen machten z.B. auch Roth (1991), Magesan et al. (1994) und Bronswijk et al. (1995) -, der als präferentieller oder Makroporenfluß gedeutet wird, läßt sich ein verlangsamter chromatographischer Transport beobachten, bei dem die Stoffe entsprechend ihrer Matrixaffinität verlagert werden. Besonders deutlich wird der Einfluß von Sorptionseigenschaften am Beispiel Zink,

bei dem im Gegensatz zu Bromid und Sulfat anhand der Lösungsgehalte keine Verlagerung erkennbar ist. Vielmehr erfolgt nach hohen applikationsbedingten Ausgangskonzentrationen eine stetige Abnahme der Zn-Mobilität infolge zunehmender Adsorption und Festlegung durch die Bodenmatrix.

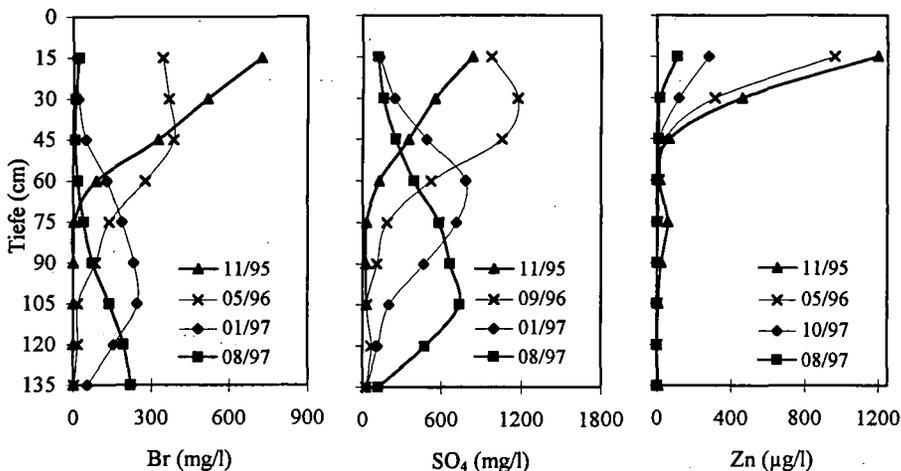


Abb. 1: Tiefenprofile der Konzentrationen verschiedener Ionen (Br, SO<sub>4</sub>, Zn) in Saugkerzenlösungen an vier ausgewählten Terminen (Teilfläche III)

Einundzwanzig Monate nach Versuchsbeginn hat sich infolge des unterschiedlichen Sorptionsverhaltens eine deutlich gestaffelte Tiefenverteilung der applizierten Ionen ergeben (Abb. 2).

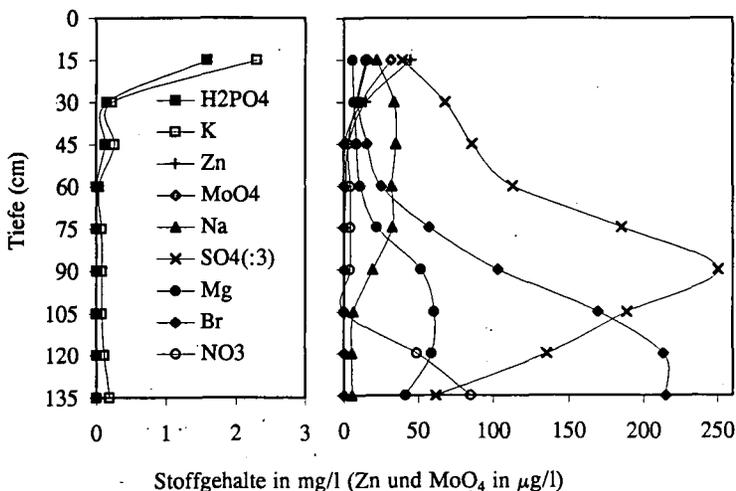


Abb.2: Tiefenprofile der Konzentrationen verschiedener Ionen in Saugkerzenlösungen 21 Monate nach der Applikation (23.11.1995 bis 11.08.1997, Teilfläche II)

