

KfK 4457  
Dezember 1988

**Über die chemischen  
Zusammenhänge des Anstiegs  
der Konzentrationen des Nitrats  
und anderer anorganischer  
Stoffe im Grundwasser**

M. Maier  
Institut für Radiochemie

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



Kernforschungszentrum Karlsruhe  
Institut für Radiochemie

KfK 4457

**Über die chemischen Zusammenhänge des Anstiegs  
der Konzentrationen des Nitrats und anderer  
anorganischer Stoffe im Grundwasser**

MICHAEL MAIER

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

---

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe  
angenommene Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Kurzfassung

Untersucht wurde die Entstehung bestimmter Sicker- und Grundwasserzusammensetzungen von Sand/Kiesböden aus der Region Karlsruhe. Dazu wurden örtliche und zeitliche Tiefenprofile der Grundluftkonzentrationen der ungesättigten Bodenzone aufgenommen, sowie die Sickerwasserzusammensetzung mittels verschieden tiefer Lysimeter untersucht. Mit den erhaltenen Ergebnissen konnte die Entwicklung von der Regen- zur Grundwasserzusammensetzung durch eine Einteilung in 4 Bodenzone mit jeweils charakteristischen Sickerwasserzusammensetzungen nachvollzogen werden. Wichtige Parameter zur Kennzeichnung der Änderung der Sickerwässer sind dabei pH-Wert, DOC, Al- und  $t\text{CO}_3$ -Konzentrationen.

Die aufgrund der signifikant verschiedenen, sukzessiven Änderung bestimmter analytischer Parameter gewählte Einteilung wird mit folgenden Reaktionszonen erklärt:

1. Reaktionen im Oberboden mit sehr starkem mikrobiellen Einfluß (0 - 0,4 m).
2. Elimination des DOC und des Aluminiums aus dem Sickerwasser, ebenfalls noch durch mikrobielle Prozesse mitbestimmt (bis etwa 1,5 m).
3. Reaktionen unter dem Einfluß des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes (bis zum Grundwasser).
4. Reaktionen im Aquifer.

Mit Ausnahme von reduktiven Böden sollten die Angaben der Zonentiefe für die meisten Böden in ähnlicher Größenordnung gültig sein.

## Abstract

### About the chemical connections of the increasing concentrations of nitrate and other inorganic compounds in groundwater

The formation of leachates and groundwater in a forest region near by Karlsruhe was studied. Therefore the composition of the soil gases (nitrogen, oxygen and carbon dioxide) and that of the leachates were determined at definite depths in the zone of aeration. The results of all measurements conducted to a distribution of the subsoil into 4 zones, which can be described by typically leachate compositions, for which principally pH, DOC, Al- and  $t\text{CO}_3$ -concentrations are important parameters. The chosen distribution due to the successive change of these parameters can be described by the following zones of reaction:

1. reactions in the upper soil with a strong microbiological influence (0 - 0.4 m).
2. elimination of DOC and aluminium, likewise determined by microbiological processes (down to 1.5 m).
3. reactions under the influence of the partial pressure of  $\text{CO}_2$  (until to the groundwater).
4. reactions in the aquifer.

Except to reductive soils the values about the depth of a zone should be valid for most of the soils.

## ZUSAMMENFASSUNG

Vor dem Hintergrund des aktuellen Anstiegs der Nitratkonzentrationen im Grundwasser wurde die Entstehung bestimmter Sicker- und Grundwasserzusammensetzungen untersucht. Die bei den Versuchen zum Einsatz kommenden Böden waren hauptsächlich Sand/Kiesböden aus dem Hardtwald bei Karlsruhe.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die Gaszusammensetzungen der Bodenluft untersucht, wobei vor allem ein Interesse für die zeitliche und örtliche Abhängigkeit der Bildung von Kohlendioxid bestand. Mittels stationärer und mobiler Sonden wurden Tiefenprofile der Bodengaszusammensetzung aufgenommen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Sickerwässer mit Hilfe eines größeren Laborlysimeters (1,5 m Tiefe), sowie mehrerer Kleinlysimeter (30 cm) untersucht. Bei den untersuchten Böden handelte es sich größtenteils um Waldböden, da ein Düngungseinfluß ausgeschlossen werden sollte. Die Beregnung erfolgte mit künstlichen Regenwässern. Das Laborlysimeter war unbewachsen, während die Hälfte der Kleinlysimeter mit Weidelgras bepflanzt war.

Aus allen Ergebnissen ergab sich, daß die Entwicklung von der Regenwasser- zur Grundwasserzusammensetzung in den untersuchten Böden anhand einer Einteilung in 4 Bodenzonen am besten beschrieben werden kann. Diese Einteilung dürfte für die meisten Böden gelten, allerdings werden die Zonentiefen von Fall zu Fall etwas verschieden sein.

### 1. Zone : Reaktionen im Oberboden (bis 0,2 - 0,4m)

Die Ionenkonzentrationen eines in den Boden einsickernden Regenwassers sind sehr gering. Sie werden in dieser Zone nachhaltig erhöht, wobei als Hauptursache biologische Umsetzungen anzusehen sind. Eine deutliche Änderung erfährt dabei der pH. Das Regenwasser wies einen pH von etwa 5,3 auf, das Sickerwasser hatte nach etwa 30 cm Bodenpassage in den Lysimetern der baumbestandenen Waldböden pH-Werte zwischen 3,8 und 4,5. Vom Endzustand her betrachtet wird

der niedrige pH-Wert hauptsächlich durch gelöstes Aluminium bedingt, wobei das Auftreten von Aluminium im Sickerwasser als Folge der Bildung von Salpetersäure anzusehen ist. Die gemessenen Al-Konzentrationen betragen zwischen 0,1 und 0,4 mmol/l. Die pH-Werte der Sickerwässer der grasbewachsenen Böden lagen zwischen 7,5 und 8,5, sie enthielten kein Aluminium.

Die Salpeter-, ebenso wie auch die Schwefelsäure, entsteht bei der Mineralisation der organischen Substanz. Der mikrobielle Abbau äußerte sich in der Höhe der Nitratkonzentrationen. So wurden in 30 cm Tiefe bis zu maximal 5 mmol/l, beim Laborlysimeter sogar 6,6 mmol/l Nitrat gemessen. Die Säureäquivalente bewirken in dem fast calcitfreien Boden eine Auflösung von Feldspäten und Tonmineralien. Bei allen Böden, nicht nur bei Waldböden, korrelierte die Nitratkonzentration mit den Ca- und Mg-Konzentrationen, was bedeutet, daß der Eintrag von Nitrat ins Grundwasser mit einem äquivalenten Anstieg der Nichtkarbonathärte verbunden ist. Die maximale Nichtkarbonathärte im Sickerwasser unter Waldböden betrug etwa 12°dH, Karbonathärte wurde dort nicht beobachtet, da bei einem pH von 4 die Kohlensäure noch gar nicht dissoziiert ist.

Gleichzeitig mit dem Abbau organischer Substanzen findet eine Auswaschung derselben durch das Sickerwasser statt, was sich in den gemessenen DOC-Konzentrationen bis zu 70 mg C/l bemerkbar macht.

## 2. Zone : Elimination des DOC und des Aluminiums (bis etwa 1-1,5 m)

Nach der Passage dieser Zone weist das Sickerwasser schon eine annähernde Grundwasserzusammensetzung auf. Der pH-Wert der Sickerwässer aus 1,5 m Tiefe lag bei 7,4, der DOC betrug nur noch ungefähr 1 mg C/l, Aluminium wurde nicht mehr festgestellt. Die hohen Al- und DOC-Konzentrationen, die noch aus der obersten Zone ausgewaschen wurden, werden also wieder eliminiert, wobei Aluminium entweder sorbiert oder bei ansteigenden pH-Werten als Hydroxid ausgefällt wird. Für die Elimination des DOC kommt sowohl ein biochemischer Abbau wie auch eine Adsorption durch Mineralien (Podsolbildung) in Frage.

Die auffälligste Änderung der anionischen Sickerwasserzusammensetzung stellt die im Verlauf dieser Passage deutliche Erhöhung der Gesamt-Kohlensäure-Konzentration ( $t\text{CO}_3$ ) dar. Im Laborlysimeter wurden  $\text{CO}_2$ -Partialdrucke bis zu 6 mbar gemessen, der berechnete  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtspartialdruck des Sickerwassers betrug im Mittel etwa 2,5 mbar. Obwohl das Sickerwasser also nicht ganz im Gleichgewicht mit den  $\text{CO}_2$ -Partialdrucken des Bodengases war, lösen sich mit der Tiefe zunehmende  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen im Sickerwasser, die bei den gemessenen pH-Werten hauptsächlich als Hydrogencarbonat erscheinen. Die Karbonathärte betrug etwa  $10^\circ\text{dH}$ .

### 3. Zone : Reaktionen unter dem Einfluß des $\text{CO}_2$ -Partialdruckes (bis zum Grundwasser)

Ab einer Tiefe von etwa 2 m werden Änderungen in der Sickerwasserzusammensetzung fast nur noch durch die Höhe des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes im Bodengas bedingt. Mit einer stationären Bodengassonde wurde ein maximaler  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 90 mbar im Boden gemessen, wobei die  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen mit zunehmender Tiefe anstiegen und nach etwa 2,5 m Tiefe konstant blieben. Die gemessenen  $\text{CO}_2$ -Partialdrucke lagen weit höher als üblicherweise angenommen wird. Der jahreszeitliche Einfluß, der durch über zweijährige Messungen untersucht wurde, drückte sich in den Maximalwerten der  $\text{CO}_2$ -Partialdrucke im Frühherbst und den Minimalwerten im Januar/Februar aus. Es konnte gezeigt werden, daß ein berechnetes Sickerwasser, das bei dem mittleren gemessenen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 50 mbar im Gleichgewicht in Bezug auf Calcit ist, praktisch die gleiche Härte aufwies, wie das Grundwasser bei der Gasmeßstation. Im Verlauf der letzten Passage durch die ungesättigte Bodenzone können im Sickerwasser nur noch soviel Erdalkalien gelöst werden, wie aufgrund des jeweils vorliegenden  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks bis zum Erreichen des Gleichgewichts in Bezug auf Calcit möglich ist.

#### 4. Zone: Reaktionen im Aquifer

Die Reaktionen im Aquifer wurden zwar nicht untersucht, aber nach Vergleich der Grundwasserzusammensetzung mit derjenigen der Sickerwässer sind insbesondere Änderungen bei der Nitratkonzentration zu erwarten, da in Grundwässern deutlich weniger Nitrat (nur 0,2 mmol/l) gefunden wurde. Anscheinend finden im Aquifer, vor allem im Bereich des Kapillarsaums, Denitrifikationsvorgänge statt. Die Umsetzungen im Grundwasserleiter ziehen auch pH-Änderungen nach sich, die zu Verschiebungen innerhalb der  $t\text{CO}_3$ -Konzentrationsverteilung führen.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild:

Das Geschehen in der ungesättigten Zone wird weitgehend bestimmt durch den Umsatz der organischen Stoffe. Dieser Umsatz bewirkt erhebliche  $\text{CO}_2$ -Partialdrucke und die Bildung von Salpeter- und Schwefelsäure. Die Salpetersäure reagiert mit den Bodenmineralien und tritt nach den Ergebnissen dieser Arbeit fast vollständig als Calcium- und Magnesium-Nitrat im Sickerwasser auf. Das bedeutet, daß die Nitratbildung im Boden für einen Härteanstieg verantwortlich ist, wobei es sich um Nichtkarbonathärte handelt. Ein weiterer Härteanstieg, diesmal Karbonathärte, bewirken die hohen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen im Bodengas, sie begrenzen überdies die maximale Härte im Grundwasser.

## INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung und Zielsetzung . . . . .	1
2. Allgemeine Betrachtungen zu den Vorgängen in der ungesättigten Bodenzone . . . . .	4
2.1 Einige Begriffserläuterungen . . . . .	4
2.2 Vorgänge in der ungesättigten Bodenzone . . . . .	6
3. Untersuchungen zum Bodengashaushalt . . . . .	12
3.1 Allgemeines . . . . .	12
3.2 Verfahren der Gasprobenahme und Analytik . . . . .	13
3.2.1 Probenahme mit mobiler Sonde . . . . .	14
3.2.2 Aufbau einer stationären Bodengassonde . . . . .	15
3.2.3 Vorgang der Gasentnahme . . . . .	17
3.2.4 Das gaschromatographische Analysenverfahren . . . . .	18
3.3 Ergebnisse und Diskussion der Bodengasuntersuchung . . . . .	20
3.3.1 Bodengas-Tiefenprofile . . . . .	20
3.3.2 Der Einfluß von Tages- und Jahreszeit . . . . .	25
3.3.3 Diskussion und Auswertung der Bodengasmessungen . . . . .	28
3.4 Resümee . . . . .	36
4. Untersuchungen zur Sickerwasserbeschaffenheit mit einem Laborlysimeter . . . . .	38
4.1 Experimentelles Vorgehen . . . . .	39
4.1.1 Aufbau des Lysimeters . . . . .	39
4.1.2 Berechnung des Lysimeters . . . . .	40
4.1.3 Probenahme des Sickerwassers . . . . .	41
4.1.4 Zusammensetzung des Lysimeterbodens . . . . .	42
4.2 Ergebnisse der Lysimeteruntersuchungen . . . . .	43
4.2.1 Abfluß des Sickerwassers und Wasserbilanz . . . . .	43
4.2.2 Ladungsbilanz der Sickerwasseranalysen . . . . .	44
4.2.3 Konzentrationsverläufe der Hauptbestandteile des Sickerwassers . . . . .	45
4.2.4 Bilanzierung der Stoffauswaschung im Lysimeter . . . . .	51
4.2.5 CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im Bodengas des Lysimeters . . . . .	53
4.2.6 Stickstofffraktionen im Lysimeterboden . . . . .	54

4.3	Diskussion und Auswertung der Lysimeteruntersuchungen . . . . .	58
4.4	Resümee . . . . .	70
<b>5.</b>	<b>Untersuchung spezieller Fragen der Sickerwasserbeschaffenheit mit Kleinstlysimetern . . . . .</b>	<b>72</b>
5.1	Experimentelles Vorgehen . . . . .	72
5.2	Sickerwasserzusammensetzungen der verschiedenen Böden . . . . .	76
5.3	Verlauf der Nitratkonzentrationen . . . . .	77
5.4	Einfluß der Pflanzenbedeckung und der Beregnung des Bodens auf die Sickerwasserzusammensetzung . . . . .	82
5.5	Ursachen des Sickerwasser-pH-Wertes . . . . .	83
5.6	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	87
<b>Anhang A.</b>	<b>Analytik . . . . .</b>	<b>95</b>
A.1	Gasanalytik . . . . .	95
A.2	Analytik der Wasserinhaltsstoffe . . . . .	96
A.3	Bodenuntersuchungen . . . . .	98
<b>Anhang B.</b>	<b>Tabellenanhang . . . . .</b>	<b>100</b>
<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>		<b>115</b>

## 1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Der gegenwärtig in vieler Hinsicht problematischste, unerwünschte Inhaltsstoff des Grundwassers ist das Nitrat. Bei Nitrat besteht die Gefahr einer Gesundheitsgefährdung durch zu hohe Konzentrationen im Grundwasser, wobei hauptsächlich zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden müssen/1/:

1. das Auftreten der Methämoglobinämie (Blausucht) bei Säuglingen bis zum Alter von drei Monaten.
2. die Möglichkeit der Entstehung von N-Nitrosoverbindungen, die im Verdacht stehen cancerogene Substanzen zu sein.

Obwohl die Wissenschaft geteilter Meinung über den kritischen Nitratgehalt von Trinkwässern ist, wurde zur Prophylaxe und aus Gründen eines EG-weiten Angleichs der Grenzwerte im Trinkwasser ab August 1985 in Deutschland ein Grenzwert von  $50 \text{ mg NO}_3/\text{l}$  festgelegt/2/.

Diesem Grundwasserbestandteil wird aber auch deswegen verstärkte Aufmerksamkeit gewidmet, weil bekannt wurde, daß seine Konzentration im Grundwasser mit jährlichen Zuwachsraten zwischen  $0,3$  und  $3 \text{ mg/l}$ , in Extremfällen bis zu  $30 \text{ mg/l}$  konstant ansteigt /3,4,5/. Wenn man davon ausgeht, daß das Grundwassersystem in der Regel nahe einem stationären Zustand (natürlich mit dem vom Wetter bedingten Fluktuationen) sein sollte, bedeutet dies, daß durch menschliche Eingriffe innerhalb weniger Jahre diese Veränderung in der Grundwasserzusammensetzung eingetreten sein muß. Gleichzeitig mit der Änderung der Nitratkonzentration werden aber sicherlich auch die Konzentrationen anderer Stoffe dadurch beeinflusst.

Die zwei Hauptmöglichkeiten, wie Nitrat ins Grundwasser gelangt, sind bekannt. Zum einen wird es durch die landwirtschaftliche Düngung in den Boden eingebracht, zum anderen entsteht Nitrat beim Abbau organischer Substanzen im

Boden. Geogenes Nitrat ist in unserer Region nicht vorhanden.

Für die hohen Nitratkonzentrationen der Grundwässer in überwiegend landwirtschaftlich genutzten Gebieten wird oft die Düngung als Ursache herangezogen, allerdings widerspricht dem etwas, daß die Grundwasserneubildung hauptsächlich im Winter stattfindet, zu einem Zeitpunkt also, wo kein "Dünger-Nitrat" mehr vorhanden sein sollte.

Der Beitrag der Mineralisation der organischen Substanz zur Nitratbildung ist bei Ackerböden nicht zu vernachlässigen und auch gut untersucht. Über 95% des Stickstoffs liegt als organisch gebundener Stickstoff im Oberboden, d.h. in den ersten 30 - 50 Zentimetern, vor; je nach Humusgehalt des Bodens schwanken die Stickstoffvorräte zwischen 1000 kg/ha und 45000 kg/ha /6/. Bei einer üblicherweise angenommenen jährlichen Mineralisierungsrate von 3% und einem organischen N-Vorrat von 5000 kg/ha (Acker) beträgt die jährlich freigesetzte Menge 150 kg/ha N und entspricht damit etwa dem Düngungseintrag.

Im Gegensatz zu den Grundwässern unter Ackerböden weisen die Wässer unter Waldböden kaum Nitrat auf. Zwar entfällt dort der Einfluß der Düngung, aber bei etwa vergleichbaren Mengen an organischer Substanz ist es nicht leicht einsehbar, warum dies so ist. Allerdings wird in der Literatur auch über das Vorkommen hoher Nitratkonzentrationen im Sickerwasser bis in 1,5 m Tiefe unter Waldböden berichtet/7,8/. Anscheinend wird Nitrat in größeren Bodentiefen bzw. im Grundwasserleiter denitrifiziert, wie auch schon von Kölle /9/erwähnt wurde. In sandigen Böden, wie sie in der Region um Karlsruhe anzutreffen sind, ist aber der Sauerstoffgehalt im Bodengas in der Regel so hoch, daß dieser Vorgang eigentlich wenig wahrscheinlich ist.

Beim oxidativen Abbau der organischen Substanz bildet sich neben Nitrat auch  $\text{CO}_2$ , bei üblicherweise anzunehmenden C/N-Verhältnissen zwischen 10 und 15 sogar erheblich mehr. Dies ist auch der Grund, warum die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Bodengas im allgemeinen das 10-100fache derjenigen der Atmosphäre beträgt.  $\text{CO}_2$ -Bildung und Nitrifikation können in der Abwasserreinigung sowohl simultan wie auch zeitlich

nacheinander auftreten, das gleiche ist auch im Boden denkbar.

Während dies alles bekannt ist, wird in der Literatur nur sehr selten oder in Ansätzen über die Folgewirkungen dieser Reaktionen und ihre örtliche Abfolge berichtet. Sowohl die bei der Mineralisation entstehende Schwefel- und Salpetersäure, als auch das gebildete  $\text{CO}_2$  können Mineralien auflösen oder "verwittern", wobei vor allem die Auswirkungen der Säureäquivalente auf den Kationenbestand von Interesse ist.

Ziel der Arbeit sollte es deshalb sein, die chemischen Verhältnisse in der ungesättigten Bodenzone in dieser Hinsicht zu untersuchen. Dabei soll insbesondere die Bildung der Kohlensäure und die Umsetzung stickstoffhaltiger Stoffe durch Messen ihrer Konzentrationen im Bodengas und im Wasser der ungesättigten Zone, sowie parallel dazu die Änderungen anderer Stoffkonzentrationen als Folge dieser Reaktionen, untersucht werden. Die hauptsächlich für die Versuche verwendeten Böden sollten für die Region um Karlsruhe typische Sand-Kiesböden sein, wobei hauptsächlich Waldböden zum Einsatz kamen, da Auswirkungen der Düngung ausgeschlossen werden sollten.

Zur Verwirklichung der Zielsetzung wurde zunächst die örtliche und zeitliche Gaszusammensetzung mit stationären und mobilen Sonden festgestellt und die gemessenen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen mit denen des Grundwassers verglichen. Danach wurden mit Hilfe eines größeren Laborlysimeters und mehreren kleineren Lysimetern die Sickerwasser- und zum Teil die Bodengaszusammensetzung erfaßt. Damit sollte eine Vorstellung der Entstehung der Grundwasserzusammensetzung erhalten werden.

## 2. ALLGEMEINE BETRACHTUNGEN ZU DEN VORGÄNGEN IN DER UNGESÄTTIGTEN BODENZONE

In dieser Arbeit werden Begriffe aus der Hydrogeologie und Hydrochemie erscheinen, die in den nachfolgenden Abschnitten zunächst erläutert werden sollen. Außerdem wird ein Überblick des Kenntnisstandes zu dem Thema Sicker- und Grundwasserbildung gegeben.