Anhand der gemessenen Verlagerungstiefen wurden für die untersuchten Ionen Sorptionskoeffizienten ermittelt, indem ihre Peakstiefen zu derjenigen des konservativen Tracers Bromid ins Verhältnis gesetzt wurden. Das zugrundeliegende einfache Rechenverfahren beruht auf der Gleichung für den Retardationsfaktor ( $R = 1 + \rho/\theta \cdot K$ ) unter der Annahme, daß die Höhe des Retardationsfaktors zu der jeweiligen Verlagerungsdistanz reziprok proportional ist. Auffallend an den Ergebnissen ist zum einen, daß sämtliche aus Freilandbeobachtungen errechneten Koeffizienten geringer sind als diejenigen aus Laborversuchen (Batchversuche). Dieser Umstand dürfte sich in der Hauptsache aus der größeren zugänglichen Sorptionsoberfläche beim Batchexperiment ergeben. Zum anderen kehren sich die Größenverhältnisse der Zahlenwerte teilweise um wie im Fall von Natrium und Magnesium. Aus den Daten des Freilandversuchs ergibt sich für Na - resultierend aus dem weiterreichenden Transport von Mg (s. Abb. 2) -, ein höherer Sorptionskoeffizient, im Batchversuch liegt er dagegen unter dem von Mg. Ursache hierfür ist die hohe Komplexbildungskonstante von  $MgSO_4^0$  ( $10^{2,23}$ ; Lindsay 1979), so daß es zur Bildung vergleichsweise großer Mengen ungeladener Sulfato-Komplexe und damit zu einem schnellen Tiefentransport kommt. Dieses Beispiel veranschaulicht, daß das Ausmaß der Sorptions- und Verlagerungsprozesse ganz wesentlich von den in Bodenlösungen auftretenden Spezies bestimmt wird.

### MODELLIERUNG

Ziel der gemeinsamen Untersuchungen (s. Teil 1 und 2) ist es, das in Teil 2 beschriebene Transportmodell mit Sorption und Festkörperdiffusion möglichst weitgehend auch für die Untersuchungsergebnisse aus dem Freiland zu verwenden. Wassergehalt und Wasserleitfähigkeit werden dabei nach van Genuchten (1980) anhand der im Feld gemessenen Matrixpotentiale parametrisiert. Abb. 3 zeigt erste Ergebnisse von Simulationsrechnungen.

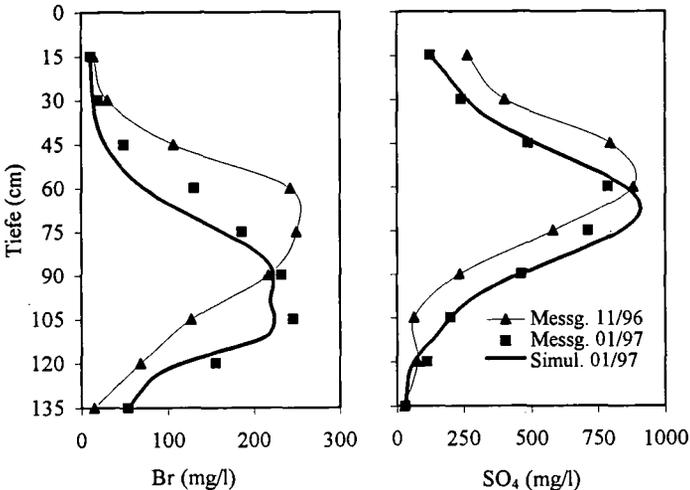


Abb. 3: Gemessene und mit dem entwickelten Modellansatz für den Zeitraum Nov. '96 bis Jan. '97 simulierte Tiefenprofile der Bromid- und Sulfatkonzentrationen in Saugkerzenlösungen

Zunächst wurde ein Zeitraum von zwei Monaten betrachtet. Die Anpassungsergebnisse in Abb. 3 zeigen eine relativ gute Übereinstimmung mit den Messungen, wobei eine weitere Optimierung der Simulation durch die Erweiterung des Modells um das Two-Region-Konzept nach Coats & Smith (1964) bzw. van Genuchten & Wierenga (1976) erreicht werden soll. Um dabei nicht allein die Anpassungsfähigkeit des Modells durch Vermehrung der zu schätzenden Parameter zu erweitern, soll ähnlich dem Verfahren von Zurmühl & Durner (1996) eine Beziehung für das Verhältnis von mobilem zu immobilem Wasseranteil definiert werden.