### 2.1 EINIGE BEGRIFFSERLÄUTERUNGEN

Im folgenden sollen die verwendeten Begriffe aus den Bereichen Bodenstruktur, Bodenzonen und Bodenwasser definiert werden.

#### - Bodenstruktur -

Boden besteht aus Körnern unterschiedlicher Form und Größe, zwischen denen sich Hohlräume befinden. In diesen Hohlräumen oder Poren sind wechselnde Anteile Wasser und Luft vorhanden. Eine Kenngröße der Bodenstruktur ist das Porenvolumen. Es ist der Prozentsatz des Volumens, welche die Poren einnehmen, bezogen auf das Gesamtvolumen. Typische Porenvolumina für Sandböden liegen im Bereich zwischen 36 und 56%, Tonböden erreichen bis zu 70%, die meisten anderen liegen dazwischen/10/. Die Poren werden nach ihrer Größe klassifiziert in Grob-(oder Macro-), Mittel- und Feinporen. Das in den Feinporen enthaltene Wasser ist nicht pflanzenverfügbar, wohl aber dasjenige in den Mittelporen. Die Makroporen sind in der Regel wasserfrei und stehen dem Austausch der Bodenluft zur Verfügung. Grobkörnige Sand/Kiesböden, wie die, die in dieser Arbeit hauptsächlich untersucht worden sind, besitzen einen großen Grobporenanteil und sind damit recht gut durchlässig für Wasser und Luft, wobei allerdings bei zunehmenden Gehalten an organi-

scher Substanz die Zahl der Mittel- und Feinporen steigt. Der Anteil der Bodenluft am Porenraum ist verglichen mit dem des Bodenwassers bei grobporigen Böden größer und bei feinporigen kleiner (Bsp. bei Sandböden beträgt der Luftanteil bis zu 40%, bei Tonböden bis zu 10% des Porenraums /10/).

- Bodenzonen -

Die Chemie im Boden findet überwiegend in wässrigen Lösungen statt. Eine Möglichkeit der Bodenzonenkennzeichnung ergibt sich demnach aus der Einteilung nach dem Wassergehalt. So unterscheidet man die ungesättigte Zone von der gesättigten, die hauptsächlich vom Grundwasserleiter, auch Aquifer genannt gebildet wird. Bei der ungesättigten Zone ist im Gegensatz zur gesättigten der Porenraum des Bodens noch nicht vollständig mit Wasser gefüllt. Die ungesättigte Zone ihrerseits wird oben von der oberflächennahen Schicht und unten an dem Übergang zur gesättigten Zone von der Kapillarzone begrenzt, wobei über die Mächtigkeit dieser Schichten keine allgemein gültigen Angaben möglich sind (siehe Schema). Vor allem die Ausdehnung der Kapillarzone hängt stark vom Feuchtigkeitsgehalt des Bodens ab.

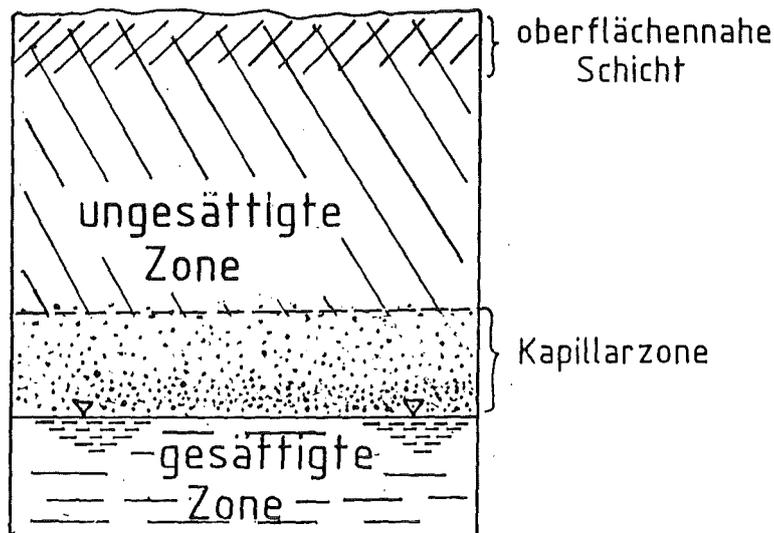


Abbildung 1. : Schema zur Bodenzoneneinteilung

- Bodenwasser -

Das Wasser im Boden ist entweder frei beweglich oder an die Matrix gebunden. Zu ersterem gehören Grund- und Sickerwasser, zum zweiten das Haft- bzw. Interstitialwasser, welches wiederum je nach Bindungsart in Adsorptions- bzw. Kapillarwasser unterteilt wird. Ob im ungesättigten Bereich eine Wasserbewegung stattfindet, ist entscheidend vom Verhältnis der Schwerkraft und den zwischen der Bodenmatrix und dem Porenwasser bestehenden Bindungskräften abhängig. Die Bindungskräfte bewirken, daß das Wasser in der ungesättigten Zone unter Unterdruck steht, ein Maß dafür ist die Saugspannung, die in cm Wassersäule oder mbar angegeben wird. So wird in Fein- und Feinstporen das Wasser bei Saugspannungen über 15 bar überwiegend adsorptiv gebunden; in mittleren Poren sinkt die Saugspannung bei verminderten Kapillarkräften bis auf etwa 60 mbar/11/. Aus dem Haftwasser diffundieren die Inhaltsstoffe in das sich abwärts bewegende Sickerwasser. Ein Maß dafür, wann ein Boden Wasser nach unten abgibt, ist der maximale Haftwassergehalt des Bodens, der als Feldkapazität bezeichnet wird.

Sie ist hauptsächlich abhängig von der Profiltiefe, der Körnung, dem Gehalt an organischer Substanz und der Bodenstruktur.

## 2.2 VORGÄNGE IN DER UNGESÄTTIGTEN BODENZONE

Wenn Niederschlag auf die Erdoberfläche auftrifft, so folgt ein Teil des Wassers der Gravitation und sickert in den Boden ein. Die Menge dieses Bruchteils des Niederschlags ist abhängig von Klima, Bodenstruktur und Bodenvegetationsdecke. Nach dem Eintritt in den Erdboden befindet sich das Regenwasser in Kontakt mit einer gegenüber der Atmosphäre veränderten Gasphase (Bodenluft), sowie verschiedenartigen festen Phasen (Bodengestein, Mineralien, org. Substanzen). Es müssen sich neue chemische Gleichgewichte

ausbilden, wobei je nach Reaktionspartnern die Gleichgewichtseinstellungen unterschiedlich schnell erfolgen. Der diffusionsgesteuerte Gasaustausch zum Beispiel erreicht langsamer den Gleichgewichtszustand, während die Lösegleichgewichte sich relativ schnell einstellen. Insgesamt können vier für den Boden relevante Vorgänge unterschieden werden:

- Auflösung und Ausfällung von Mineralien
- Lösung bzw. Freisetzung von Gasen
- biologische Umsetzungen
- Reaktionen an der Bodenmatrix

Diese vier Punkte sind hauptverantwortlich für die Grundwasserzusammensetzung und es ist deshalb von Interesse auf jeden Punkt etwas näher einzugehen.

#### - Auflösung und Ausfällung von Mineralien

Bei Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen Wasser und Boden ist dieser Punkt sicherlich der naheliegendste. Eine günstige Voraussetzung dafür, daß die Gesteinsbestandteile gelöst werden, schafft die Verwitterung, die durch physikalische, chemische und biologische Einflüsse eintritt. Das verwitterte Gestein enthält viele Poren und Kapillaren, was einer Vergrößerung der inneren Oberfläche gleichkommt. Da bei Gesteinen mit großer Kontaktfläche meistens auch die Verweilzeit des Wassers höher ist, sind somit optimale Bedingungen für eine intensive Auflösung von Mineralien gegeben. Bei den Böden, die in der Rheinebene vorherrschen, sind diese Bedingungen erfüllt. Die Beschaffenheit und Lagerung der Gesteine, die Bodentemperatur, sowie die Redoxverhältnisse sind weitere Parameter, die bestimmend für die Gleichgewichtseinstellung des Systems Bodenwasser-Gestein sind.

Am häufigsten im Sickerwasser gelöste Ionen sind  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{HCO}_3^-$ . Sie entstammen den oft anzutreffenden Salzen  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  und  $\text{CaSO}_4$ , aber auch

Silikate, wie z.B. Feldspat, sind der Hydrolyse ausgesetzt. Je nach Löslichkeit der Salze können dabei gesättigte Lösungen entstehen. Dies trifft unter anderem für Karbonate zu. Stehen karbonathaltige Wässer im Kalk-Kohlensäuregleichgewicht und werden weitere Calciumionen gelöst, so wird nach dem Überschreiten des Löslichkeitsproduktes  $\text{CaCO}_3$  ausfallen und sich im Boden ablagern.

Ein relevanter Parameter der Mineralauflösung ist auch der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck. Im nächsten Abschnitt und im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird auf diesen Punkt noch eingegangen.

#### - Lösung bzw. Freisetzung von Gasen

Die Löslichkeit der Gase im Wasser verläuft nach den bekannten Gesetzmäßigkeiten von Henry und Dalton. Zur Verteilung und Natur der im Boden vorkommenden Gase ist zu sagen, daß verglichen mit der Atmosphäre Sauerstoff weniger und Kohlendioxid mehr vorhanden ist, sowie Gasbestandteile, die biologischen Prozessen entstammen, wie z.B.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_2\text{S}$ , vermehrt hinzukommen können.

An der Grundwasseroberfläche stellt sich ein Gleichgewicht zur Grundluft ein. Dabei diffundiert oft  $\text{CO}_2$  aus dem Wasser. Überhaupt erfolgt der größte Teil des Gastransportes entsprechend den Konzentrationsgradienten in der Luft und im Wasser durch Diffusion. Im Gegensatz zum Grundwasserleiter sind die Poren im ungesättigten Teil des Bodens teils mit Luft und teils mit Wasser gefüllt. Auch muß dort mit räumlich und zeitlich wechselnden Gaskonzentrationen gerechnet werden, so daß mit lang dauernden Ungleichgewichtszuständen zu rechnen ist. Die Sickerwässer sind relativ "unfertige Wässer" in dieser Beziehung. In den obersten Bodenschichten steht das Bodengas nicht nur in Kontakt mit dem Sickerwasser, es findet auch ein Austausch mit der Atmosphäre statt, der im wesentlichen von der Durchlässigkeit des Bodens abhängt.

Von unter- bzw. übersättigten Wässern im Zusammenhang mit gasförmigen Inhaltsstoffen ist vor allem bei Kohlendioxid die Rede. Der gegenüber der Atmosphäre um bis zum 100fachen und darüber erhöhte  $\text{CO}_2$ -Partialdruck, dessen Ursachen

hauptsächlich mikrobielle Umsetzungen sind, kann eine starke Anreicherung des Kohlendioxids im Sicker- und Grundwasser bewirken. Dabei muß beachtet werden, daß die Diffusion des Kohlendioxids in der wässrigen Phase viel langsamer als in der Gasphase ist/12/. Da aber die  $\text{CO}_2$ -Verteilung im Boden auf kleinstem Raume sehr unterschiedlich sein kann, sind Löse- und Freisetzungsvorgänge theoretisch ständig gegeben. Durch die Kohlensäure wird der Sickerwasser-pH gesenkt, was den Lösevorgang der verwitterten Gesteine verstärkt.

#### - biologische Umsetzungen

Wie schon im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, sind einige für die chemischen Umsetzungen im Boden sehr relevante Gase mikrobiellen Ursprungs. Die Anwesenheit von Mikroorganismen ist gekoppelt an das Vorhandensein von Nährstoffen. Dies kann im einfachsten Fall  $\text{CO}_2$  sein, meistens jedoch werden organische Substanzen als Kohlenstoff- und Energiequelle benutzt. Die organischen Verbindungen werden dabei zu einfacheren abgebaut und letztendlich mineralisiert, wobei als relevante Endprodukte Kohlen-, Salpeter- und Schwefelsäure entstehen. Die Bakterien sind an die betreffenden Bodenbedingungen adaptiert und erledigen ihre "Spezialaufgaben"; Beispiele dafür sind die Nitrifikanten oder die sulfatreduzierenden Bakterien.

Ein wichtiges Kriterium zur Einteilung der Bakterienarten ist der Sauerstoffgehalt des Bodens. Aerobier sind solche Bakterien, die freien Sauerstoff benötigen, das Gegenteil trifft für die Anaerobier zu. Daneben gibt es Bakterienarten, die ihren Sauerstoffbedarf aus dem in anorganischen Verbindungen gebundenen Sauerstoff (Bsp.  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ) decken. Die Temperatur und der Feuchtegehalt des Bodens sind weitere wichtige Parameter für gute mikrobielle Umsetzungen. Wie im Verlauf dieser Arbeit noch deutlich werden wird, spielt die mikrobielle Tätigkeit eine bedeutende Rolle bei der Bildung der Sickerwasserzusammensetzung.

## - Reaktionen an der Bodenmatrix

Neben den Auflösungs- und Ausfällungsreaktionen gibt es für die Inhaltsstoffe der Bodenwasserlösung noch andere Arten der Wechselwirkung mit dem Gestein.

Sorption bzw. Desorption

Ionenaustausch

Adsorptiv wirksam sind anorganische und organische Bestandteile des Untergrundes, die wichtigsten dabei sind die Tonminerale, Zeolithe, Eisen- und Aluminiumhydroxide und Humusstoffe. Das Spektrum reicht von der schwachen durch Van der Waal'sche Kräfte bedingte bis zur Oberflächenkomplexbildung. Bei der chemischen Adsorption können die Ionen nicht nur an der Oberfläche des Minerals festgehalten, sondern auch in Kristallgitter eingelagert werden. Es wird praktisch ein Ion gegen ein anderes im stöchiometrischen Verhältnis ausgetauscht, so daß zwischen chemischer Adsorption und Ionenaustausch im Endeffekt nicht unterschieden werden kann.

Eine große Bedeutung haben die Tonminerale für den Kationenaustausch. Speziell im Falle des Kaliums und des Ammoniums gilt, daß sie aufgrund ihrer passenden Ionenradien sehr gut in die Kristallgitter eingebaut werden können und nur schwer wieder zu verdrängen sind. Dies gilt in besonderem Maße für Illit. Solchermaßen fixierte Kalium- und Ammoniumionen sind in der Regel nichtaustauschbar/10/. Das Ammonium ist demzufolge erst nach dem Verwitterungsprozeß wieder pflanzenverfügbar bzw. der Nitrifikation ausgesetzt, im Gegensatz zum frisch fixierten Ammonium, das von den Pflanzen aufgenommen werden kann.

Wie man erkennen kann, laufen im Boden gleichzeitig viele verschiedenartige Prozesse ab, die von einer größeren Anzahl an Parametern abhängig sind. Dies macht es erforderlich, daß bei den Versuchen dazu möglichst viele Parameter konstant gehalten werden, soweit dies auf der anderen Seite die geforderten naturähnlichen Bedingungen erlauben. Des-

halb konnten in dieser Arbeit die Ergebnisse der Versuche manchmal nur unter Verwendung von Annahmen gedeutet werden, deren Beweis aufgrund der komplexen Zusammenhänge nicht immer möglich war.

### 3. UNTERSUCHUNGEN ZUM BODENGASHAUSHALT

#### 3.1 ALLGEMEINES

Die Erforschung des Bodengashaushaltes begann vor etwas mehr als 100 Jahren. Ausgehend von den ersten Ergebnissen, über die Boussingault /13/1853 und von Pettenkofer/14/ 1871 berichteten, entwickelten sich viele Forschungsarbeiten der unterschiedlichsten Fachrichtungen auf dem Gebiet der Bodenatmung, wie früher der Prozeß der Sauerstoffaufnahme und  $\text{CO}_2$ -Abgabe im Boden genannt wurde. Sauerstoff und Kohlendioxid waren zu Beginn, bedingt durch die Einschränkungen bei den analytischen Bestimmungsmöglichkeiten, die vorwiegend untersuchten Bodenluftbestandteile. Im Falle des  $\text{CO}_2$  wurde dabei schon die Vermutung geäußert und später (1880 /15/) auch bewiesen, daß es in den meisten Fällen mikrobiellen Ursprungs sei. Neben dieser wesentlichen Quelle gibt es allerdings auch geologische Formationen, wo vulkanisches  $\text{CO}_2$  vorliegt. Nach gängiger Meinung stammt das biogene Kohlendioxid etwa im Verhältnis 2:1 aus der biologischen Tätigkeit bzw. aus der Wurzelatmung/10/. Von besonderer Bedeutung ist, daß die  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen im Boden um bis zum 100fachen (in seltenen Fällen sogar noch darüber) gegenüber der Atmosphäre erhöht sind. Die Sicker- und Grundwässer sind demnach in Bezug auf die Atmosphäre an  $\text{CO}_2$  übersättigt. Es ist allerdings nicht quantitativ bekannt, wie sich der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck des Bodengases auf die Übersättigung der Wässer auswirkt.

Das Ziel der folgenden Untersuchungen bestand darin, die zeitliche und örtliche Änderung der Bodengaskonzentrationen zu bestimmen und die gemessenen Konzentrationen mit den  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtspartialdrucken der Grundwässer zu vergleichen.

### 3.2 VERFAHREN DER GASPROBENAHE UND ANALYTIK

Bei den Versuchen kamen zwei unterschiedliche Probenahme-techniken und Gasbestimmungsmethoden zum Einsatz, nämlich eine mobile und eine ortsfeste Sonde, bzw. die IR-photometrische und die gaschromatographische CO<sub>2</sub>-Bestimmung. Bei der Probenahme des Bodengases sind folgende Aspekte zu beachten :

- Der Eingriff darf keine große Störung des Bodengefüges verursachen
- Die Einhaltung einer definierten Probenahmetiefe ist erforderlich
- Ein geringes Totvolumen bei der Gasmessung wird gefordert
- Eine sichere Aufbewahrung der Gasprobe oder eine Messung direkt am Probenort sollte gewährleistet sein

Eine spezielle Forderung ergibt sich bei der Erstellung von Tiefenprofilen. Um zu verhindern, daß tageszeitliche Schwankungen der CO<sub>2</sub>-Konzentration die Ergebnisse einer Tiefenprofil-Messerie verfälschen können, sollte das Tiefenprofil in möglichst kurzer Zeit aufgenommen werden. Dies wäre bei einem Zeitraum von einer Stunde gegeben. Diese Forderung erwies sich allerdings als nicht erreichbar mit der stationären Sonde, da der Zeitaufwand für den Probenahmeprovorgang und die Analyse, wie noch diskutiert wird, so groß war, daß kein Tiefenprofil in weniger als 6 Stunden aufgenommen werden konnte.

Die Forderung wurde aber bei den Messungen mit der mobilen Sonde erfüllt. Außerdem war damit ein Instrument für die Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Partialdrucke in anderen Böden gegeben, da der Standort ohne besonderen Aufwand kurzfristig gewechselt werden konnte. Der Nachteil dieser Probenahmetechnik bestand darin, daß mit manuellem Einsatz die Sonde nur bis in Tiefen von 1 m getrieben werden konnte.

### 3.2.1 Probenahme mit mobiler Sonde

1972 veröffentlichte Miotke /16/ Ergebnisse von CO<sub>2</sub>-Messungen, die er mit einer von ihm entwickelten Bodensonde erhalten hatte. Mit einer Modifikation dieser Sonde konnten die oben erwähnten Forderungen eingehalten werden.

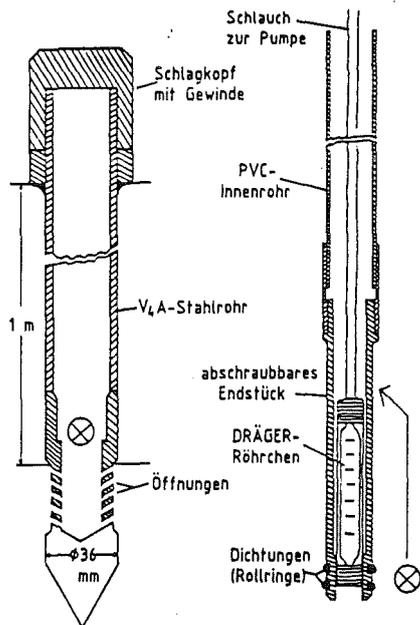


Abbildung 2 :  
Schema der mobilen Sonde  
zur Gasprobenahme

Das Sondenrohr besteht aus V<sub>4</sub>A-Stahl mit den aus der Abbildung ersichtlichen Abmessungen. Bei der Probenahme wird der Schlagkopf auf das Rohr aufgeschraubt und die Sonde bis zu einem Meter in die Erde eingeschlagen. Der geringe Querschnitt der Sonde soll dazu beitragen, daß der umgebende Boden nicht zu stark zusammengepreßt und die Gasdiffusion nicht unterbrochen wird. Nach Entfernen des Schlagkopfes wird ein Kunststoffstab eingeführt, der in der Spitze der Sonde durch Gummiringe derart abgedichtet ist, daß ein Absaugen von Luft aus dem Rohrrinnern verhindert wird. In diesem Kunststoffstab befindet sich eine Schlauchleitung, an deren unteren Ende ein Drägerprüfröhrchen (Fa. Dräger, Lübeck) sitzt. Die Prüfröhrchen sind auf ein bekanntes durchgesaugtes Luftvolumen geeicht. Mittels einer Handpumpe wird dann dieses Luftvolumen durch die Röhrchen gesaugt. Die erhaltene CO<sub>2</sub>-Konzentration ist di-

rekt am Röhrchen ablesbar. Diese Apparatur gestattet also ein sofortiges Messen der CO<sub>2</sub>-Konzentration am Probenahmeort in definierter Bodentiefe mit minimalem Totvolumen.