Bei der Simulation des Sulfattransportes in Abb. 3 konnte die dargestellte Anpassung lediglich unter Verwendung eines bei der Simulation geschätzten Sorptionskoeffizienten ( $K_F$ ) von 0,34 erreicht werden. Der im Batchversuch festgestellte Koeffizient betrug für Sulfat 0,40 im Ober- bzw. 0,59 im Unterboden. Die Übernahme von im Labor ermittelten physikochemischen Parametern ist demnach nicht ohne weiteres möglich, da die im Freiland mit natürlich strukturierten Böden herrschenden Bedingungen nur unvollständig nachgebildet werden können.

## ZUSAMMENFASSUNG

Auf einer Auenbraunerde aus umgelagertem Löß wurden unter natürlichen Niederschlagsverhältnissen Untersuchungen zum Transport von Ionen unterschiedlicher Matrixaffinität durchgeführt. Bei allen applizierten Ionen zeigte sich nach den ersten 30 Tagen ein relativ schneller Transport, der als präferentieller oder Makroporenfluß gedeutet wird. Danach war vor allem chromatographischer Transport zu beobachten, bei dem die Elemente je nach ihrer Matrixaffinität unterschiedlich weit verlagert wurden ( $\text{NO}_3 > \text{Br} > \text{Mg} > \text{SO}_4 > \text{Na} > \text{MoO}_4 = \text{Zn} = \text{K} = \text{H}_2\text{PO}_4$ ). Eine erste Simulation dieser Verlagerung ließ sich für Bromid und Sulfat mit Hilfe eines konvektiv-dispersiven Modellansatzes mit Sorptionsterm durchführen, wobei im Labor ermittelte Sorptionskennwerte dabei jedoch zu von Freilandbeobachtungen abweichenden Ergebnissen führen.

## LITERATUR

- BRONSWIJK, J.J.B., W. HAMMINGA & K. OOSTINDIE (1995): Field-scale solute transport in a heavy clay soil; *Water Resour. Res.*, **31** Nr. 3, 517-526. COATS, K.H. & B.D. SMITH (1964): Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Petrol. Eng. J.*, **4**, 73-84. FEGER, K.-H., G. BRAMER & H.W. ZÖTTL (1988): Chemische Veränderung des Niederschlagswassers auf seinem Weg durch zwei Einzugsgebiete im Schwarzwald; *Wasser + Boden*, **40** Nr. 10. GERMANN, P. (1972): Eine Methode zur Gewinnung von kapillar gebundenem Bodenwasser - Testergebnisse und erste Analysendaten; *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges.*, **16**, 146-155. KLENNERT, A. & H.-P. HELFRICH (1997): Einfluß von Ad-/Desorptionsprozessen und deren Kinetik auf den Stofftransport im Boden: 2. Schätzverfahren zur Identifikation von Sorptionsprozessen mit Diffusion und von bodenphysikalischen Eigenschaften. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges.*; in dieser Ausgabe. LINDSAY, W.L. (1979): *Chemical equilibria in soils*; Wiley & Sons, New York. MAGESAN, G. N., D.R. SCOTTER & R.E. WHITE (1994): A Transfer Function Approach to Modelling the Leaching of Solutes to Subsurface Drains. I. Non-reactive Solutes; *Aust. J. Soil Res.*, **32**, 69-83. ROTH, K. (1991): Stofftransport in natürlichen Böden: Modellierung mit Transferfunktionen; *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges.*, **66/I**, 59-66. SPANG, G. & G.W. BRÜMMER (1997): Einfluß von Ad-/Desorptionsprozessen und deren Kinetik auf den Stofftransport im Boden: 1. Vergleich von Batch- und Säulenperkolationsexperimenten mit Stoffen unterschiedlicher Matrixaffinität. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges.*; in dieser Ausgabe. VAN GENUCHTEN, M. Th. & P.J. WIERENGA (1976): *Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. Analytical Solutions*; *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40** Nr. 4, 473-480. VAN GENUCHTEN, M. T. (1980): A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils; *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 892-898. ZURMÜHL, T. & W. DURNER (1996): Modeling transient water and solute transport in a biporous soil; *Water Resour. Res.*, **32** Nr. 4, 819-829.

## Kalium-Mangel in Wäldern durch selektive Kaliumverarmung von Aggregatoberflächen

von

v. WILPERT, K.; HILDEBRAND, E. E.