### 3.2.2 Aufbau einer stationären Bodengassonde

Bei der Planung dieser Anlage wurden folgende Punkte zugrundegelegt :

1. Die Gase sollen über einen längeren Zeitraum aus verschiedenen definierten Tiefen bis hin zum Grundwasser förderbar sein.
2. Die Abstände zwischen den Gasentnahmestellen sollten etwa 50 cm betragen.
3. Die Totvolumina sollten so gering wie möglich sein, da bei einem mehrmaligen Absaugen und Spülen der Leitungen, sowie einer Wiederholung der Messung so viel Bodenluft angesaugt werden könnte, daß dabei schon Bodengas aus anderen Bodentiefen miterfaßt wird.
4. Aus praktischen Gründen sollte die Sonde in der Nähe des Institutsgebäudes liegen.

Das Gelände, das für die Bodengasuntersuchung zur Verfügung stand, war ein Wiesenboden direkt neben dem Institutsgebäude. Es ist ein für die hiesige Gegend typischer Sandboden vorhanden, dessen Kiesanteil mit zunehmender Tiefe ansteigt. Bei der Niederbringung des Pegels<sup>1</sup> wurde ein Grundwasserstand von 3,7 m festgestellt, die Pegeltiefe betrug 6,8 m. Es wurde ein PVC-Filterrohr eingeführt, in

---

<sup>1</sup> an dieser Stelle möchte ich mich bei den Stadtwerken Karlsruhe (Wasserwerke) für das Niederbringen des Pegels bedanken

## stationäre Bodengassonde

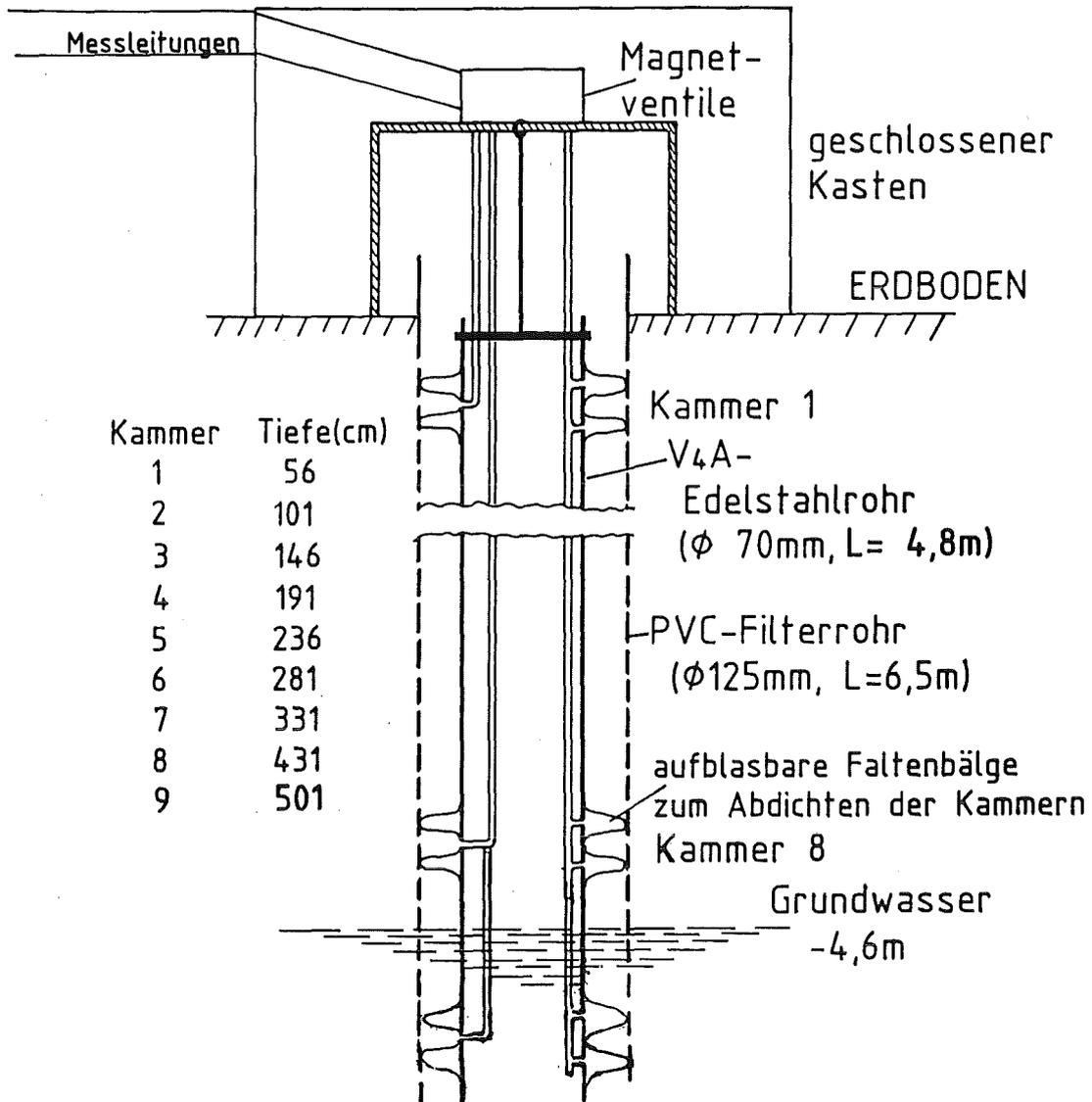


Abbildung 3. : Aufbau der stationären Bodengassonde

das wiederum die eigentliche Bodengassonde eingelassen wurde. Die Abbildung 3 zeigt den Aufbau und die Abmessungen der Sonde. Wie zu erkennen ist, wird die Forderung, daß die

Gase aus genau definierten Tiefen im Erdboden abgesaugt werden müssen, dadurch gelöst, daß auf das Edelstahlrohr Faltenbälge aufgezogen werden, die sich aufblasen lassen. Bei etwa 0,7 bar Überdruck liegen sie so an dem äußeren PVC-Filterrohr an, daß sich Kammern bilden, die nach oben und unten abgedichtet sind und die Luft nur seitlich durch die Schlitze des Filterrohres angesaugt werden kann. Falls ein Faltenbalg undicht werden sollte, so ist dies erstens an einem meßbaren Druckabfall in der Aufblasleitung erkennbar und zweitens, da Argon als Aufblasgas verwendet wurde, auch in einem erhöhten Argonanteil des untersuchten Gasgemisches. Von den 9 Kammern sind 8 für die Gasprobenahme und die unterste zur Grundwasserentnahme vorgesehen. Durch die geringe Kammergröße von etwa 400 ml und die kleinen Durchmesser der Rohrleitungen (4 mm) mit einer maximalen Länge von 13 m betragen die Totvolumina höchstens 700 ml. Bei 4 Absaugvorgängen (zur Spülung und Messung) wurden somit maximal 2,8 l Luft angesaugt, während früher zum Teil 15 l Bodenluft verbraucht wurden/23/. An dieser Stelle sei angemerkt, daß eine Erweiterung der Sonde um 80 cm vorgenommen werden mußte, da der Grundwasserspiegel nach einem Jahr auf 4,6 m gefallen war.

### 3.2.3 Vorgang der Gasentnahme

Nach Überprüfen der Dichtigkeit der Kammern an der Sonde wurde begonnen Gas aus dem Erdboden abzuziehen. Der Probenahmevergung war wie folgt:

1. Das gesamte Rohrleitungsnetz bis zu den Magnetventilen im Kasten über der Sonde (siehe Skizze) und das Gas-auffanggefäß werden evakuiert.
2. Nach dem Öffnen der entsprechenden Magnet- und Hand-ventile strömt das Gas in die evakuierten Teile.
3. Schritt 1 und 2 werden mehrmals wiederholt, um das Gas des Totvolumens aus dem System zu entfernen.

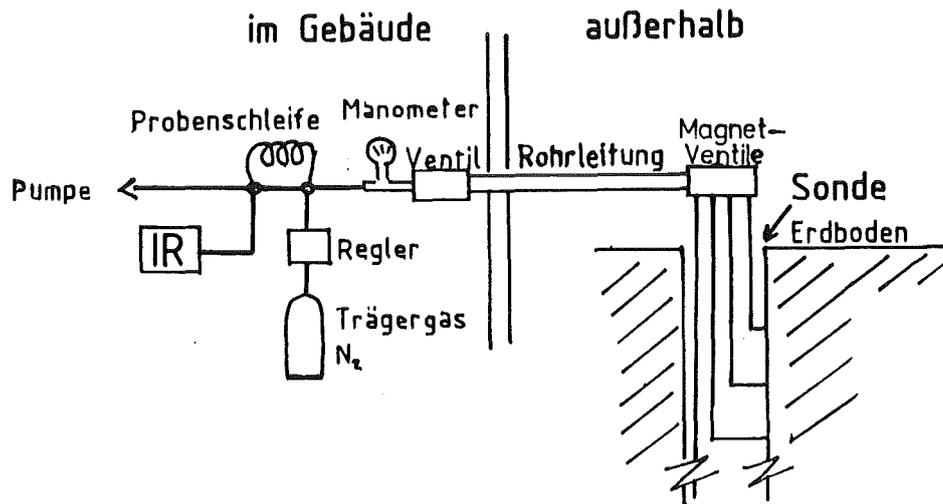


Abbildung 4. : Skizze der Apparatur zur Bodengasbestimmung

4. Danach wird das Gas aus dem Gas auffanggefäß mit einem inerten Trägergasstrom ( $N_2$ ) in das Analysengerät überführt.

Variiert wurden der Gassammelbehälter und das Analysengerät. Zu Beginn der Gasuntersuchungen wurde eine sog. Gasmaus (Volumen ca. 165 ml) benutzt, später eine Probendosierschleife, deren Vorteil ein kleineres Volumen war (10ml). Bei Voruntersuchungen wurde festgestellt, daß der Absaugvorgang zweimal wiederholt werden mußte bis die Gaszusammensetzung konstant blieb. Das Analysengerät war in beiden Fällen ein IR-Photometer. Nach einem halben Jahr stand ein Gaschromatograph zur Verfügung, wobei das geförderte Bodengas direkt über eine kleine Dosierschleife (1 ml) in das Gerät eingegeben wurde. Es mußte aber zuerst ein geeignetes Verfahren entwickelt werden.

### 3.2.4 Das gaschromatographische Analysenverfahren

Während mit einem IR-Photometer nur die  $CO_2$ -Konzentrationen des Bodengases gemessen werden können, ist durch die Verwendung eines Gaschromatographen eine Simultanbestimmung mehrerer Gasbestandteile möglich. Bei Inertgasgemischen, wie in dem vorliegenden Fall, erfordert die Auftrennung die Kombination zweier oder mehrerer gepackter Säulen. In der



### 3.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER BODENGASUNTERSUCHUNG

#### 3.3.1 Bodengas-Tiefenprofile

Die Untersuchungen mit der stationären Bodengassonde erstreckten sich über einen Zeitraum von 2 Jahren (April 1984 - Mai 1986). Das Interesse galt dabei hauptsächlich den  $\text{CO}_2$ -Tiefenprofilen, also der Veränderung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes mit der Bodentiefe. Untersucht wurden weiterhin die Konzentrationen von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ . Es wurden insgesamt 27 Tiefenprofile aufgenommen.

Mit der mobilen Sonde wurden ergänzend dazu das detaillierte Tiefenprofil dreier verschiedener Böden bis in 1 m Tiefe untersucht, sowie die Tagesfluktuationen der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen ermittelt.

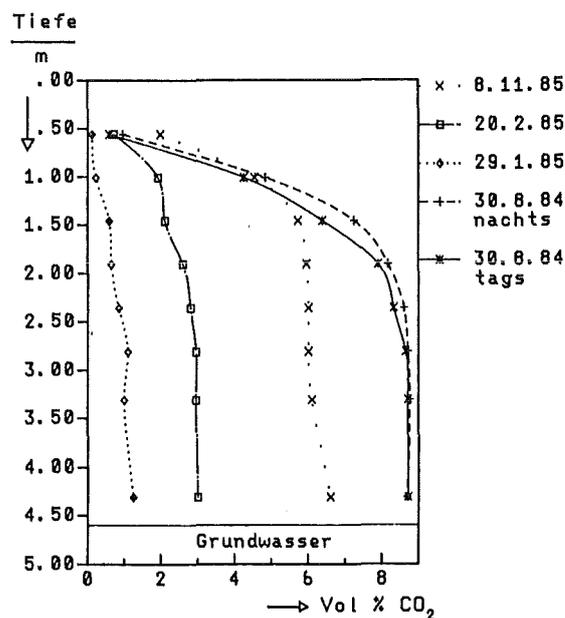


Abbildung 5. : Beispiele gemessener  $\text{CO}_2$ -Tiefenprofile mit der stationären Bodengassonde

Die Abbildung 5 zeigt exemplarisch einige Beispiele von Tiefenprofilen. Der dargestellte Verlauf ist typisch für etwa 2/3 aller aufgenommenen Tiefenprofile, die sich durch einen mehr oder weniger monotonen Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration mit zunehmender Tiefe auszeichnen.

tration bis in ca. 2,5 m Tiefe auszeichnen, der dann in einem Plateau ausläuft. Hier sei angemerkt, daß die durchgezogenen Linien von einem Computer zur leichteren Überschaubarkeit erstellt wurden und nicht mit dem tatsächlichen Verlauf zwischen den Messpunkten übereinstimmen müssen.

Ein Vergleich der hier erhaltenen Tiefenprofile mit vorliegenden Literaturdaten ergibt die grundsätzliche Übereinstimmung was den Kurvenverlauf betrifft. So stellten Albertsen /21/ und Miotke /16/ unter den verschiedensten Bodentypen und Standorten entweder nur ein Maximum der CO<sub>2</sub>-Konzentration in Tiefen zwischen 20 und 150 cm fest, oder es wurden CO<sub>2</sub>-Verteilungen gemessen, bei denen sich der CO<sub>2</sub>-Partialdruck auf dem erreichten Niveau bis in größere Tiefen hält bzw. leicht ansteigt.

Die gemessene Maximalkonzentration des CO<sub>2</sub> ist 8,7 Vol%. In allen Veröffentlichungen über die CO<sub>2</sub>-Konzentration in naturbelassenen Böden wurden selten mehr als 3 Vol% CO<sub>2</sub> erwähnt, Konzentrationen in der Größenordnung von 8 - 9 Vol% CO<sub>2</sub> wurden nur einmal von Miotke gemessen. Allerdings wird in der Literatur kaum über Untersuchungen berichtet, wo die Messungen bis in die Tiefen wie hier durchgeführt wurden. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage nach der Genauigkeit bzw. Richtigkeit der Analysenwerte. Dazu kann gesagt werden, daß die Standardabweichung der ermittelten Eichgeraden ±4% betrug. Die Genauigkeit der nacheinander ausgeführten Messungen wurde durch Mehrfachwiederholungen (bis zu 7mal) bei einer Kammer zu ±5% bestimmt. Eine Parallelmessung der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen mit der stationären und der mobilen Sonde ergab in 50 cm Tiefe 2,1 Vol% und in 1m Tiefe 5 Vol%, die entsprechenden CO<sub>2</sub>-Konzentrationen, die am gleichen Tag mit der ortsfesten Sonde gemessen wurden, betrugen 1,95 bzw. 4,75 Vol% CO<sub>2</sub>. Der gesamte Fehler bei der gaschromatographischen Bestimmung beträgt damit ungefähr 5 - 10%. Die gemessenen hohen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen liegen also signifikant außerhalb des Unsicherheitsbereiches.

Etwa 1/3 der Tiefenprofile wiesen einen von diesem "Normalfall" abweichenden Verlauf auf. In Abbildung 6 sind einige davon dargestellt. In diesen Fällen wurde ein stufen-

artiger Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration bzw. die Ausbildung von Maxima beobachtet.

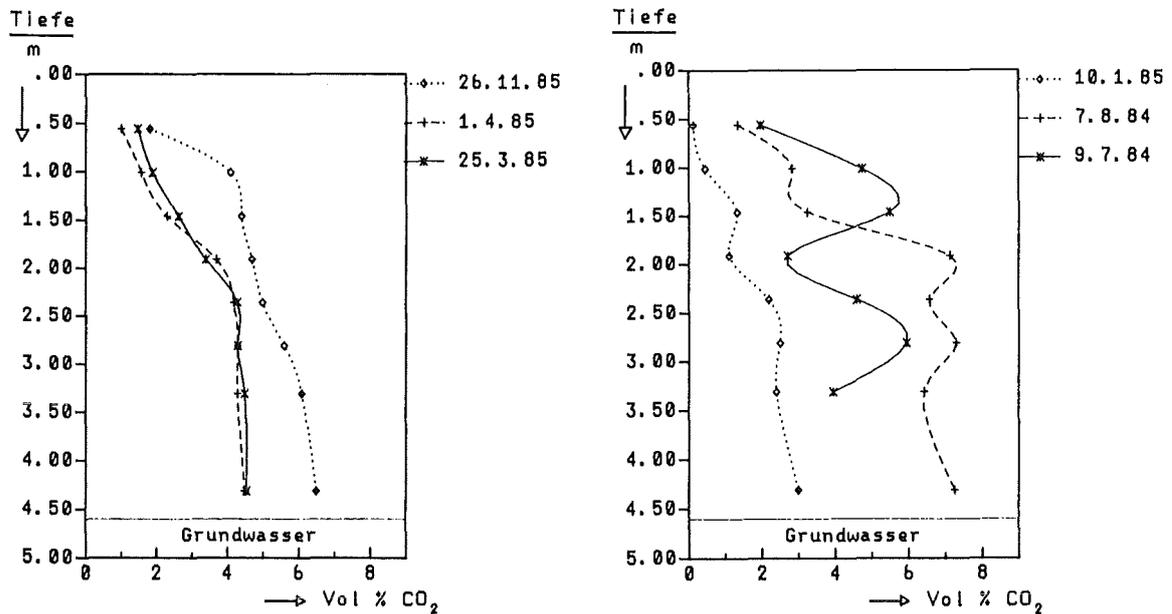


Abbildung 6. : Beispiele von nicht monoton ansteigenden  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen, die mit der stationären Bodengassonde gemessen wurden.

Diese Kurvenverläufe könnten entweder ein Indiz für die Anwesenheit zweier Zonen der  $\text{CO}_2$ -Entstehung sein oder die durch eine abwärtswandernde Wasserschicht bedingte temporär erschwerte Abdiffusion der Bodengase signalisieren.

Bei allen Tiefenprofilen, die mit der stationären Bodengassonde aufgenommen wurden, zeigte die Sauerstoffkonzentration genau das entgegengesetzte Verhalten, wie die  $\text{CO}_2$ -Konzentration.

Tabelle 1 : Sauerstoff- und CO<sub>2</sub>-Gehalte der Bodenluft  
am 22.08.85

Tiefe(m)	Vol% CO <sub>2</sub>	Vol% O <sub>2</sub>	ΣO <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub>
0,6	0,5	20,6	21,1
1,5	3,0	18,2	21,2
2,4	3,9	17,3	21,2
3,3	4,0	17,1	21,1
4,3	5,0	16,3	21,3

Wie Tabelle 1 für einen Probenahmetag zeigt, ist die Summe der Sauerstoff- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen über die Tiefe gesehen konstant  $21,0 \pm 0,3$  Vol%. Sie entspricht damit dem atmosphärischen Sauerstoffgehalt. Es liegen aerobe Verhältnisse vor. Dieses Ergebnis wurde bei allen Messungen, unabhängig von der Jahreszeit, erhalten. Die Stickstoffkonzentration war ebenso im Rahmen der Meßgenauigkeit weder tiefen- noch zeitabhängig. Ihr Mittelwert betrug  $79,2 \pm 1,8$  Vol% und weicht demnach von derjenigen der Atmosphäre kaum ab. Im übrigen wurden die Ergebnisse nur dann als gültig betrachtet, wenn die Summe der Einzelkomponenten zwischen 96 und 103 Vol% lag.

Um einen Vergleich mit anderen Bodenarten zu erhalten, wurden an verschiedenen Böden weitere Tiefenprofile mit der mobilen Sonde gemessen, wobei allerdings nur die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen ermittelt wurden. Es wurden 3 mit Pflanzen bewachsene Böden unterschiedlicher Durchlässigkeit untersucht (aufgezählt nach steigender Durchlässigkeit): Lehm-boden, Sandboden, grobstrukturierter Boden mit Steinen bis zu 10 cm Durchmesser. Drei für die jeweiligen Bodenarten typische CO<sub>2</sub>-Tiefenprofile werden in der nächsten Abbildung gezeigt.

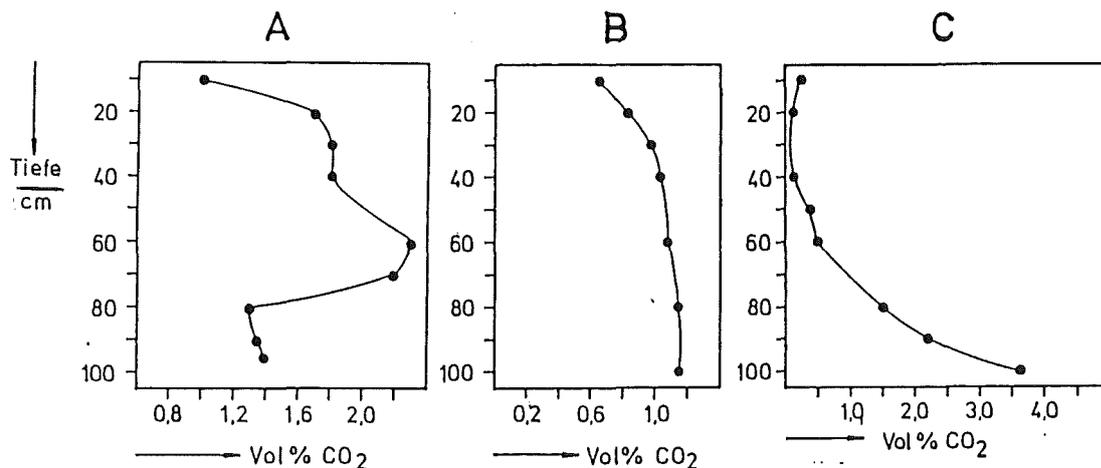


Abbildung 7. : CO<sub>2</sub>-Verteilungskurven in 3 bzgl. ihrer Durchlässigkeit unterschiedlichen Böden (Boden A: sandiger Lehmboden bei Bad Rappenau, Boden B: Sandboden bei Leopoldshafen, Boden C: Karstboden bei Duderstadt  
Messungen zwischen dem 12. und 17.09.84)

Das Tiefenprofil des grobkörnigen Bodens (Bsp. C) repräsentiert offensichtlich einen Boden, bei dem eine leichte Abdiffusion aus der oberen Schicht gegeben ist. So wird bis in 50 cm Tiefe nur eine leichte Überhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen gegenüber der Atmosphäre gemessen. Das Tiefenprofil des gleichmäßigen Sandbodens (Bsp. B) zeigt aber schon eine Kumulation des CO<sub>2</sub> in Tiefen ab 10 cm, obwohl auch hier nicht von einer behinderten Diffusion gesprochen werden kann. Dies trifft aber in jedem Fall auf den Lehmboden zu (Bsp. A), wo der Verlauf des Tiefenprofils nahelegt, daß durch eine verdichtete Zone in etwa 60 cm Tiefe der Austausch nach unten und oben behindert ist.

Verglichen mit den CO<sub>2</sub>-Konzentrationen, die mit der stationären Bodengassonde gemessen wurden, zeigt sich, daß Konzentrationen bis zu 4 Vol% schon in der oberen Bodenzone nicht ungewöhnlich sein müssen.

### 3.3.2 Der Einfluß von Tages- und Jahreszeit

Da der Sickerwasserabfluß während der Pflanzenwachstumsperiode im Sommer und Herbst sehr gering ist, im Winter und zu Beginn des Frühjahres dagegen der größte Teil der Grundwasserneubildung stattfindet, ist es von Interesse den Verlauf der Bodengaskonzentrationen über einen längeren Zeitraum zu verfolgen. Abbildung 8 zeigt den Verlauf der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in unterschiedlichen Bodentiefen von Juli 1984 bis Mai 1986.

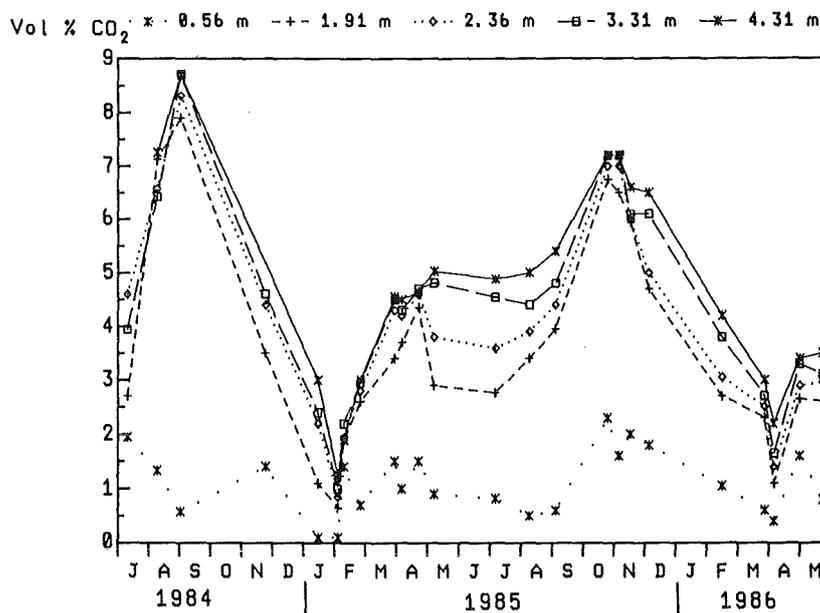


Abbildung 8. : Verlauf der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in 5 verschiedenen Tiefen (stationäre Bodengassonde)

Deutlich zu erkennen sind dabei folgende Punkte:

- Die Kurvenverläufe in fast allen Tiefen sind in etwa gleich
- die höchsten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen liegen in der Zeit von September bis Oktober, 1984 etwa 8,7, 1985 7,2 Vol% CO<sub>2</sub>
- es werden Frühjahrsmaxima im April/Mai mit darauffolgenden Sommerminima bis in etwa 3,5 m Tiefe beobachtet
- die Minima der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in Grundwassernähe liegen zwischen Januar und März bei 1,3% (1985) und 2,1% (1986)

e.) in 0,6 m Tiefe zeigen die  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen geringere zeitliche Schwankungen, die aber nicht grundsätzlich anders verlaufen als in größeren Tiefen.

Der jahreszeitliche Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Gehalte wird in der Literatur zum Teil anders dargestellt. So berichtet Domsch in seinem Übersichtsartikel zur Bodenatmung/22/, daß bei ausgeglichener Bodenfeuchtigkeit das Maximum in den Monaten Juli und August erreicht wird, erwähnt allerdings auch, daß bei minimaler Feuchtigkeit zu diesem Zeitpunkt Maxima im Frühjahr und Frühherbst zu erwarten sind. In anderen Veröffentlichungen /21,23/ wird das Maximum im 3. Jahresquartal bestätigt.

Als ein wichtiger Parameter, der eine zeitliche Veränderung der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen auslösen kann, gilt die Bodenfeuchtigkeit. Obwohl die Effekte nicht immer sicher zugeordnet werden konnten, wurden im Rahmen der hier dargestellten Untersuchungen einige Tendenzen doch deutlich. So stiegen nach Niederschlägen meistens die  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen an, während längere Trockenzeiten zu einem Rückgang führten. Die Differenz zwischen der maximal gemessenen  $\text{CO}_2$ -Konzentration in 4,3 m Tiefe sowie der minimalen in 0,6 m Tiefe war am größten, wenn der Oberboden trockener war (Sommer). Im Winter verhindert eine gefrorene obere Bodenschicht die Diffusion zur Atmosphäre und es kommt trotz der kälteren Temperaturen (geringerer biologischer Umsatz) zu einer Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Konzentration.

All diese Phänomene sind im Einklang mit dem, was in der Literatur größtenteils berichtet wird /22,24/. Das eindringende Regenwasser führt zu einer Erhöhung des Wassergehaltes. Je näher dieser an der maximalen Wasserkapazität des Bodens ist, umso optimaler ist dies für die  $\text{CO}_2$ -Bildung. Allerdings ist die  $\text{CO}_2$ -Produktion bei vollständiger Sättigung ebenso rückläufig wie bei minimalen Wassergehalten. Bei einer Steigerung des Wassergehaltes nimmt das Luftvolumen gleichzeitig ab, das gebildete  $\text{CO}_2$  wird aufkonzentriert, und wie von Greenwood/12/ beschrieben, kann auch ein Diffusionswiderstand durch die wässrige Schicht gegeben sein. Außerdem entsteht bei optimaleren Bodenfeuchtigkeitsverhältnissen mehr Kohlendioxid.

Wie der Jahresverlauf gezeigt hat, finden während eines Teils des Jahres (Mai-August 1985) nur geringe Änderungen der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen in den einzelnen Tiefen statt, in der zeitlichen Nähe der Extremwerte sind allerdings deutliche Schwankungen auch in relativ kurzen Zeitabständen wahrnehmbar. Im Bereich des Oberbodens konnte sogar ein Unterschied zwischen tagsüber und nachts gemessenen Werten festgestellt werden. Am Beispiel des Tiefenprofils vom 30.8.84 in Abbildung 5 ist zu erkennen, daß in Tiefen bis zu 2,5 m nachts höhere Konzentrationen als tagsüber (vormittags) gemessen wurden.

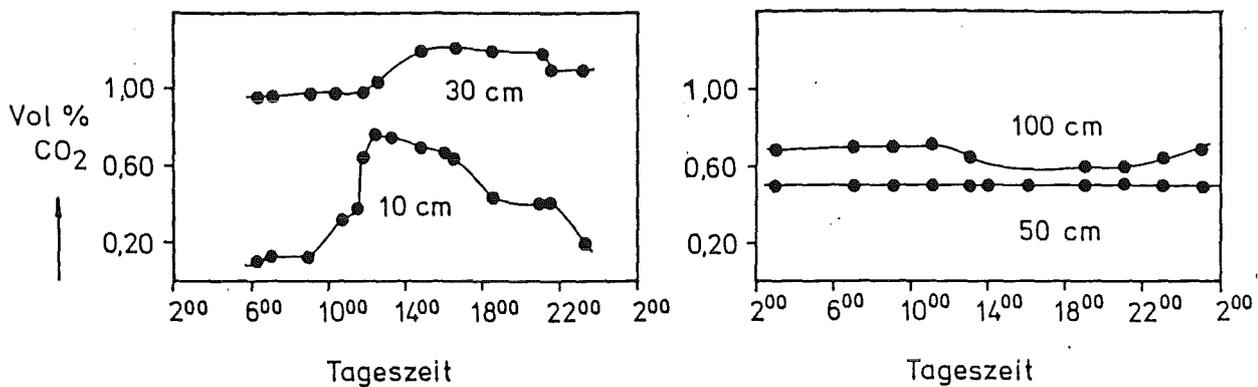


Abbildung 9. : Tagesprofile der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen in einem Ackerboden bei Leopoldshafen in verschiedenen Tiefen.

Die Änderung der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen in kurzen Zeitabständen im Oberboden wurde auch bei Messungen mit der mobilen Sonde bestätigt. Der dazu ausgewählte Boden war ein Ackerboden bei Leopoldshafen. In 10 cm Tiefe wurde ein deutliches Maximum um die Mittagszeit festgestellt, sowie ein starker Abfall in der Nacht. Auch in 30 cm Tiefe wurden noch tageszeitlich schwankende  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen gemessen, die allerdings nicht mehr so ausgeprägt waren und deren Maxima zeitlich später als die in 10 cm Tiefe lagen. In größeren Tiefen waren die diurnalen Schwankungen nicht mehr signifikant zu erkennen.

Die parallel dazu gemessenen Bodentemperaturen wiesen den gleichen Tagesgang auf. Anscheinend sind in der obersten Bodenschicht bei konstanten Rahmenbedingungen die der Temperatur direkt proportionalen biologischen Umsetzungen für die  $\text{CO}_2$ -Konzentration ausschlaggebend.

### 3.3.3 Diskussion und Auswertung der Bodengasmessungen

#### - Bilanz $\text{CO}_2, \text{O}_2$

Die mit der stationären Bodengassonde aufgenommenen Tiefenprofile der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen erbrachten in Tiefen größer 2 m sehr hohe Kohlendioxidgehalte. Unter der Voraussetzung, daß das Kohlendioxid biogenen Ursprungs ist, müssen demnach in der oberen Bodenzone, selbst unter der nicht sehr dichten Grasbedeckung, intensive biologische Umsetzungen ablaufen. Die Summe der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Konzentrationen im Bodengas erwies sich als zeitlich und örtlich konstant und lag bei 21,0 Vol%, entsprechend dem atmosphärischen Sauerstoffgehalt. Dieser Befund stimmt mit der These überein, wonach bei biogener  $\text{CO}_2$ -Bildung äquimolar Sauerstoff verbraucht wird, ausgedrückt durch einen Respirationkoeffizienten von 1. Würde das Kohlendioxid aus der Mineralienauflösung entstammen, wäre er größer als 1. Die im Boden gefundenen Sauerstoffkonzentrationen, die niemals kleiner als 12 Vol% waren, sorgen für aerobe Verhältnisse beim Abbau der organischen Substanz.

#### - Kurvenverlauf der $\text{CO}_2$ -Tiefenprofile

Der im Boden stattfindenden Produktion von  $\text{CO}_2$  wirkt immer die Abdiffusion zur Atmosphäre entgegen. Der Verlauf der Tiefenprofile läßt dies deutlich erkennen und zeigt ebenso, daß in der Regel keine Behinderung der Diffusion durch verdichtete Zonen vorlagen. Die biologisch aktive Zone, wo der Hauptteil des  $\text{CO}_2$  gebildet wird, reicht bis in etwa 2,5 m Tiefe. Die zum Teil erhaltenen stufenartigen Kurvenverläufe können eventuell als Strukturierung dieser Pro-

duktionszonen aufgefaßt werden; es ist denkbar, daß 2 Bereiche der  $\text{CO}_2$ -Bildung existieren. Eine andere Erklärung für diesen Kurvenverlauf könnte aber auch in einer temporären Behinderung der Diffusion durch eine abwärtswandernde Wasserfront gegeben sein. Bei Messungen mit der mobilen Sonde wurde nämlich in feuchten Böden immer eine Verringerung der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen durch die Absorption im Wasser festgestellt. Das Auftreten von Maxima durch diffusionshemmende undurchlässigere Bodenschichten, wie sie das Tiefenprofil des untersuchten Lehmbodens gezeigt hatte, ist bei den Messungen mit der ortsfesten Sonde auszuschließen, da der übliche Verlauf zu oft festgestellt wurde.

Die im Vergleich mit der Literatur zunächst ungewöhnlich erscheinenden, hohen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen zwischen 5 und 8,5 Vol%  $\text{CO}_2$  in größeren Tiefen, müssen nicht unbedingt als Sonderfall gelten. Zwar werden in der Literatur Konzentrationen dieser Größenordnung in aller Regel mit wenigen Ausnahmen nur in Böden, die unter dem Einfluß der Menschen verändert wurden, wie z.B. unter Mülldeponien/25/, angetroffen, aber wie schon die Untersuchungen mit der mobilen Sonde in anderen Böden gezeigt haben, brauchen Konzentrationen bis zu 4 Vol% im ersten Meter keine Seltenheit zu sein. Außerdem liegen kaum Untersuchungen über  $\text{CO}_2$ -Messungen in Tiefen über 3 m vor. Da dort aber nur sehr geringe Konzentrationsgradienten auftreten und somit die Abdiffusion nur in längeren Zeiträumen erfolgt, kann höchstens noch die Tatsache, daß diese Konzentrationen unter einem sich selbst überlassenen Grasboden gefunden werden, zumal, wenn es sich wie hier um einen gut durchlüfteten Sand/Kiesboden handelt, als überraschend gelten.

- die zeitlichen Schwankungen der  $\text{CO}_2$ -Konzentration

Es traten deutliche jahreszeitliche Schwankungen der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen zutage. Das Jahresminimum in den Wintermonaten Januar bis März zieht sich über die gesamte ungesättigte Zone hin. Die einsetzende Bodenerwärmung, die die mikrobielle Tätigkeit steigert, sowie der Beginn des Pflanzenwachstums sind wohl für den sich bis zum Mai hinziehenden Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration verantwortlich.

Das darauffolgende Sommerminimum wurde in Tiefen bis 3,5 m festgestellt.

Die Gründe für den in meinem Fall anzutreffenden weiteren Zuwachs der  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Herbst, im Gegensatz zu den in der Literatur geschilderten Ergebnissen mit schon zu früheren Zeitpunkten erreichten Maxima, können in einem Zusammenwirken von nichtoptimalen Feuchtigkeitsverhältnissen und einer Blockierung der Gasdiffusion zur Atmosphäre hin vermutet werden. Das Fehlen einer für die biologisch aktiven Zone wichtigen optimalen Bodenfeuchtigkeit, sowie eine geringe Wurzelatmung des nur mit Gras bewachsenen Bodens bewirken wohl auch das Nichtvorhandensein eines Sommermaximums im Oberboden. Die Tatsache, daß die Maxima in der oberen und in der unteren Hälfte der ungesättigten Zone zur gleichen Zeit auftreten und nicht zeitlich verschoben sind, zeigen, daß die Diffusion ungehindert ist. Außerdem dürfte es sich hier um eine  $\text{CO}_2$ -Produktionszone bis in annähernd 3 m Tiefe handeln, bei der von einem gleichzeitigen Anspringen der mikrobiellen Tätigkeit unter nicht näher bestimmbar optimalen Bedingungen ausgegangen werden muß. Der Einfluß der Bodentemperatur auf die biologische Aktivität wirkt sich nur bis in etwa 50 cm Tiefe aus. Demzufolge sind auch nur bis in diesen Bereich tageszeitliche Schwankungen aufgrund dieser Einflußgröße möglich. Der nächtliche Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration, der dem Temperatureingang gegensinnig ist, ist als Folge der nächtlichen Wurzelatmung anzusehen. Der Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf die Größe und die zeitliche Abfolge der  $\text{CO}_2$ -Bildung ist verglichen mit dem der Bodentemperatur höher einzuschätzen.

- Vergleich der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen im Bodengas und im Grundwasser

Bei Betrachtung der Ergebnisse der Bodengasmessungen mit der stationären Bodengassonde stellte sich die Frage, ob das Grundwasser im Gleichgewicht mit dem hohen  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Bodenluft steht. Die Anwesenheit einer großen Menge an Kohlendioxid, welches im Sickerwasser gelöst dem Grundwasser zugeführt wird, ist vor allem deshalb von Bedeutung, weil die stark kohlensäurehaltige Lösung vermehrt Minera-

lien zu lösen vermag. Anhand von Grundwasseruntersuchungen sollte zunächst folgende Frage beantwortet werden:

Ist das Grundwasser bezüglich dem  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Bodenluft gesättigt?

Dazu wurden 8 Grundwasseruntersuchungen zu unterschiedlichen Zeiten am Ort der Bodengassonde bzw. an einem etwa 100 m entfernten Pegel durchgeführt. Das Grundwasser durfte bei der Probenahme kein  $\text{CO}_2$  verlieren, ein Absaugen war folglich nicht möglich, so daß nur in Zeiten, wo die Bodengassonde aus dem Pegel entfernt war, von dort das Grundwasser mittels Kautexflaschen entnommen werden konnte. Der benachbarte Pegel stand dafür immer zur Verfügung. Mit den Daten aus den Analysen (siehe Tabelle A5 im Anhang) wurde mit Hilfe des Programmes WASA2T/26/ die Verteilung der einzelnen Kohlensäurespezies berechnet. Es ergab sich die schon bekannte Tatsache, daß das Grundwasser bezogen auf den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Atmosphäre übersättigt ist, ausgedrückt durch die erhaltenen Sättigungsindizes  $\text{SI}(\text{CO}_2)$  zwischen 1,4 und 1,5.

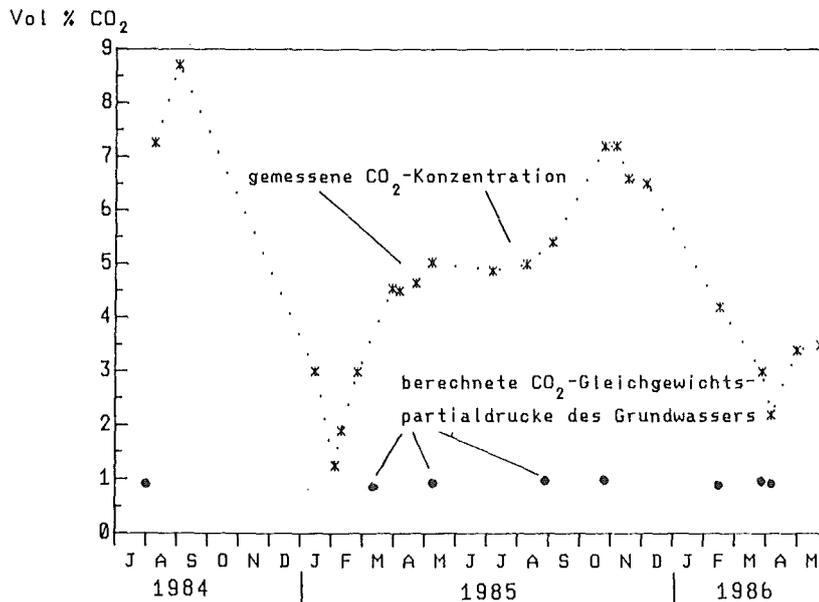


Abbildung 10. : Vergleich zwischen den im Bodengas gemessenen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen (30 cm über dem Grundwasserspiegel) und den mit dem Grundwasser im Gleichgewicht stehenden (berechnet)

Die daraus berechneten  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtspartialdrucke entsprechen Werten zwischen 0,8 und 1 Vol%  $\text{CO}_2$ . In Abbildung 10 sind sie eingetragen, wobei als Vergleich nochmals die gemessenen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen in 4,3 m Tiefe aufgetragen wurden. Zu erkennen ist, daß der  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtspartialdruck des Grundwassers deutlich unter dem des Bodengases liegt.

Dieser Sachverhalt ist verständlich, wenn folgender Gedankengang angenommen wird:

Das unter einem Flächenelement die Grundwasseroberfläche erreichende Sickerwasser entspricht nur einer sehr dünnen Schicht auf der gesamten Grundwassersäule, da sich diese mit ca. 0,4 m/Tag horizontal bewegt. Die rechnerische Dicke dieser Schicht hängt von der täglichen Sickerwassermenge ab, und liegt in der Größenordnung von Millimetern. Im Kapillarsaum oberhalb der Grundwasseroberfläche muß man mit einer signifikanten Vermischung des zu verschiedenen Zeiten angekommenen Wassers rechnen. In der eigentlichen Grundwassersäule ist aber der vertikale Austausch sehr langsam. Hellekes/27/ ist z.B. von einer Vertikalschichtung in der Größenordnung von 20 cm ausgegangen, d.h. er nahm nur in dieser kleinen Distanz eine Vertikalvermischung an. Obermann/28/ hat an Tiefenprofilen Konzentrationsgradienten, sowie Konzentrationsminima und -maxima (z.B. für  $\text{SO}_4$ , Cl,  $\text{NO}_3$ , Ca, Na) gemessen, welche nur unter der Annahme einer Einschichtung des von oben zufließenden Sickerwassers verträglich sind. Zum Beispiel fand er in einem typischen Fall in den obersten 5 m der Grundwassersäule eine Abnahme der Nitratkonzentration um rund 15 mg/l je Meter.