### 1. Einführung und Problemstellung

Kalium ist in Gesteinen und terrestrischen Böden häufig zu hohen Anteilen enthalten. Kalium wird in Zwischenschichten von Tonmineralen fixiert und wird deshalb im Verlauf der Bodenentwicklung und -versauerung wenig ausgewaschen.

Abgesehen von räumlich begrenzten Sondersituationen in Mooren stellte Kalium bislang kein Problem der Waldernährung dar. In den letzten Jahrzehnten häufen sich die Beobachtungen, daß, vermutlich unter dem Einfluß atomogener Immissionen, Kaliummangel in relativ scharf abgegrenzten Mangellarealen auftritt. So wiesen ZÖTTL und HÜTTL (1985) nach, daß im Südwestdeutschen Alpenvorland Kaliummängel eine mögliche Ursache der dortigen Waldschäden sind. In aller Regel fanden die nadelanalytisch belegten Kaliummängel keine Entsprechung in der konventionell mit dem  $\text{In NH}_4\text{Cl}$ -Extrakt bestimmten austauschbaren Kaliumvorräten.

### 2. Zeitliche und räumliche Verteilung von Kaliummängeln

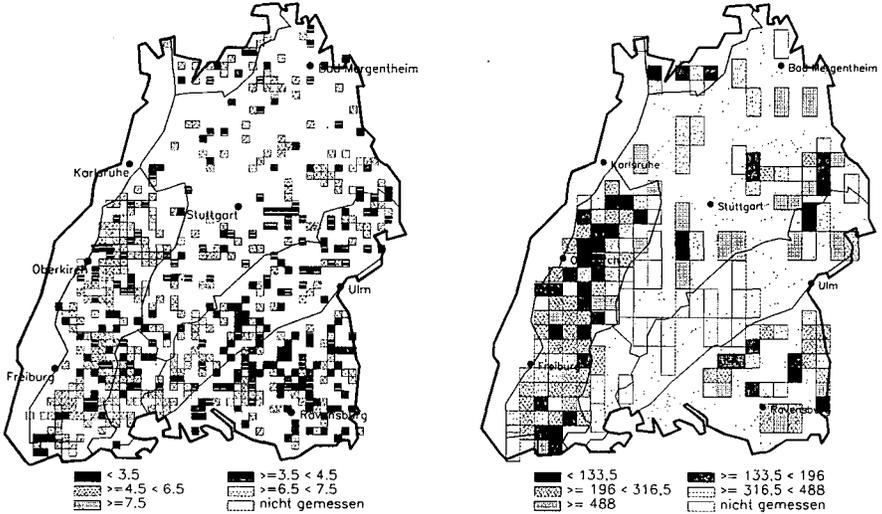
Im Rahmen der „Immissionsökologischen Waldschadensinventur“ (IWE) wird der ernährungskundliche Status von Waldbeständen systematisch seit Beginn der 80er Jahre beobachtet. Anfangs der 80er Jahre wurde in den Hochlagen der Mittelgebirge insbesondere in Bereichen mit magnesiumarmen Ausgangssubstraten Magnesiummangel als eine Ursache von Waldschäden erkannt. In jüngster Zeit wird zunehmend von Kaliummangel berichtet, so z.B. von GENßLER (1996) aus Nordrhein-Westfalen. In Baden-Württemberg zeigt der Zeitvergleich zwischen den IWE-Aufnahmen 1983, '88 und '94 im Jahr '83 bis auf begrenzte Areale in Oberschwaben keine Kaliummangelsituationen. Bei den Folgeaufnahmen verschärft und weitet sich das Mangellareal in Oberschwaben aus, neue Mangellareale bilden sich auf der Ostalb, im Neckarland und auf den Hochflächen des Mittleren Schwarzwaldes heraus. Dieser regionale Trend zur Verschlechterung ist offensichtlich durch eine periodische Schwankung der K-Versorgung überlagert. 1988 ist die K-Versorgung landesweit minimal. Kaliummangel trat besonders deutlich in und nach Trockenjahren, so in den Jahren nach '83 und '85, sowie nach dem trockenen Sommer '92 auf.

Der Vergleich mit den bei der Bodenzustandserfassung erhobenen austauschbaren Kaliumvorräten im Mineralboden bis 60cm läßt kaum eine Parallelität zu der räumlichen Verteilung der Kaliummängel erkennen (**Abb. 1**). Am Beispiel Nord-Schwarzwald und Oberschwaben deutet sich eher eine Gegenläufigkeit zwischen Kaliumvorräten im Boden und Arealen mit nadelanalytisch nachgewiesenem Kaliummangel an. Auf den basenarmen Buntsandsteinböden des Nord-Schwarzwaldes ist die Kaliumversorgung i.d.R. überdurchschnittlich gut, während sie auf den reichlich mit Kalium

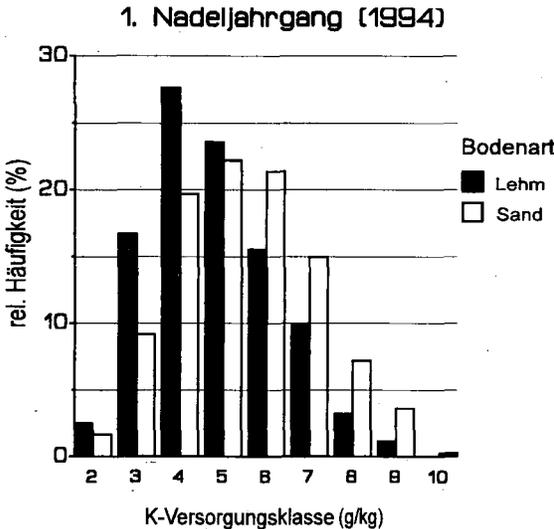
<sup>1</sup> Forstl. Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg, Abt. Bodenkunde und Waldernährung, Wonhaldestr. 4, 79100 Freiburg, Tel. (0761) 4018-173, FAX (0761) 4018-333

<sup>2</sup> Universität Freiburg, Institut für Bodenkunde und Waldernährungslehre, Bertholdstraße 17, 79085 Freiburg, Tel. (0761) 203-3625

versorgten glazialen Lehmen Oberschwabens flächig gestört ist (v. WILPERT u. HILDEBRAND, 1994).



**Abb. 1:** Links: Kaliumgehalte (g/kg) 1994 bei Fichte 1.Nadeljahrgang (Mangelgrenze 4,5 g/kg) Rechts: Austauschbare Kaliumvorräte im Mineralboden in 0-60cm Tiefe (kg/ha).



**Abb. 2:** Relative Häufigkeit der Kaliumversorgungsstufen getrennt nach den Hauptbodenarten Sand und Lehm.

Der einzige Standortsfaktor, der erkennbar mit dem Auftreten von Kaliummängeln assoziiert ist, ist die Hauptbodenart Lehm. Auf Lehmen tritt Kaliummangel (K-Versorgungsklasse <5g/kg) deutlich häufiger auf als in Beständen auf Hauptbodenart Sand, während luxurierende Kaliumversorgung mit Schwerpunkt auf Sanden zu finden ist (Abb. 2).

Dieser Befund begründet die von HILDEBRAND 1991 und 1994 formulierte Hypothese, daß die Kaliumversorgung von Bäumen weniger von der absoluten Höhe des austauschbaren Kaliumvorrates gesteuert wird als von der aggregierungsabhängigen Verteilung des Kaliumvorrates im Wurzelraum.

### 3. Bodenstruktur und Kaliumverfügbarkeit, Methodisches

Die Tatsache, daß offensichtlich die Struktur von Waldböden eine ökosystemar wesentliche Information über die kleinräumige Verteilung von Mb-Kationen beinhaltet, muß bei der Herstellung von Extrakten zur Charakterisierung der austauschbaren Ionenvorräte und deren Verfügbarkeit in Böden berücksichtigt werden. Bei der herkömmlichen Homogenisierung durch Siebung durch das 2mm Sieb wird diese strukturgebundene Information zerstört. HILDEBRAND (1991) hat eine Perkolations-einrichtung entwickelt, die es erlaubt natürlich gelagerte Bodensäulen unter weitgehend naturnahen Randbedingungen, d.h. unter Belüftung des Makroporenraumes (also unter Vermeidung reduktiver Mobilisierung) zu perkolieren. Die Bodenproben werden in 100 ml Stechzylindern bei niedrigen Saugspannungen, die sich in Abhängigkeit von der Wasserleitfähigkeit der Proben in einem Bereich zwischen 4 und 60 hPa einregeln, perkoliert. Um eine Gleichgewichtsbodenporenlösung (GBPL) zu gewinnen, wird die Bodenlösung bis zum Erreichen eines Quasigleichgewichts an der Unterseite der Proben über eine Schlauchpumpe abgesaugt und tropfenweise auf die Oberseite der Proben gefördert. Ein reproduzierbares Lösungs-gleichgewicht wird nach wenigen Durchläufen der Lösung, d.h. nach spätestens 24 h erreicht. Bei dieser Anordnung werden die Makroporenwände als die unter natürlichen Fließbedingungen vom leicht beweglichen Bodenwasser erreichbaren Kontaktflächen zwischen Bodenlösung und Festphase chemisch charakterisiert. Diese stellen die Rhizosphäre im engeren Sinn dar, da hier die Sauerstoffversorgung besser ist als im Intraaggregatporensystem und die Ausbreitung der sauerstoffbedürftigen Wurzeln deshalb weitgehend auf den Makroporenraum begrenzt ist.