Eine Grundwassersäule besteht also von oben nach unten betrachtet aus zunehmend älterem, d.h. aus größerer Entfernung herstammendem Wasser. Die Aufenthaltszeit im Boden ist in gleicher Richtung gesehen größer und damit auch das Ausmaß der Umsetzung mit den Bodenmineralien in der gesättigten Zone. Diese Umsetzung führt zu einer Anhebung des pH-Wertes, wenn das eigentliche Sickerwasser im sauren Bereich liegt. Nimmt man in einem Pegel eine Wasserprobe endlicher Größe, so erfaßt man einen Tiefenbereich der mindestens dem Quotienten aus Volumen der Wasserprobe und dem Pegelquerschnitt entspricht. Bei einer 1 l Wasserprobe

in einem 125 mm Pegel ist das ein Tiefenabschnitt von der Größenordnung 10 cm. Es ist deswegen praktisch nicht erreichbar für eine Analyse ausreichende Wassermengen zu entnehmen, bei welchen nicht schon das örtlich entstandene Sickerwasser mit Wasser von anderer Stelle vermischt ist. Graduelle Abweichungen hinsichtlich der Gassättigung einer solchen Probe zum Gleichgewichtszustand mit der darüberliegenden Atmosphäre sind daher verständlich. Diese ganze Gedankenreihe geht davon aus, daß das Eindiffundieren von  $\text{CO}_2$  in die Grundwasserschicht so langsam ist, daß es nicht zu einem Konzentrationsausgleich kommt.

Neben dieser örtlichen Unbestimmtheit ist auch zu berücksichtigen, daß innerhalb des Aquifers Umsetzungen mit Mineralien stattfinden, die zu einer pH-Anhebung führen. Der berechnete pH-Wert eines als Regenwasser in den Boden eingesickerten Wassers, welcher bei einem angenommenen  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtspartialdruck von 0,05 bar (5 Vol%  $\text{CO}_2$ ) etwa 4,5 (15°C) beträgt, steigt durch das Auflösen von Ca- und Mg-Mineralien bis das Wasser im Calcitgleichgewicht ist auf einen pH von 6,9 an. Ein weiterer pH-Anstieg im Aquifer ist dann gleichbedeutend mit kleineren  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtspartialdrücken.

- Überlegungen zum Einfluß der hohen  $\text{CO}_2$ -Konzentration auf die Grundwasserkonzentrationen

Das Sickerwasser, welches laminar als dünner Film nach unten abfließt, steht sicherlich im Gleichgewicht mit dem Bodengas, dessen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen mit der Tiefe zunehmen. In dem hier untersuchten Fall werden bis in eine Tiefe von ca. 2,5 m relativ hohe  $\text{CO}_2$ -Partialdrucke erreicht. Die Sickerwasserzusammensetzung ähnelt in dieser Tiefe schon in vielerlei Hinsicht derjenigen des Grundwassers. So ist, wie die im nächsten Kapitel diskutierten Lysimeterabläufe erbrachten, das Sickerwasser nach 1,5 m praktisch im Calcitgleichgewicht; die erhaltenen Sättigungsindices  $\text{SI}(\text{CaCO}_3)$  lagen zwischen 0 und -0,15. Allerdings muß beachtet werden, daß beim Passieren der letzten Meter bis zum Grundwasser das Sickerwasser in Kontakt mit den höchsten im Boden gemessenen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen stand. Diese hohen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen - im Mittel wurden in dem mit der sta-

tionären Bodengassonde untersuchten Boden 30 cm über der Grundwasseroberfläche etwa 5 Vol% CO<sub>2</sub> gefunden - bewirken ein verstärktes in Lösunggehen der Mineralien, was sich in der Grundwasserzusammensetzung niederschlagen sollte. Als die in dem hier untersuchten Boden in Frage kommenden Mineralien sind hauptsächlich erdalkalihaltige Silikate (Feldspäte) zu nennen, die Calcitkonzentrationen liegen deutlich unter 0,01%.

Diesem Sachverhalt wird mit einer Modellrechnung nachgegangen:<sup>2</sup> ein künstliches Regenwasser (Zusammensetzung siehe S. 42) soll bei 15°C im Gleichgewicht mit einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 0,05 bar sein. Der SI(CO<sub>2</sub>) dieses Wassers beträgt dann 2,15. Nun wird durch Zugabe von Ca- und Mg-Mineralien versucht dieses "kalkaggressive" Wasser ins Calcitgleichgewicht zu bringen. In dem so erhaltenen "künstlichen Sickerwasser" sind dann ca. 3 mmol/l Ca und 0,6 mmol/l Mg gelöst, entsprechend etwa 20°dH.

Vergleicht man diese berechnete Sickerwasserzusammensetzung mit der mittleren Grundwasserzusammensetzung, so ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung. In den Grundwässern wurden  $2,96 \pm 0,17$  mmol/l Ca und  $0,48 \pm 0,06$  mmol/l Mg gefunden. Dieses Beispiel deutet an, daß die Höhe der Härte im Grundwasser in erster Linie durch die Höhe der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen des Bodengases innerhalb der vom Sickerwasser zuletzt passierten Zone beeinflusst wird. Ein Ansteigen des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks, bedingt durch eine höhere Biomasse-Mineralisation, bewirkt anscheinend eine direkt proportionale Härteerhöhung im Grundwasser, die noch durch die beim Abbau der organischen Substanzen entstehende Salpetersäure verstärkt werden kann, wie in den nächsten Kapiteln noch zu sehen ist.

Ein anderes Ergebnis ergibt sich, wenn man die Summe aller Kohlensäurespezies (tCO<sub>3</sub>) betrachtet. Diese sollte in einem Aquifer dann konstant sein, wenn weder eine Auflösung car-

---

<sup>2</sup> Die Berechnungen erfolgten mit dem schon früher erwähnten Programm WASA2T

bonathaltiger Mineralien noch größere biologische Umsetzungen stattfinden. Ist eine wäßrige Phase im Lösegleichgewicht mit Calcit, so hat das System zwei Freiheitsgrade. Bei Festlegung des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks und der Temperatur ist das Gleichgewichtssystem definiert. Der pH und die  $\text{tCO}_3$ -Konzentration ergeben sich dann zwangsläufig.

Eine Berechnung der pH-Werte und  $\text{tCO}_3$ -Konzentrationen in Abhängigkeit verschiedener  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtspartialdrucke brachte Ergebnisse, wie sie in Abbildung 11 dargestellt werden.

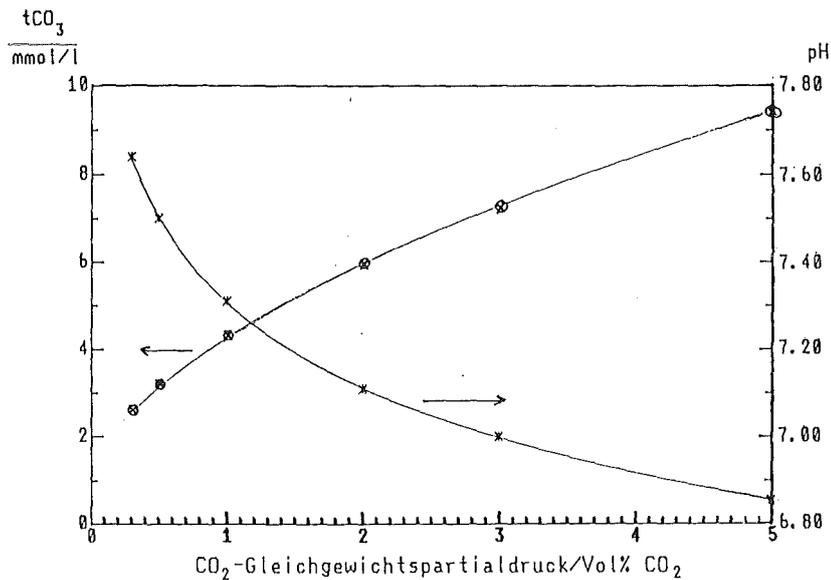


Abbildung 11. : Berechnete pH-Werte und  $\text{tCO}_3$ -Konzentrationen von Regenwässern im Gleichgewicht in Bezug auf Calcit bei unterschiedlichen  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtspartialdrucken ( $15^\circ\text{C}$ )

Betrachtet man die Analysenergebnisse unter diesem Aspekt, so stellt sich heraus, daß das berechnete  $\text{tCO}_3$  des Grundwassers an den Entnahmeorten nicht sehr stark differiert. Der erhaltene Mittelwert von  $\text{tCO}_3$  aus den Daten der Grundwasseranalysen, die zeitlich bis zu 1,5 Jahren auseinanderlagen, betrug  $5,7 \pm 0,2$  mmol/l. Eine zeitliche Tendenz ist nicht zu erkennen. Der mittlere pH lag bei  $7,41 \pm 0,01$ . Gemäß den erhaltenen  $\text{tCO}_3$ -Konzentrationen wäre das Grundwasser im Gleichgewicht mit ca. 1,8 Vol%  $\text{CO}_2$  bei einem pH von etwa 7,1, gemäß dem mittleren pH aber nur mit 0,7 Vol%  $\text{CO}_2$ . Dieses Ergebnis kann folgendermaßen gedeutet werden:

im Grundwasser mit der gemessenen  $t\text{CO}_3$ -Konzentration finden weitere Umsetzungen mit Mineralien statt, die eine pH-Anhebung zur Folge haben. Gleichzeitig fällt der  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtspartialdruck und unter der Voraussetzung, daß keine  $\text{CO}_2$ -bildenden bzw. eliminierenden Umsetzungen eintreten, bleibt  $t\text{CO}_3$  konstant. Das wiederum bedeutet, daß das Grundwasser in Bezug auf Calcit übersättigt ist. Die Analysen ergaben Sättigungsindizes zwischen 0,1 und 0,25. In der Regel sollte erwartet werden, daß ein Grundwasser im Gleichgewicht in Bezug auf Calcit ist, eine leichte Übersättigung ist aber aufgrund von pH-Verschiebungen und einer kinetisch gehemmten Kristallisation denkbar. Die hier erhaltene Übersättigung kann aber auch aufgrund experimenteller Fehler, wie z.B. durch einen  $\text{CO}_2$ -Verlust bei der Probenahme, etwas zu hoch liegen.

### 3.4 RESÜMEE

Die Untersuchungen der Bodengase in der ungesättigten Bodenzone ergaben, daß die im Boden ablaufenden intensiven Umsetzungen zu hohen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen führten. Die Maximalwerte der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen, die mit der stationären Bodengassonde erhalten wurden, lagen bei 7 - 8,5 Vol% im Sommer und betragen damit etwa das 250fache des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes der Atmosphäre.

Vor allem die in der unteren Hälfte der ungesättigten Zone ständig angetroffenen hohen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen bewirken, daß für die Mineralienverwitterung praktisch gleiche Verhältnisse über einen längeren Zeitraum vorliegen. Der mittlere  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von etwa 5 Vol%  $\text{CO}_2$  30 cm über der Grundwasseroberfläche führt zu einem verstärkten in Lösunggehen der in diesem Boden hauptsächlich vorliegenden Ca- und Mg-Mineralien. Die berechneten Ca- und Mg-Konzentrationen einer Modellrechnung, in der diese Verhältnisse bzgl. des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes des Bodengases berücksichtigt werden, entsprechen in etwa den tatsächlich im Grundwasser gemessenen Konzentrationen. Dies legt die Schlußfolgerung

nahe, daß die Grundwasserzusammensetzung maßgeblich durch die  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen des Bodengases vorgegeben wird. Die Zusammensetzung des Sickerwassers, das diesen Bedingungen stärker ausgesetzt ist als das Wasser der gesättigten Zone, war hier nicht erfaßbar. Gerade im Hinblick auf die Auswirkungen anderer Produkte (wie z.B. der Salpetersäure) der zu den hohen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen führenden Umsetzungen im Boden auf die Grundwasserzusammensetzung, sind aber Untersuchungen der Sickerwasserzusammensetzung unerlässlich. Mit den folgenden Lysimeteruntersuchungen sollte neben den allein nicht genug aussagekräftigen Bodengasuntersuchungen der Zugang zu den chemischen Umsätzen im Boden möglich gemacht werden.

#### 4. UNTERSUCHUNGEN ZUR SICKERWASSERBESCHAFFENHEIT MIT EINEM LABORLYSIMETER

Für Sickerwasseruntersuchungen werden in der Literatur zwei gebräuchliche Verfahren angegeben :

1. Messung und Analyse des Sickerwasserabflusses mit einem Lysimeter im Labor oder im Freiland
2. Probenahme des Sickerwassers durch direkt in den Boden eingebrachte Saugkerzen

Beide Verfahren unterscheiden sich in ihrem Versuchsaufbau. Unter Lysimetern versteht man Geräte, die das durch den Boden nach unten versickernde Wasser hinsichtlich Menge und Zusammensetzung meßbar machen sollen/29/, mit ihnen lassen sich also die Bildung und die Konzentrationen der Inhaltsstoffe des Sickerwassers bestimmen. Dazu werden Gefäße der verschiedensten Art entweder direkt in den Boden eingebaut oder mit Erde aufgefüllt.

Saugkerzen bestehen aus porösen Materialien (Keramik-, Nickel- oder Aluminium-Sinter), wobei durch Anlegen eines Unterdruckes das Bodenwasser über die im Boden versenkten Zellen nach oben gesaugt wird. Die Vorteile der Saugkerzenmethode bestehen darin, daß praktisch in jeder beliebigen Bodentiefe Wasser entnommen werden kann und der Eingriff in den Boden beim Einbau sehr klein ist. Nachteilig ist dagegen, daß keine Angaben zur versickernden Wassermenge erhalten werden. Ferner wird nicht nur Sickerwasser sondern auch "Haftwasser" angesaugt. Das Saugkerzenmaterial kann die Wasserzusammensetzung beeinflussen und wegen des anzulegenden Unterdruckes läßt sich die Konzentration der Kohlensäure im Sickerwasser nicht ermitteln.

Lysimeter gestatten die Ermittlung der Wassermenge sowie der Kohlensäure, sie haben aber ebenfalls eine Reihe von Nachteilen, z.B. steht bei zu kleiner Tiefe das Stauwasser der Verdunstung zur Verfügung, bei kleiner Fläche spielt die Randentwässerung eine Rolle und ein gestörter Boden verändert das Fließverhalten des Wassers. In der Regel ist

auch der Abstand Bodenoberfläche - Grundwasseroberfläche nicht derselbe wie unter natürlichen Bedingungen und es liegt daher eine andere Feuchteverteilung vor. Wie man erkennen kann werden viele dieser Lysimeterfehler durch eine Vergrößerung des Lysimeters verhindert.

In meinem Falle wurde die Erstellung eines Lysimeters als vorteilhafter angesehen, da die Wassermenge und die Kohlensäurekonzentrationen miterfaßt werden sollten. Es wurde ein Laborlysimeter, welches mit Boden gefüllt wurde, aufgebaut. Dabei ist nur zu beachten, daß zur Verminderung des Randeffektes das Lysimeter relativ großflächig sein muß.

#### 4.1 EXPERIMENTELLES VORGEHEN

##### 4.1.1 Aufbau des Lysimeters

Das Lysimeter besteht aus einem rechteckigen Kasten aus PVC, die Grundfläche beträgt 0,75 x 0,55 m, die Tiefe 1,5 m. Geplant waren 5 Entnahmestellen in unterschiedlichen Bodentiefen. Durch konstruktionsbedingte Mängel des Auffangsystems der vier obersten Entnahmestellen in 20, 50, 80 und 120 cm Tiefe war es später nur möglich das Sickerwasser aus 1,5 m Tiefe zu gewinnen.

Eine ungestörte Bodenentnahme dieser Dimension war aus technischen und finanziellen Gründen nicht möglich. Um trotzdem eine einigermaßen der Natur entsprechende Bodenschichtung zu erreichen, wurde ein Graben ausgehoben, von dem aus ein seitliches schichtweises Abtragen (10-20 cm) des Bodens ermöglicht war. Die Bodenschichten wurden in der richtigen Reihenfolge in das Lysimeter eingebracht und gleichzeitig etwas verdichtet, die Nadelstreuaufgabe des natürlichen Bodens wurde weggelassen. Unter diesen Boden wurde eine Kiesdrainage eingebaut. Für die Auswahl des Bodens galten folgende Bedingungen :

Es sollte ein für diese Region typischer Sandboden sein, welcher nicht bearbeitet oder gedüngt sein durfte.

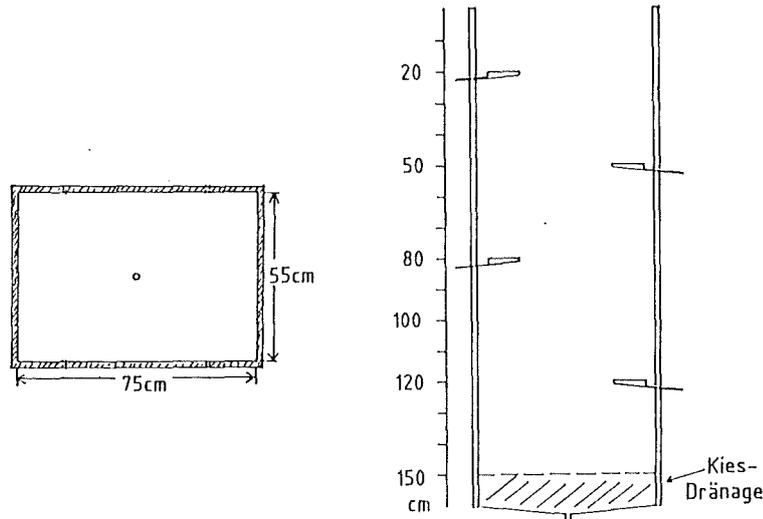


Abbildung 12. : Längs- und Querschnitt des Laborlysimeters

Diese Bedingungen treffen hauptsächlich auf Waldböden zu. Deshalb wurde auf dem Gelände des Kernforschungszentrums Karlsruhe ein Waldstück ausgewählt, welches seit mindestens 30 Jahren nicht verändert worden war. Beim Boden handelt es sich um einen Parabraunerdeboden, auf dem überwiegend Kiefern wachsen. Die Bodenentnahme erfolgte im Frühjahr bei feuchten Bodenverhältnissen. Das Lysimeter stand im Keller des Institutsgebäudes, der nur begrenzte Temperatur- und Feuchteunterschiede aufweist. Die gemessenen Temperaturen lagen zwischen 15 und 23°C. Diese Bedingungen, sowie die Tatsache, daß das Lysimeter nicht bepflanzt wurde, sind die auf den Boden zutreffenden Unterschiede zum natürlichen Waldstandort.

#### 4.1.2 Berechnung des Lysimeters

Der Berechnungsmenge des Lysimeters wurde ein für die hiesige Gegend typischer Wert von 700 mm Jahresniederschlag zugrundegelegt. Umgerechnet auf die Oberfläche ergibt sich eine wöchentliche Regenmenge von 5,55 Litern, die von Hand möglichst gleichmäßig über die Oberfläche verteilt wurde. Das künstliche Regenwasser hatte folgende Zusammensetzung:

---

Salzeinwaage ( $\mu\text{mol/l}$ ):	Ionenkonzentrationen des		
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : 55,55	künstlichen Regenwassers:		
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 25,91	Ca 3 mg/l	$\text{SO}_4$ 9 mg/l	
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 35,26	Mg 0,3 mg/l	$\text{NO}_3$ 3 mg/l	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 13,84	Na 0,3 mg/l	Cl 2,5 mg/l	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 12,34	K 0,3 mg/l		
$\text{NaNO}_3$ : 13,04	$\text{NH}_4$ 2 mg/l	pH 5,75(25°C)	
$\text{KNO}_3$ : 7,67			

---

Mit den Salzen wurden konzentrierte Stammlösungen angesetzt, die in hundertfacher Verdünnung mit destilliertem Wasser als künstliches Regenwasser verwandt wurden. Die Regenwasserkonzentrationen entsprechen mittleren Werten der in der Literatur beschriebenen Regenwasserzusammensetzungen /30,31/, wobei bei den Sulfat- und Ammoniumgehalten die höchsten in der Nähe von Großstädten gemessenen Konzentrationen den ansonsten niedrigeren Werten vorgezogen wurden.

#### 4.1.3 Probenahme des Sickerwassers

Nach je 2 bis 5 Tagen wurde das am Boden des Lysimeters angesammelte Sickerwasser in Kautexflaschen entnommen und analysiert. Das sich in der Kiesdränage stauende Wasser hatte dabei so gut wie keinen Kontakt zur Außenluft, da nach jeder Probenahme der Schlauch am Lysimeterauslauf nach oben gehängt wurde. Allerdings wurde festgestellt, daß bei längeren Aufenthaltszeiten des Sickerwassers in der Kiesdränage die Konzentrationen des Calciums und des Sulfats anstiegen. Dessen ungeachtet wurde nach einem Jahr Betriebszeit nur noch einmal in der Woche eine Probe genommen. Direkt im Anschluß an die Probenahme erfolgte die Bestimmung der Basen- und Säurenkapazität, während die weiteren Analysen nicht so schnell ausgeführt werden mußten (die Bestimmungsmethoden sind im Anhang aufgeführt).