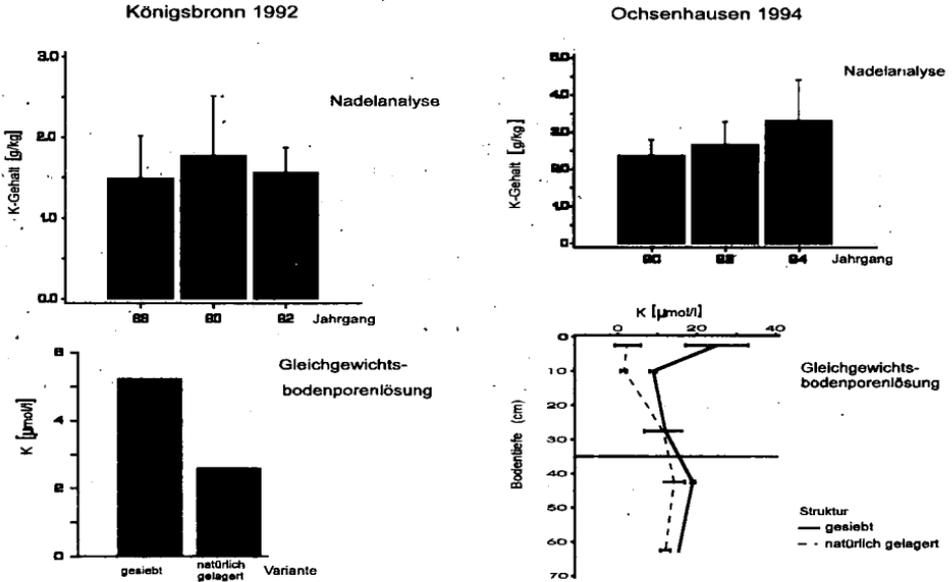
Gleichgewichtsbodenporenlösungen werden an natürlich gelagerten und gesiebten Proben hergestellt, um im Vergleich die relative Abreicherung von Ionen an Aggregatoberflächen erkennen zu können.

### 4. Zwei Beispiele aus der Praxis für Kaliummangelsituationen

Wenn steile Gradienten der Konzentration und Verfügbarkeit von Ionen zwischen Aggregat-oberflächen und -innenbereichen gefunden werden, bedeutet dies, daß die diffusive Nachlieferung dieser Ionen im wassergefüllten Intraaggregatporensystem mit der Abschöpfung an der Aggregat-oberfläche durch Wurzelaufnahme oder Lösung nicht schritthalten kann. Bei Kalium ist diese mikroskalige Heterogenität i.d.R. besonders hoch da bei Kalium die Selektivität mit abnehmender Kaliumsättigung der Austauschere im Vergleich zu anderen Ionen überproportional steigt und so die Nachlieferung aus dem Aggregatinnern verzögert wird. Das Gleichgewicht aus Abschöpfung von Kalium an den Aggregatoberflächen und diffusiver Nachlieferung erklärt auch die Wasser-haushaltsabhängigkeit bei der Ausprägung von Kaliummangel. In feuchten Jahren sind die Aggregatinnenbereiche gut durchfeuchtet und die Nachlieferung kann mit dem Verbrauch durch Pflanzen und mit versauerungsbedingten Austrägen Schritt halten, in Trockenjahren bricht die Kaliumversorgung der Wurzeln zusammen, da das Intraaggregatporensystem partiell austrocknet.