#### 4.1.4 Zusammensetzung des Lysimeterbodens

Die chemische Beschaffenheit des Sickerwassers sollte zum größten Teil durch die mineralische Zusammensetzung des Bodens bedingt sein, der Eintrag durch das Regenwasser ist demgegenüber in der Regel nur bei sehr weichen Wässern vorherrschend.

Tabelle 2 : Mineralische Zusammensetzung des Lysimeterbodens (abgeschätzt aus den Röntgenspektren)

Bodentiefe in cm	Anteile in % an				
	Quarz	Feldspat	Illit	Tonmineral.	Fe-Hydrox.
10 - 20	68	14	10	5	3
20 - 35	65	18	10	5	2
35 - 50	65	22	5	5	3
50 - 70	62	25	5	5	3
70 - 85	65	17	10	5	3
85 - 100	55	16	15	10	4
100 - 120	52	20	15	10	3
120 - 150	61	17	10	10	2

Zur Feststellung der mineralischen und chemischen Bestandteile des Bodens wurde von jeder abgegrabenen Bodenschicht eine Probe entnommen und luftgetrocknet. Durch Aufnahme von Röntgenspektren wurde ein Bild des mineralischen Aufbaus erhalten, welches in Tabelle 2 aufgezeigt wird.<sup>3</sup> Der Boden ist schon recht stark verwittert und besteht zu mehr als der Hälfte aus Silikaten. Einen größeren Anteil nehmen auch die Tonminerale (Illit und andere) ein, wobei zu erkennen ist, daß in Tiefen > 70 cm die tonhaltigen Mineralien zu-

<sup>3</sup> für die Aufnahme der Röntgenspektren möchte ich mich beim Institut für Mineralogie an der Universität Karlsruhe bedanken

nehmen, d.h. der Boden bindiger wird. Sowohl Calciumsulfat als auch Calcit waren in diesem Boden röntgenspektroskopisch nicht erkennbar. Eine aus den Röntgenspektren berechnete chemische Zusammensetzung der einzelnen Bodenschichten ist aus der Tabelle A4 im Anhang zu ersehen. Bei Versuchen, in eventuell vorhandenen (röntgenamorphen) carbonathaltigen Mineralien durch Behandeln mit Perchlorsäure das freigesetzte Kohlendioxid IR-spektrometrisch zu messen, ergab sich, daß nur geringste Spuren an Carbonat (kleiner als 0,001%) im Boden festgestellt wurden. Somit wird die Hauptmenge des im Sickerwasser gemessenen Calciums aus den Feldspäten und den Tonmineralien stammen.

## 4.2 ERGEBNISSE DER LYSIMETERUNTERSUCHUNGEN

### 4.2.1 Abfluß des Sickerwassers und Wasserbilanz

Wie schon an anderer Stelle erwähnt, muß erst die Feldkapazität des Bodens überschritten sein, bevor er Wasser abgibt. Dies ist in der Natur in unseren Breiten bei sommerlichen Temperaturen selten der Fall, zum einen wegen der Verdunstung, und zum anderen, weil die Vegetation dem Boden weiteres Wasser entzieht. So wird im Freiland nur nach starken Niederschlagsereignissen, dann allerdings vergleichbar mit dem Durchbruch bei einer Austauschersäule, sowie im Winterhalbjahr das Bodenwasser nach unten absickern.

In dem vorliegenden Fall wurde das Laborlysimeter ständig beregnet, so daß nach Überschreiten der Feldkapazität immer Sickerwasser aus dem Boden austrat. Dabei wird das ältere Wasser aus dem Lysimeter durch das neu eindringende Wasser nach unten verdrängt.

Das erste Sickerwasser wurde 45 Tage nach Inbetriebnahme des Lysimeters beobachtet. Die Probenahmen für die Analysen waren ab 17.07.85 möglich. Das Lysimeter wurde 614 Tage lang betrieben.

Von Interesse ist dabei, wieviel Sickerwasser, gemessen an der Berechnungsmenge wieder den Boden verläßt. Für die Erstellung einer Wasserbilanz eines Lysimeters ist es notwendig, über einen längeren Zeitraum zu messen, damit sich ein stationärer Zustand einstellen kann. Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzung gilt für das Laborlysimeter, daß sich die Verdunstung als Differenz aus der Berechnungswassermenge und der Sickerwasserabgabe ergibt. Es wurde deshalb das ablaufende Sickerwasservolumen über einen Zeitraum von 5 Monaten notiert. Zusammen mit dem bekannten Berechnungsvolumen konnte so der Anteil der Verdunstung und des Sickerwassers bezogen auf die Berechnungsmenge berechnet werden. Es ergab sich ein durchschnittlicher Anteil des Sickerwassers an der Berechnungsmenge von 47%. Für natürliche Sandböden in humiden Klimazonen wird im Jahresmittel ein Verdunstungsanteil von 45-55% genannt/32/; das Laborlysimeter simuliert also in dieser Hinsicht die mittleren Verhältnisse am Ort der Bodenentnahme. Die gemessene Sickerwassermenge entspricht 330 mm/a.

#### 4.2.2 Ladungsbilanz der Sickerwasseranalysen

Die Ladungsbilanz der Kationen und Anionen der Analysen, bei denen alle wichtigen Hauptkonstituenten analytisch bestimmt wurden, ergab zum Teil deutliche Unterschiede (5-10%). Die größten Differenzen wurden vor allem zu Beginn der Untersuchungen festgestellt. Als fehlerhafteste Einzelmessungen stellten sich die Bestimmungen von Sulfat und Chlorid heraus, wo in Einzelfällen bei Parallelmessungen Unterschiede bis zu 20% gefunden wurden. Durch Mittelung der Werte konnte der Fehler reduziert werden. Während der weiteren Versuchsdauer wurden von Zeit zu Zeit vereinzelt ebenfalls Differenzen in der Größenordnung von 5-10% zwischen der Summe der Anionen- und Kationenäquivalente gefunden. In etwa 90% aller Fälle betrug die Differenz weniger als 5%, als mittlerer Wert errechnete sich  $3 \pm 3\%$ . In Tabelle A5 im Anhang sind die Analysen, bei denen alle Hauptkonstituenten gemessen wurden, aufgeführt. Die Anio-

nen- bzw. Kationendefizite werden für Berechnungen mit den Analysendaten durch Zufügung von Na- bzw. Cl-Ionen ausgeglichen.

#### 4.2.3 Konzentrationsverläufe der Hauptbestandteile des Sickerwassers

Die Abbildung 13 zeigt den Verlauf der Konzentrationen der Hauptionen im Lysimeterablauf über den gesamten Versuchszeitraum.

Der hervorstechendste Effekt am Verlauf der Ionenkonzentrationen im Sickerwasser ist der nach 7 Wochen beginnende starke Anstieg der Nitratkonzentration. Diese nahm von anfangs 0,35 mmol/l bis zu einem Maximum von 6,6 mmol/l, das nach etwa 335 Tagen erreicht wurde, zu. Im Laufe der restlichen 130 Tage nahm sie dann wieder auf 3,5 mmol/l ab. Die gemessene Maximalkonzentration entspricht ca. 400 mg/l Nitrat, eine Konzentration, wie sie sonst nur im Interstitialwasser von Ackerböden beobachtet wird.

Nachstehend werden die Konzentrationsverläufe der einzelnen Hauptbestandteile des Sickerwassers besprochen, die sich während der Betriebszeit des Laborlysimeters ebenfalls veränderten, jedoch wesentlich weniger als die Nitratkonzentration, die im Zusammenhang mit dem N-Gehalt des Bodens in Kapitel 4.2.6 näher diskutiert wird.

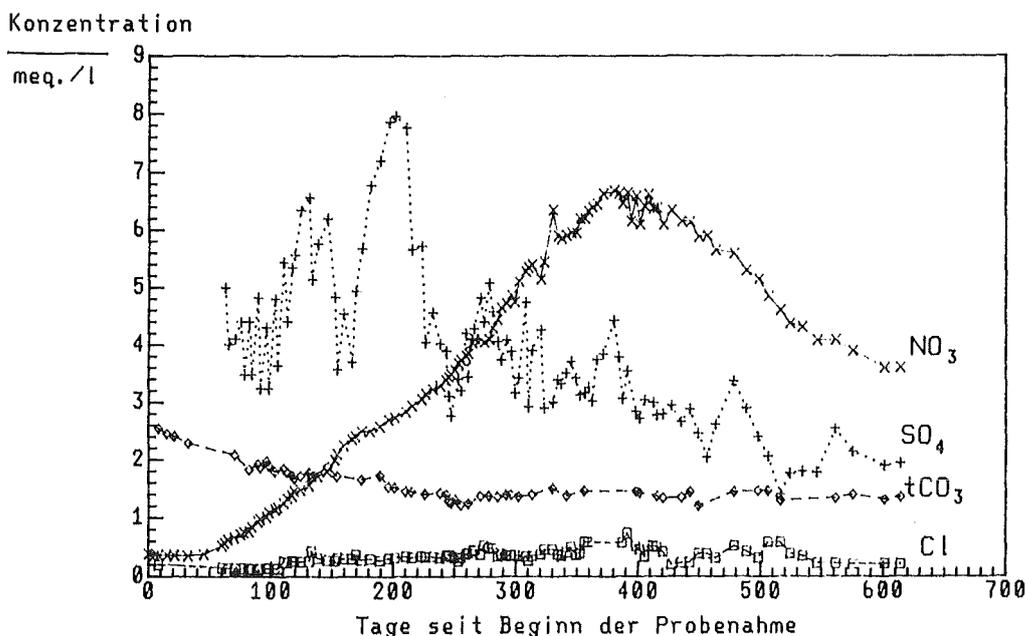
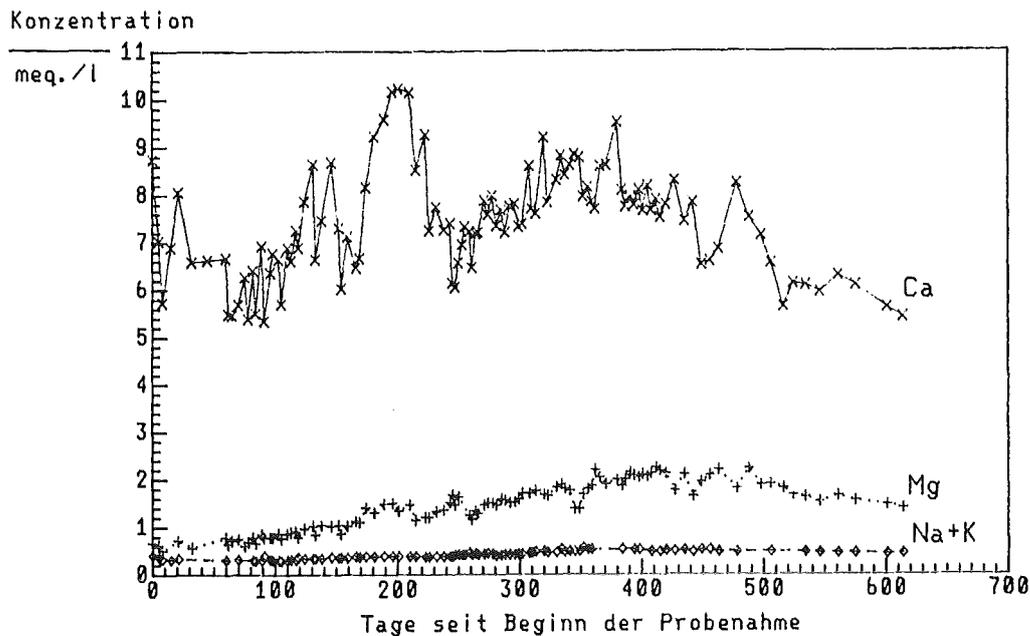


Abbildung 13. : Konzentrationsverläufe der Sickerwasser-  
spezies im Lysimeterablauf in 1,5 m Tiefe  
(Probenahme seit 17.07.85)

### 1. Ca-, Mg- und SO<sub>4</sub>-Konzentrationen

Das Signifikante bei Betrachtung der Verläufe der Calcium- und Sulfationenkonzentrationen ist die Abfolge von Minima und Maxima. Bei näherem Untersuchen des Effektes wird deutlich, daß die Art der Probenahme wohl den größten Einfluß auf das Zustandekommen der Extreme ausübt: es wurde eine eindeutige Abhängigkeit der beiden Konzentrationen von

der Verweildauer des Sickerwassers in der Lysimeterdrainage festgestellt.

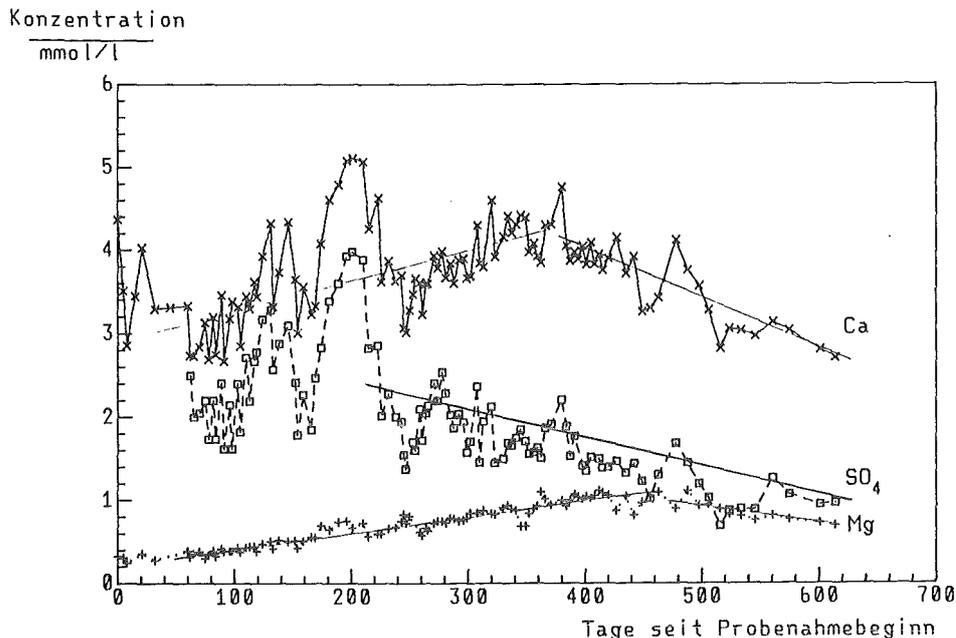


Abbildung 14. : Gemessene Konzentrationen von Ca, Mg und  $\text{SO}_4$  im Lysimeterablauf, sowie ihre annähernd wiedergegebenen Tendenzen

Von korrespondierenden Konzentrationsverläufen kann auch nur im Zusammenhang mit der alternierenden Abfolge der Extreme gesprochen werden. Während die Ca-Konzentration anfangs im Mittel ständig ansteigt und erst zum Ende hin abfällt, überwiegt bei der Sulfatkonzentration eine fallende Tendenz nach etwa 200 Tagen.

Wie auch schon aus der mineralogischen Bodenuntersuchung hervorging, entstammt der Hauptteil des Sulfats wohl kaum dem  $\text{CaSO}_4$ . Im Einklang mit dem gemessenen Sulfatverlauf steht jedoch ein Austrag von adsorptiv gebundenem Sulfat. Es ist bekannt, daß die Tonmineralien im Boden auch als Anionenaustauscher wirken können, und dabei vor allem Phosphat und Sulfat adsorbiert wird/33/.

In der Literatur werden für das Auftreten hoher Sulfatkonzentrationen noch zwei weitere Erklärungen gegeben: einige Autoren vermuten einen Zusammenhang zwischen der Filterwirkung der Nadelbäume bezüglich  $\text{SO}_2$  und den unter Kiefern- und Fichtenwaldbeständen anzutreffenden hohen Sulfatauswaschungen /4,34,35/. Kölle wies dagegen nach, daß in dem von ihm untersuchten Böden die mikrobielle Oxidation des Py-

rit-Schwefels zu hohen Sulfatkonzentrationen im Sicker- und Grundwasser führt/9/. Als Oxidationsmittel unter anaeroben Bedingungen fungiert das Nitrat. Bei Vorliegen eines entsprechenden Schwefeldepots im Boden sind diese beiden Möglichkeiten vom auftretenden Kurvenverlauf her ebenfalls denkbar.

Der Sulfataustrag ist gekoppelt mit einem Ca-Austrag, sichtbar durch die gleichzeitige Abfolge der Minima und Maxima der Ca- und  $\text{SO}_4$ -Konzentrationsverläufe.

Um den Gesamtverlauf der Ca-Konzentration erklären zu können, muß der Beitrag des Calciums, welches durch die bei der Nitrifikation entstandenen Salpetersäure gelöst wird, mitberücksichtigt werden.

Die Mg-Konzentration steigt über mehr als die Hälfte des Probenahmezeitraums an, um nach dem Zeitpunkt des Maximums der Nitratkonzentration wieder langsam abzufallen. Hier dürfte es sich ebenfalls um einen an die Nitratkonzentration gekoppelten Eintrag handeln.

## 2. $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration und pH-Wert

Nach einer Periode von etwa 200 Tagen, in der die Hydrogencarbonatkonzentration ständig abnahm, bewegte sie sich

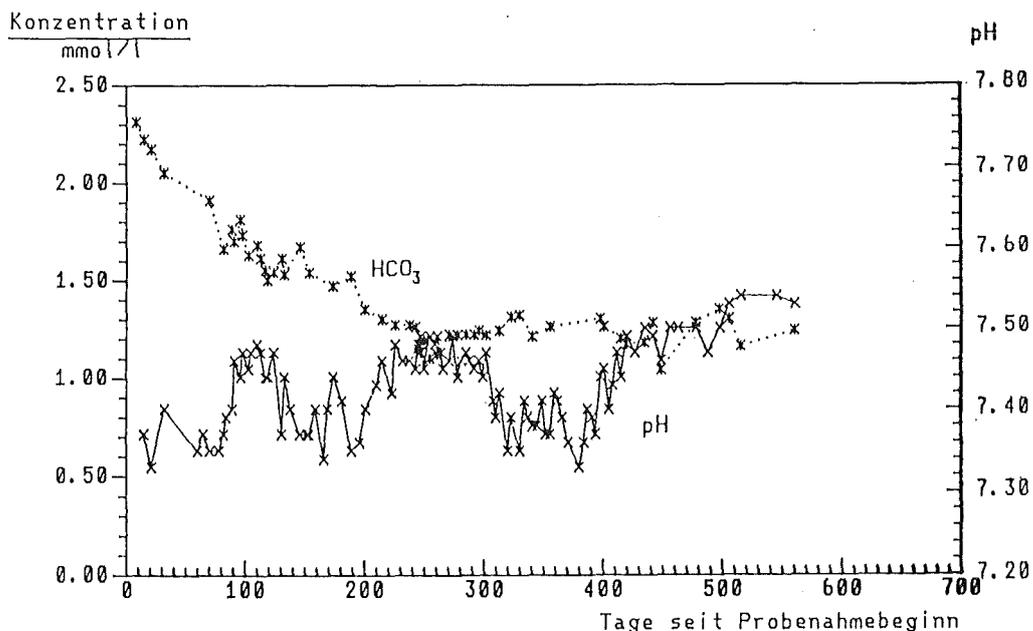


Abbildung 15. : Verlauf der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen sowie der pH-Werte im Lysimeterablauf

dann praktisch auf konstantem Niveau bei ca. 1,3 mmol/l. Diese Konzentrationen sind sehr klein im Vergleich zu den gemessenen Ca- und Mg-Konzentrationen. Das bedeutet, daß die Gesamthärte (GH) dieses Sickerwassers zum überwiegenden Teil aus der Nichtkarbonathärte (NKH) besteht. So beträgt die GH 26-29°dH, davon entfallen etwa 22-25°dH auf die NKH und nur durchschnittlich 4°dH auf die Karbonathärte (KH). Dieses Mißverhältnis, was die Härteverteilung des Sickerwassers im Vergleich zu Grundwässern angeht, wo das gegenteilige Ergebnis gefunden wird, wurde auch schon von Höll /7/ festgestellt.

Der pH des Sickerwassers ist bemerkenswert konstant:  $\text{pH} = 7,43 \pm 0,05$ , wobei aus dem Verlauf keine fallenden oder steigenden Tendenzen zu erkennen sind.

### 3. Na-, K- und Cl-Konzentrationsverlauf

Aus der Abbildung 16 wird deutlich, daß die Na-, K- und Cl-Konzentrationen sehr klein im Vergleich zu den Ca-, Mg- und  $\text{SO}_4$ -Konzentrationen sind. Die Werte der Cl-Konzentrationen schwanken teilweise erheblich, eine mögliche Ursache dafür ist in Messungenauigkeiten der Cl-Bestimmung durch Ionenchromatographie zu sehen. Auffallend bei beiden Kon-

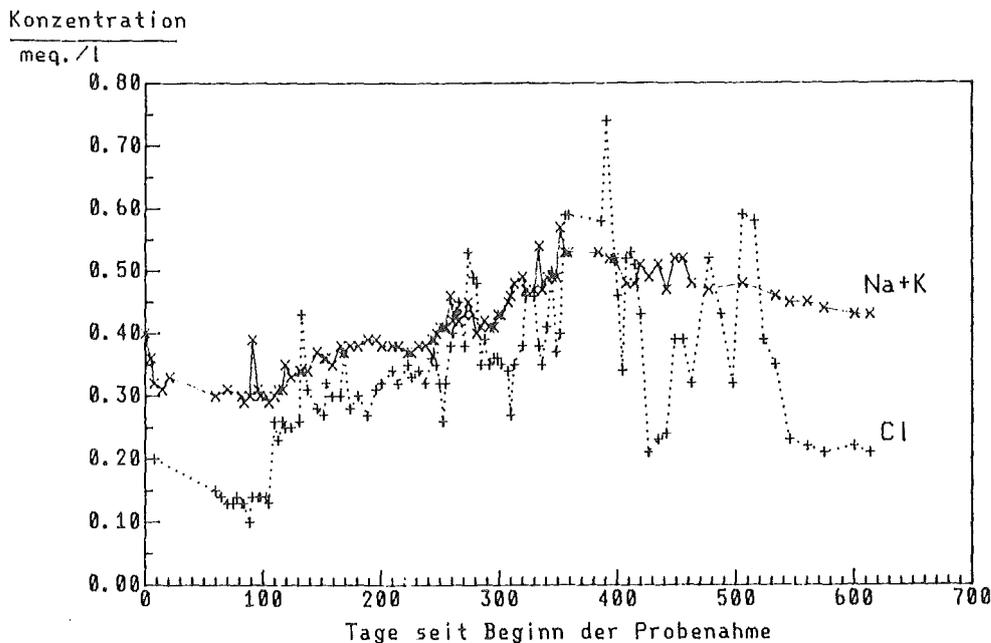


Abbildung 16. : Alkali- und Chloridionenkonzentrationen im Sickerwasserabfluß des Lysimeters

zentrationen ist die Tatsache, daß auch sie mit fortschreitender Versuchsdauer leicht ansteigen. Während im Falle der Alkaliionen der Anstieg auf vermehrte Freisetzung aus den Feldspäten als mutmaßliche Erklärung verständlich erscheint, ist die Zunahme der Chloridionen im Sickerwasser nicht ganz einsichtig. Da Chlorid zu den leicht auswaschbaren Stoffen zählt, werden auftretende Konzentrationserhöhungen meistens bei Anreicherung durch Evapotranspirationseffekte beobachtet. Davon kann hier keine Rede sein, denn zum einen wurde der Boden durch das ständige Beregnen immer gleichmäßig feucht gehalten, was gleichbedeutend mit konstanten Verdunstungsraten und Sickerwasserabflüssen ist, und zum zweiten kann aufgrund der fehlenden Bepflanzung auch keine Transpiration stattfinden. Geht man von einer mittleren  $\text{Cl}^-$ -Konzentration von 0,34 mmol/l im Sickerwasser aus, so bedeutet dies gegenüber dem Eintrag durch das Regenwasser bei Berücksichtigung einer 50%igen Verdunstung (0,14 mmol/l), daß sich die Chloridfracht etwas mehr als verdoppelt hat. Aus dem Lysimeter wird mehr Chlorid ausgetragen, als im Beregnungswasser enthalten war.

#### 4. Sättigungsindices

Der Verlauf der Sättigungsindices von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CO}_2$  (Abb. 17) macht 2 Dinge deutlich : 1. Das Sickerwasser ist in Bezug auf die Atmosphäre an  $\text{CO}_2$  übersättigt und es ist 2. in Bezug auf  $\text{CaCO}_3$  fast im Gleichgewicht.

Auch die gemessenen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen des Bodengases im Lysimeter, die später noch diskutiert werden, weisen keine großen örtlichen und zeitlichen Unterschiede auf. Diese relativ konstanten Bedingungen drücken sich letztendlich in den wenig schwankenden Sättigungsindices aus. Das Sickerwasser erreicht unter den vorliegenden Bedingungen schon auf einer Strecke von 1,5 m einen fast stationären Zustand in Bezug auf die Calcitsättigung und den  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtspartialdruck.

Sättigungsindizes

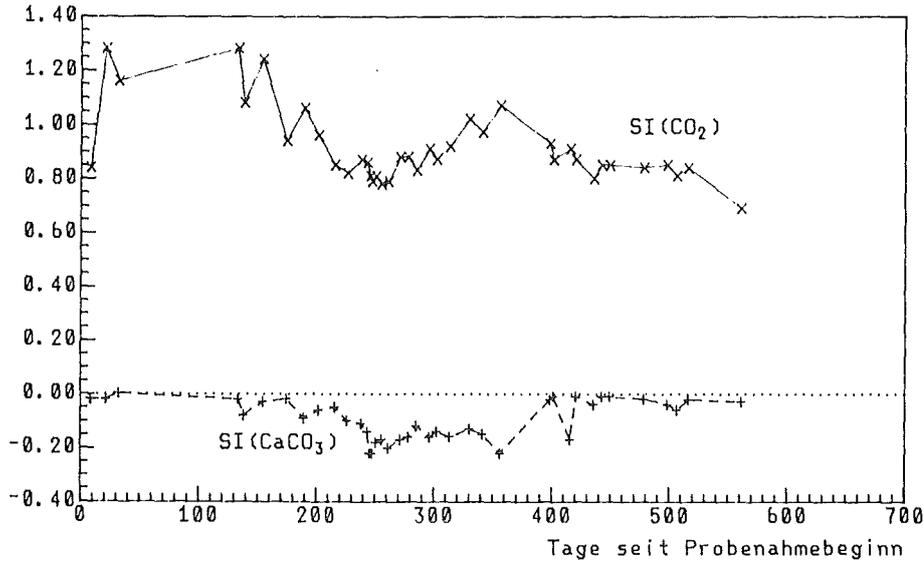


Abbildung 17. : Verlauf der Sättigungsindices von CO<sub>2</sub> und CaCO<sub>3</sub> im Sickerwasser des Lysimeterablaufs.

#### 4.2.4 Bilanzierung der Stoffauswaschung im Lysimeter

Zur Bilanzierung der aus "Böden" freigesetzten Elemente wird häufig die Angabe der Auswaschung der einzelnen Spezies in kg/ha verwendet. Diese Angabe ist abhängig von der Tiefe der Sickerwasserentnahme, die im allgemeinen zwischen 90 und 150 cm erfolgt. Die berechneten Werte des Eintrages durch die Beregnung, sowie des Sickerwasseraustrags, die als Produkt der Wasservolumina und der Konzentrationen erhalten werden, sind in Tabelle 3 dargestellt.

Wie zu erkennen ist, wird durch die Bodenpassage das Sickerwasser, neben der gegenüber dem Eintrag erheblichen Zunahme des Nitrats, die später noch ausführlicher behandelt werden wird, vor allem stark an Calcium und Magnesium angereichert, die beide etwa mit dem 25fachen des Regenwassereintrages ausgewaschen werden. Die Alkaliionen werden demgegenüber eindeutig weniger gelöst, obwohl vor allem Kalium in dem Bodenmaterial sehr viel mehr enthalten ist als die Erdalkalielemente (siehe Tab.A4 im Anhang). Kalium wird bekanntlich durch Tonminerale gut fixiert, während Natrium als sehr mobil angesehen wird.

Tabelle 3: Bilanzierung des Lysimetereintrages und der Lysimeterauswaschung verschiedener Wasserinhaltsstoffe

Element	Berechnungswassereintrag		Sickerwasseraustrag	
	gesamt in g	kg/ha·a	gesamt in g	kg/ha·a
Ca	1,46	21	33,6	484
Mg	0,15	2,1	4,0	58
Na+K	0,29	4,2	2,4	35
SO <sub>4</sub> <sup>-S</sup>	1,46	21	13,2	190
Cl	1,21	17,5	2,7	39
NO <sub>3</sub> <sup>-N</sup>	0,33	4,8	11,9	171

Aus der Bilanz der Anionen wird im Falle des Chlorids deutlich, daß zusätzlich zum Regenwassereintrag ungefähr der gleiche Anteil aus dem Boden stammen muß. Der Anteil des Sulfats im Sickerwasser gegenüber dem Regenwasser hat sich verneunfacht.

Tabelle 4: Daten der Auswaschung von Mineralstoffen aus verschiedenen Böden (Angaben in kg/ha·a)

Element	Bodenstandort				
	Brachland /36/	Gras /37/	Buchenwald /38/	Grünland /35/	Kiefernwald
Ca	217-237	31,7	10,15	45	28
Mg	10-32	13,4	2,09	2	5
K		1,9	1,2	30	20
Cl			19,07	21	74
SO <sub>4</sub> <sup>-S</sup>			16,41	36	83
Sicker- menge(mm/a)	860-887	182	332	255	215
Nieder- schlag(mm/a)	1002	650	1164	660	660

Tabelle 4 zeigt einige der in der Literatur bekannten Auswaschungsdaten ohne Berücksichtigung des Nitrats. Beim Vergleich dieser Daten mit den bei mir aufgetretenen Auswaschungen müssen die unterschiedlichen Bodenbedingungen allerdings mitberücksichtigt werden. An dieser Stelle sollen die hier von den natürlichen Bedingungen abweichenden nochmals erwähnt werden:

- kein pflanzenbewachsener Boden
- relativ konstante Temperaturen um 20°C
- ständige Beregnung und Sickerwasserabgabe

Die bei meinem Lysimeterversuch entstandenen Auswaschungen entsprechen am ehesten den Daten, wie sie beim Brachland anzutreffen sind. Die annähernd doppelt so hohe Mineralstoffauswaschung aus dem unbewachsenen Kiefernwaldboden im Vergleich zu den Brachland-Daten dürfte in erster Linie auf eine durch einen Nitrifikationsschub ausgelöste verstärkte Mineralauflösung zurückzuführen sein. Ein weiterer Faktor, der noch zu berücksichtigen ist, ist die gegenüber dem Freiland leicht erhöhte mittlere Bodentemperatur.

Eine Literaturdurchsicht bezüglich der N-Auswaschung bestätigte diese Vermutung. Zwar wurden unter Waldböden nie so hohe Werte erhalten, aber bei Brachlanduntersuchungen auf Sandböden sind N-Auswaschungen zwischen 160 und 280 kg/ha·a schon gemessen worden/39,40/.

#### 4.2.5 CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Bodengas des Lysimeters

Zur Untersuchung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes der Bodenluft im Lysimeter wurden 4 Edelstahlröhrchen in 20, 50, 80 und 120 cm Tiefe plaziert. Das Ergebnis der Untersuchungen bezüglich der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen zeigt die Abbildung 18. Die erhaltenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen liegen zwischen 0,3 und 0,55 Vol%, wobei die höchsten Konzentrationen fast immer in der unteren Zone gefunden wurden. Allerdings wird deutlich, daß der CO<sub>2</sub>-Konzentrationsgradient innerhalb des Bodens bei einer Messung nur sehr gering ausgeprägt ist. Es wurde eine

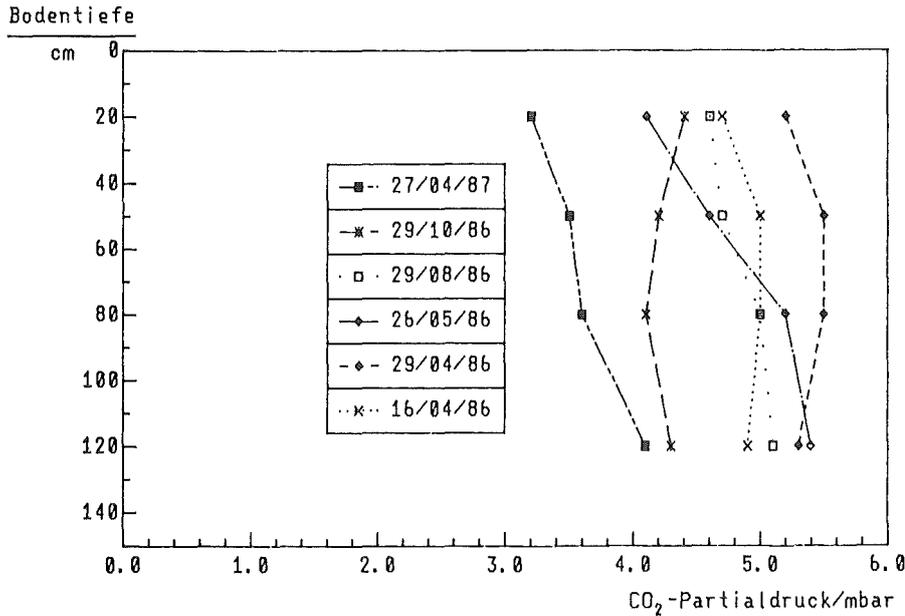


Abbildung 18. : CO<sub>2</sub>-Profile der Bodenluft im Lysimeter zu verschiedenen Zeiten

Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Partialdrucke von der Laufzeit des Lysimeters festgestellt, dergestalt, daß anfangs die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen anstiegen und nach Überschreiten eines Maximums wieder abfielen. Die gemessenen CO<sub>2</sub>-Partialdrucke liegen in Größenordnungen, die bis in 1 m Tiefe auch in Waldböden gefunden werden.

#### 4.2.6 Stickstofffraktionen im Lysimeterboden

Bei dem Lysimeter ist die Nitratauswaschung stärker, als man im Grundwasser unter Waldböden gemeinhin findet. Ein ähnliches Ergebnis zeigten jedoch die von Schulz/41/ betriebenen Laborlysimeter. Er fand bei ständiger Beregnung eine jahreszeitliche Fluktuation der Nitratkonzentration im Sickerwasser, mit Maxima im Sommer. Bei Sickerwasseranalysen im Freiland unter Waldböden (aus Saugkerzen) wurden Nitratkonzentrationen bis zu 550 mg/l gemessen/7/. Das Laborlysimeter entspricht den Verhältnissen eines Kahlschlages bzw. einer neu aufzuforstenden Fläche: organische

Substanz im Boden wie unter einer bewachsenen Fläche, jedoch kein merklicher Stickstoffentzug durch einen Bewuchs.

- Konzentrationen der N-Verbindungen im Lysimeterbodenmaterial

Um erkennen zu können, wieviel Nitrat durch mikrobielle Prozesse im Boden gebildet wurde, wurden die Mengen des im Lysimeterboden vorliegenden mineralischen und organisch gebundenen Stickstoffs am Anfang und nach Ablauf des Versuchs ermittelt. Zu diesem Zweck wurden für jede Bodenschicht folgende N-Verbindungsformen bestimmt, deren Bezeichnung und die jeweilige Verfahrensweise aus der bodenkundlichen Literatur zum Teil übernommen wurden:

Bezeichnung	Bestimmung
auswaschbares Nitrat	Bodenbehandlung mit dest. Wasser
auswaschbares Ammonium	Bodenbehandlung mit dest. Wasser
extrahierbares Ammonium	Bodenbehandlung mit 1 m KCl-Lösung
fixiertes Ammonium	Bodenbehandlung mit alkalischer KOBr und anschließendem Aufschluß des Rückstandes mit HF/HCl-Mischung
organisch gebundener N	Kjeldahl-Aufschluß

Die genaueren Vorgehensweisen sind im Anhang beschrieben.

Aus Tabelle 5 ist zu erkennen, daß vor Versuchsbeginn in den obersten 35 Zentimetern der größte Anteil des mineralischen Stickstoffs zu finden war. Nitrat trat in höheren Konzentrationen als Ammonium auf. Eine Abschätzung des Eintrags aus dem Regen unter Annahme einer Nitratkonzentration ( $\text{NH}_4$ -Konzentration) von 3 (2) mg/l und einer dreifachen Konzentrationserhöhung aufgrund der Verdunstung, ergibt bei einem Bodenfeuchtegehalt von 15% einen Wert von

0,3 mg NO<sub>3</sub>-N (0,7 mg NH<sub>4</sub>-N)/kg Boden. In dem Bodenmaterial findet sich also schon vor Versuchsbeginn weit mehr Nitrat als aus dem Regen stammen kann - wenn man die übliche Annahme zugrundelegt, daß Nitrat keine Retention zeigt.

Tabelle 5: Verteilung des mineralischen Stickstoffs der Bodenlösungen vor und nach dem Lysimeterversuch (Angaben in mg N/kg Boden)

Bodenschicht in cm	NO <sub>3</sub> -N		NH <sub>4</sub> -N(1)*		NH <sub>4</sub> -N(2)*	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach
0-10	30,8	4,3	21,1	1,1	28,9	2,2
10-20	11,3	0,5	1,9	0,8	6,1	1,6
20-35	8,5	-	1,1	0,9	2,7	1,8
35-50	6,2	0,5	0,4	0,9	1,4	1,2
50-70	1,9	2,4	0,3	0,9	0,7	1,2
70-85	0,9	4,7	0,3	1,2	0,8	2,8
85-100	2,4	5,1	0,7	0,9	1,6	2,8
100-120	4,3	3,8	0,8	0,9	1,9	2,4
120-150	4,7	5,5	1,1	1,1	2,1	2,2

\* (1)=auswaschbares und (2)=extrahierbares NH<sub>4</sub>

Im Tiefenprofil nehmen die Nitrat- und Ammoniumgehalte zunächst ab und steigen ab 85 cm wieder an.

Die folgende Abbildung 19, in der die hier aufgeführten Werte zusammen mit den anderen gemessenen N-Verbindungen (organisch gebundener und fixierter Stickstoff; Daten siehe Tabellenanhang) aufgetragen sind, läßt folgendes erkennen:

1. Der Hauptteil des Stickstoffs befindet sich in den oberen 20 cm und ist organisch gebundener Stickstoff.
2. Wenn man den fixierten Stickstoff nicht berücksichtigt, liegen mehr als 95% des Stickstoffs in organischer Bindung vor.
3. Es ist eine Abwärtsverlagerung des organisch gebundenen N festzustellen.

4. In den Zonen > 70 cm liegt Stickstoff praktisch nur noch in fixierter Form vor.

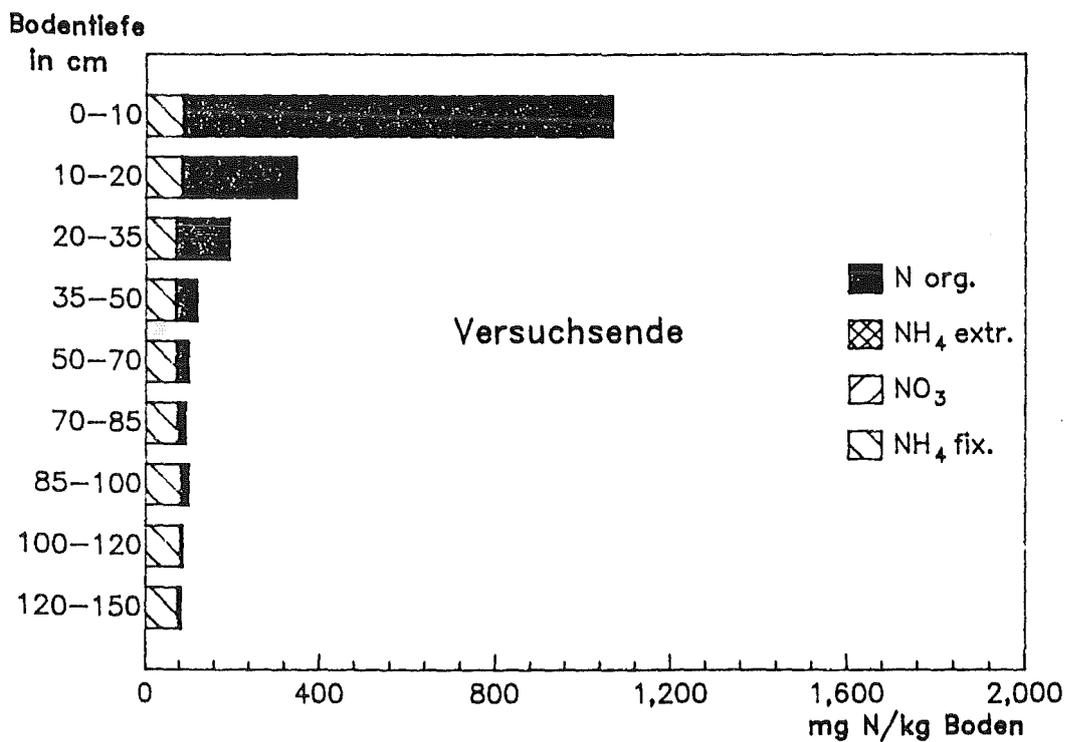
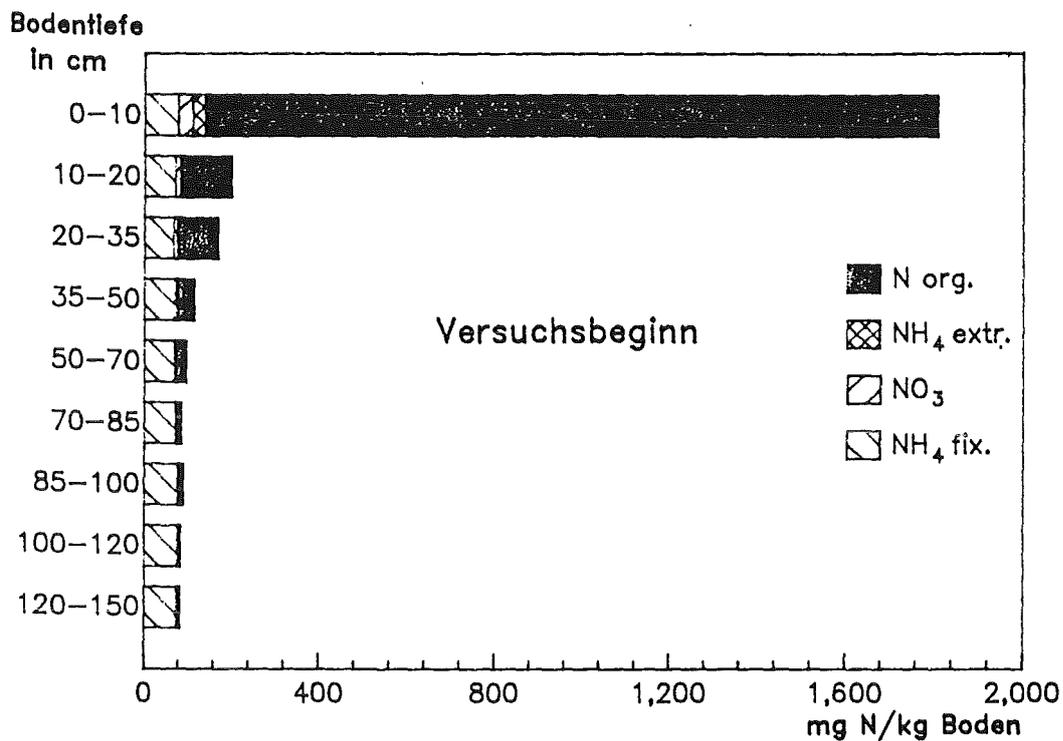


Abbildung 19. : Tiefenverteilung der untersuchten N-Verbindungen vor und nach dem Lysimeterversuch

Mit den Daten dieser Messungen lassen sich die im Boden vorliegenden Gesamtmengen der einzelnen Stickstoffverbindungen berechnen. Das für die Berechnung notwendige Raumgewicht wird, wie in der Literatur üblich, mit  $1,3 \text{ g/cm}^3$  für die oberen 10 cm und  $1,5 \text{ g/cm}^3$  für den restlichen Teil angenommen. Somit ergeben sich die in Tabelle 6 aufgeführten Werte. Außer dem "fixierten" Stickstoff sind alle Stickstofffraktionen nach Versuchsende vermindert, wobei der Verlust an organisch gebundenem Stickstoff weitaus am größten ist. Aus den Tiefenprofilen ist zu schließen, daß dieser Verlust nicht durch Auswaschen zustande gekommen ist.