An folgenden zwei Beispielen (**Abb. 3**) wird der Zusammenhang zwischen strukturabhängig heterogener Verteilung der Kaliumvorräte und der Versorgung von Fichte mit Kalium demonstriert. An den Standorten Königsbronn (tertiäre Feuersteinschlufflehme) und Ochsenhausen (Schlufflehme aus rißeiszeitlicher Grundmoräne) tritt periodisch, in losem Zusammenhang mit Trockenphasen, akuter Kaliummangel auf. Die Kaliumversorgung der Nadeln liegt bei beiden Standorten deutlich im Mangelbereich. In Königsbronn, dem Standort mit dem relativ stärker ausgeprägten Kaliummangel ist die natürliche Relation der Kaliumversorgung zwischen den Nadeljahrgängen (Abnahme vom jüngsten zum ältesten Nadeljahrgang) gestört. An beiden Standorten zeigt der Vergleich der Gleichgewichtsbodenporenlösungen zwischen natürlich gelagerten und gesiebten Proben eine ausgeprägte Heterogenität in der Kaliumverfügbarkeit zwischen den durch die Siebung aufgebrochenen Aggregatinnenbereichen und den natürlichen Aggregatoberflächen. An den Tiefenprofilen vom Standort Ochsenhausen kann gezeigt werden, daß die Heterogenität der Kaliumverteilung nur im Wurzelraum besteht. Unterhalb des Wurzelraumes liegen die Kaliumkonzentrationen für gesiebte und

natürlich gelagerte Proben nahe beieinander. In der Intensivwurzelzone (0-10cm) liegen die Kaliumkonzentrationen in der GBPL der natürlich gelagerten Proben nahe Null.



**Abb. 3:** Oben: Versorgung von Fichtennadeln mit Kalium (1., 3. und 5. Nadeljahrgang am 7. Quirl)  
 Unten: Vergleich der Gleichgewichts-bodenporenlösungen von natürlich gelagerten und gesiebten Proben (Königsbronn 0-5cm, Ochsenhausen 0-60cm).  
 Vergleich der Standorte Königsbronn (Feuersteinschlufflehm) und Ochsenhausen (Rißeiszeitl. Lehm).

### 5. Schlußfolgerungen

Konventionell wurde bei nadelanalytisch nachgewiesenem Kaliummangel Kalium als Neutralsalz verabreicht. Durch die chemische Charakterisierung der natürlich gelagerten Aggregatoberflächen konnte gezeigt werden, daß insbesondere Kalium bei verstärkter Abschöpfung verzögert aus Intraaggregatbereichen nachgeliefert wird und damit Kalium an Aggregatoberflächen selektiv verarmt. Dieser „chemischen Alterung“ von Bodenaggregaten wirkt die bodenbiologische Aktivität durch Aggregatneubildung, d.h. durch die mechanische Aufschlüsselung von in Aggregaten eingeschlossenen Kaliumreserven entgegen. Dieser Vorgang kann in versauerten Waldböden durch eine Anhebung der Bodenreaktion durch Kalkung unterstützt werden. Vermutlich ist dies der ökosystemkonformere Weg zur Behebung der Ursachen von Kaliummangel als die Verabreichung des Mangellements in leicht löslicher Form.

### Literatur

GENBLER, L. (1996): Ernährung der Fichten im Zeitreihenvergleich LÖBF - Mitteilungen 4, 62-69.  
 HILDEBRAND, E.E. (1991): Die chemische Untersuchung ungestört gelagerter Waldbodenproben - Methoden und Informationsgewinn. KFK-PEF, 85, 201 S.  
 HILDEBRAND, E.E. (1994): The Heterogeneous Distribution of Mobile Ions in the Rhizosphere of Acid Forest Soils: Facts, Causes, and Consequences. J. Environ. Sci. Health A29(9), 1973-1992.  
 v. WILPERT, K. u. HILDEBRAND, E.E. (1994): Stoffeintrag und Waldernährung in Fichtenbeständen Baden-Württembergs. Forst u. Holz, 49, 629-632.  
 ZÖTTL, H.W. u. HÜTTL, R. (1985): Schadsymptome und Ernährungszustand von Fichtenbeständen im südwestdeutschen Alpenvorland. Allg. Forstzeitschr., 9/10, 197-199.