Tabelle 6: Summen der im Lysimeter zu Beginn und am Ende vorliegenden N-Verbindungen (Angaben in g)

N-Verbindung	Anfang	Ende
$\text{NO}_3$	5,7	3,0
$\text{NH}_4^{\text{ausw.}}$	1,8	0,9
$\text{NH}_4^{\text{extr.}}$	3,2	1,9
$\text{NH}_4^{\text{fix.}}$	68,7	70,1
$\text{N}^{\text{org.}}$	113,1	89,6

### 4.3 DISKUSSION UND AUSWERTUNG DER LYSIMETERUNTERSUCHUNGEN

#### - Stickstoffbilanz im Lysimeter

Ausgehend von einer im Boden stattfindenden N-Mineralisation, sollte die vereinfachte Bilanz für den Stickstoffgehalt des Lysimeterbodens folgendermaßen lauten:

$$\Delta V + E - A = 0$$

dabei bedeuten:

- $\Delta V$  die Vorratsänderung des Bodenstickstoffgehalts zwischen Anfang und Ende des Lysimeterversuchs
- E der N-Eintrag durch die Berechnung
- A die Auswaschung des anorganischen N mit dem Sickerwasser

Der Wert für die Vorratsänderung ergibt sich nach Tabelle 6 zu 27,1 g N, wenn der organisch gebundene Stickstoff und die auswaschbaren N-Verbindungen berücksichtigt werden. Der aufgrund der Regenwasserzusammensetzung bekannte N-Eintrag berechnet sich zu 1,1 g-N, wobei 0,33 g als  $\text{NO}_3\text{-N}$  und 0,76 g als  $\text{NH}_4\text{-N}$  anfielen. Die Auswaschung des Stickstoffs erfolgte überwiegend als Nitrat, die durchschnittliche Ammoniumkonzentration der Sickerwässer betrug nur  $3,4 \pm 2 \mu\text{mol/l}$ . Nitrit wurde nicht festgestellt. Unter Berücksichtigung der angefallenen Sickerwassermengen ergab sich, daß 11,9 g  $\text{NO}_3\text{-N}$  und 0,01 g  $\text{NH}_4\text{-N}$  ausgewaschen worden sind.

Nach der oben formulierten Gleichung für die N-Bilanz gilt dann:

$$\Delta V = 27,1 \text{ g N}$$

$$E = 1,1 \text{ g N}$$

$$A = 11,9 \text{ g N}$$

---

$$\Delta V + E - A = 16,3 \text{ g N}$$

Es ergibt sich ein Defizit von ca. 14 %, bezogen auf die Anfangsmenge. Ein derartiges Ergebnis wurde auch von Scheffer/42/ und von Vömel/43/ gefunden. Das N-Defizit schwankt bei den genannten Autoren zwischen 10 und 30%, wobei sie annehmen, daß dieses Defizit dem Entweichen gasförmiger N-Verbindungen infolge einer Denitrifikation zuzuschreiben ist. Bei den Gasmessungen im Lysimeter wurden zwar mit zunehmender Dauer auch leicht erhöhte  $\text{N}_2$ -Partialdrücke gemessen, da die Zunahme aber im Rahmen der Messfehler liegt, war eine eindeutige Zuordnung nicht möglich.

Im Zusammenhang mit dem N-Defizit stellt sich natürlich die Frage nach der Genauigkeit der Ergebnisse. Mögliche Fehlerquellen können sein :

- Fehler bei der Probenvorbereitung
- Berechnungsgrundlage des Raumgewichtes ist falsch
- Hochrechnung auf den gesamten Boden ist ungenau
- Messfehler bei Nitratbestimmung im Sickerwasser

Dazu ist zu sagen, daß die Bodenuntersuchungen ein überlegtes Vorgehen erfordern, um größere Fehler auszuschließen. Dies beginnt bereits bei der Vorbereitung der Bodenproben für die entsprechenden Analysen. Der Boden wird im allgemeinen durch ein 2 mm Sieb gesiebt, um die groben Bestandteile und Steine zu entfernen und um ein einheitliches Maß zu haben. Danach wird eine größere Menge des Bodens sorgfältig homogenisiert. Um den Fehler weiter zu minimieren, müssen von jeder Bodenschicht Mehrfachbestimmungen gemacht werden. Der so erhaltene Mittelwert dürfte dann genau genug sein. Der Fehler bei der Bestimmung des organischen Stickstoffs bzw. des fixierten Ammoniums sollte daher trotz der bestehenden Bodeninhomogenitäten relativ gering sein, was auch durch die Standardabweichungen der Mittelwerte ausgedrückt wird.

Eine andere Fehlerquelle bildet die Berechnung des N-Gehaltes des gesamten Bodens. Zum einen muß dazu die Raumdichte des Bodens verwendet werden. Sie wird aus der Literatur mit Werten von 1,3 und 1,5 g/cm<sup>3</sup> übernommen, wo dies gängige Standardwerte sind. Das Bilanzergebnis wird jedoch dadurch kaum beeinflusst. Wenn statt 1,3 und 1,5 die Werte 1,2 und 1,3 angenommen werden, ergeben sich zwar als Mengen an organischer Substanz nur 103 g vor dem Versuch und 80,6 g nach dem Versuch, das N-Defizit berechnet sich aber zu 15% und ist damit fast gleich groß. Zum anderen könnte das Ergebnis bei einer Bodeneinteilung mit kleineren Schichttiefen genauer berechnet werden, als wenn ein Mittelwert der Bodenproben auf eine 15 - 30 cm Bodenschicht umgerechnet werden muß. Die Höhe des Fehlers bei den Auswaschungsergebnissen ist im wesentlichen von der Messgenauigkeit der Nitratkonzentration abhängig. Eine Abweichung der Werte um 2-3% ist theoretisch denkbar, aber bei der Vielzahl der

Meßwerte kann von einer statistischen Ausmittlung der Fehler ausgegangen werden.

Für die Ursache des N-Verlustes muß demnach in diesem Fall ebenso wie in der Literatur üblich die Denitrifikation, bei der gasförmige N-Verbindungen erzeugt werden, als wesentlicher Faktor in Betracht gezogen werden. Obwohl in der Bodenluft bei allen Messungen immer über 20 Vol% O<sub>2</sub> gemessen wurde, ist es sehr gut vorstellbar, daß es in dem ständig berechneten Boden im Feinporenbereich anaerobe Zonen gibt, die für geeignete Denitrifikationsbedingungen sorgen.

Der vereinfachte Ansatz einer N-Bilanz muß also um ein Glied ergänzt werden, daß die gasförmigen Stickstoffumsetzungen enthält.

- die Sickerwasserzusammensetzung

Im Lysimeterablauf wurde bei den Konzentrationen einiger wichtiger Sickerwasserhauptkonstituenten ein Anstieg über mehr als die Hälfte des Versuchszeitraumes festgestellt. Die gemessenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen bis zu 0,55 Vol% CO<sub>2</sub> im Lysimeterboden, lassen vermuten (siehe Abschnitt 3.3.3), daß dieses Phänomen nicht allein durch die vermehrte Lösung der Mineralien aufgrund der auch wenig schwankenden CO<sub>2</sub>-Partialdrucke eingetreten ist. Eine mögliche Ursache wird vielmehr im Verlauf der Nitratkonzentration sichtbar: bei dem erwähnten Abbau der organischen Substanzen, die auch in einer Abnahme des organisch gebundenen Kohlenstoffs von anfangs 2,1 % auf 1,5 % in den ersten 20 cm deutlich wird, entstehen als mögliche Produkte Salpeter- und Schwefelsäure, die im Boden mit Mineralien reagieren (d.h. auflösen) können.

Bei der Mineralauflösung werden die gebildeten Mineralsäuren durch Alkalien oder Erdalkalien der Bodenmineralien "neutralisiert", Silikat und Aluminium bleiben im wesentlichen ungelöst in Sekundärmineralstoffen zurück. Abhängig vom pH geht allerdings etwas Aluminium in Lösung, bei dem

vorliegenden pH von 7,4 war dessen Konzentration unter der Nachweisgrenze (kleiner als 0,01 mmol/l).

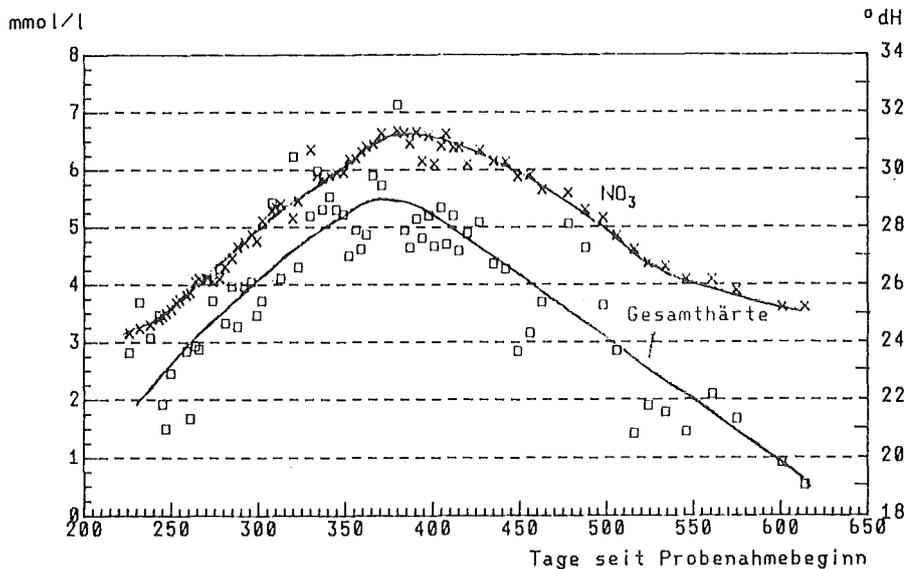


Abbildung 20. : Verlauf der Nitratkonzentration und der Gesamthärte im Lysimeterablauf nach 230 Tagen

Wie Abbildung 20 zeigt, verlaufen die Härte und die Nitratkonzentration während der Periode des Nitratanstiegs und -wiederabfalls weitgehend parallel, d.h. das entstehende Nitrat bewirkt ein äquivalentes in Lösunggehen von Ca- und Mg-Ionen.

Zu Beginn des Lysimeterversuchs bis etwa zum 200. Tag war diese Parallelität nicht zu erkennen, weil während dieser Zeit die Nitratkonzentration noch deutlich niedriger lag als die Sulfatkonzentration.

Da die Konzentration der Alkalien fast gleich der Chloridkonzentration und absolut gesehen sehr viel niedriger als die Konzentration der Härte-Ionen ist, kann man die Gesamthärte rechnerisch in die Teilbeträge Hydrogencarbonat-, Sulfat- und Nitrat-Härte aufschlüsseln. Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt Abbildung 21.

Die Hydrogencarbonat-Härte ist praktisch während der gesamten Versuchszeit konstant, die Sulfat-Härte nimmt ab und die Nitrat-Härte durchläuft ein Maximum. Die Abbildung zeigt sehr deutlich, welchen großen Beitrag zur Gesamthärte die Nitratbildung liefert. Das dies auch für andere Böden gilt

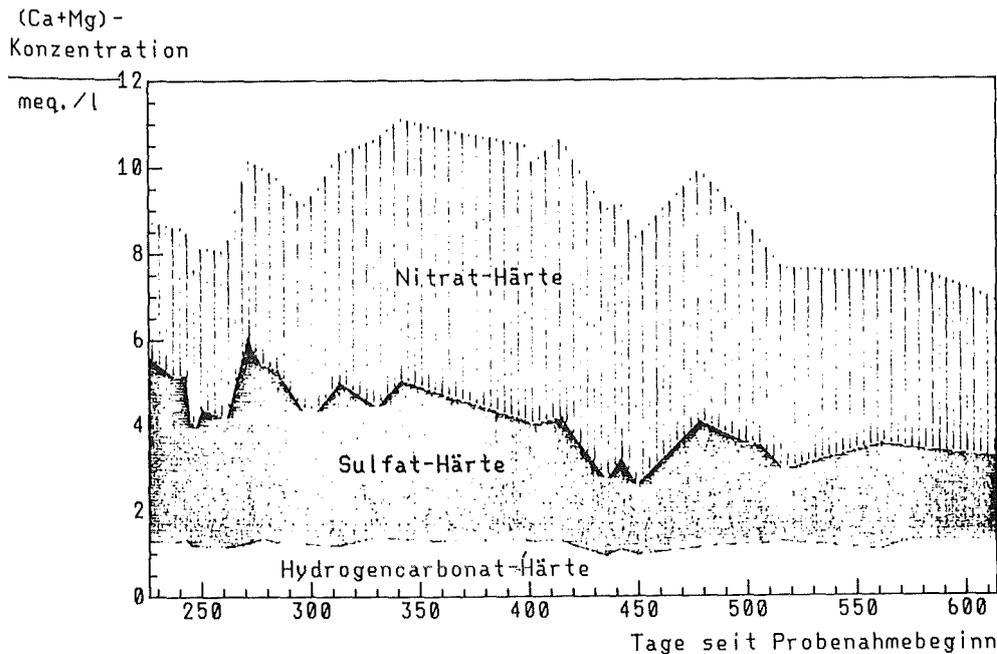


Abbildung 21. : Anteile des Hydrogencarbonats, Sulfats und Nitrats an der Erdalkalisumme (Härte)

wird anhand der Versuche mit Kleinlysimetern in Kapitel 5 weiterdiskutiert.

Auch das im Lysimeterablauf enthaltene Sulfat ist praktisch vollständig an Härtebildner gebunden. Die Abnahme der Sulfat-Konzentration über die Versuchszeit legt nahe, daß im Lysimeterboden zu Beginn des Versuchs ein endliches S-Depot vorlag. Man kann folgende 4 Möglichkeiten für die Sulfatherkunft im Sickerwasser unterscheiden:

- Das Sulfat entstammt der Auflösung von Calciumsulfat
- Es wird durch mikrobielle Oxidation aus sulfidischen Mineralien, wie z.B. Pyrit, oder aus Schwefel gebildet
- Es entsteht beim mikrobiellen Abbau organischer Verbindungen
- Adsorptiv an Tonmineralien gebundenes Sulfat wird ausgewaschen

Da der größte Teil des Schwefels im Boden in den organischen Verbindungen vorliegt/10/, wird auch die Hauptquelle des Sulfats in der Regel dem organisch gebundenen Schwefel zugeordnet. Die Möglichkeit, daß sulfathaltige Mineralien in dem vorliegenden Boden eine Rolle gespielt haben, ist

sehr gering. Weder waren dafür in Frage kommende Mineralien in den Röntgenspektren zu erkennen, noch ist zu erwarten, daß in diesem Boden sich solche befanden, ohne bei den herrschenden Bedingungen nicht schon längst ausgewaschen worden zu sein/44/. In dem vorliegenden Fall muß jedoch auch die Möglichkeit, daß adsorptiv gebundenes Sulfat freigesetzt wird, mitberücksichtigt werden, wie später noch diskutiert wird.

Um die Überlagerung der Auswirkungen der Sulfatbildung auf die Härtebildung zu eliminieren, kann man die Summe der Ca- und Mg-Konzentration abzüglich der Sulfatkonzentration als Funktion der Nitratkonzentration auftragen. Das Ergebnis dieser Korrelation zeigt die Abbildung 22, es zeigt sich eine sehr gute Proportionalität.

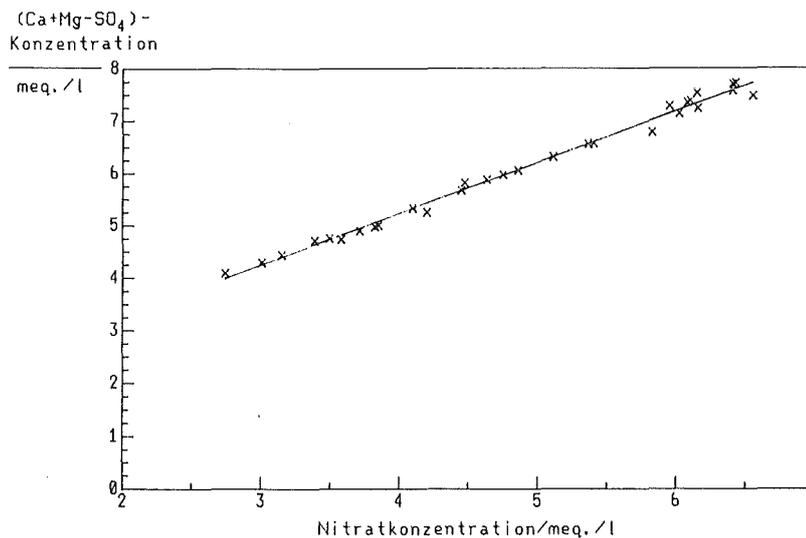


Abbildung 22. : Korrelation von  $(Ca+Mg-SO_4)$ -Konzentration mit der Nitratkonzentration im Lysimeterablauf

Die mit dieser Korrelation erhaltene Regressionsgerade lautet:

$$c(Ca+Mg-SO_4) = 0,98 c(NO_3) + 1,32$$

Konzentrations-einheit = meq./l

Würde der Steigungswert exakt bei 1,0 liegen, dann heißt das, daß durch jedes Äquivalent Nitrat und Sulfat genauso viel Äquivalente  $(Ca+Mg)$  gelöst werden. Daß der theoretische

sche Wert fast erreicht wird, besagt, daß in dem Umfang wie Nitrat (durch mikrobielle Umsetzungen) entsteht, die Härte zunimmt.

Der Achsenabschnitt dieser Geraden gibt den Wert der Ca- und Mg-Konzentrationen an, der gemäß dieser Korrelation ohne den Nitrat- und Sulfateintrag im Sickerwasser vorhanden wäre. Es ist sicherlich nicht falsch, wenn man davon ausgeht, daß dies in der Hauptsache dem Teil der durch die Kohlensäure gelöst wird, entspricht.

Die Analysenfehler, die sich in unterschiedlichen Kat- und Anionendefiziten der einzelnen Analysen bemerkbar machen, sind bei dieser Berechnung insofern berücksichtigt worden, daß zum Nitrat die jeweils fehlenden negativen und bei den Erdalkalitionen die fehlenden positiven Ionenäquivalente dazugezählt wurden. Die so erforderlichen Korrekturen lagen bei maximal 10%, im Mittel bei 3%.

Abschließend muß noch darauf hingewiesen werden, daß die Hypothese von der mikrobiellen Entstehung zwar im Falle des Nitrats durch eine entsprechende Abnahme des organisch gebundenen Stickstoffs im Bodenmaterial unterstützt wird, daß aber im Falle des Sulfats eine solche Hypothese nicht zweifelsfrei belegt werden kann, da die S-Quelle nicht identifizierbar war. Der Hauptteil des Schwefels im Boden liegt zwar in organischer Bindung vor; dieser Schwefel sollte aber beim mikrobiellen Abbau ebenso wie der Stickstoff in seiner höchsten Oxidationsstufe freigesetzt werden, nämlich als Sulfat bzw. Schwefelsäure. Eine erste Vermutung wäre dann, daß Nitrat- und Sulfatkonzentration parallel verlaufen sollten. Daß das nicht der Fall ist, kann mit der unterschiedlichen Abbaubarkeit von S- und N-haltiger Substanz im Boden zusammenhängen, aber das ist eine unbewiesene Spekulation.

Zumindest im gleichen Maß, wie der Sulfatkonzentrationsverlauf durch den mikrobiellen Abbau eines spezifischen organischen S-Depots beschrieben werden kann, ist auch die Möglichkeit zu berücksichtigen, daß das im Boden adsorptiv festgehaltene Sulfat gegen Nitrat ausgetauscht werden kann. In der Literatur ist die Fähigkeit der Tonminerale zum Anionenaustausch bekannt, allerdings gibt es unterschiedliche Ansichten, welche Anionen dafür in Frage kommen.

Helferich schreibt in seinem Buch/33/, daß der Austausch von Chlorid, Sulfat und Phosphat-Ionen beobachtet wurde, Scheffer und Schachtschabel/10/ wiederum behaupten, daß Chlorid praktisch nicht adsorbiert wird. Nitrat wird bei beiden, ebenso wie in vielen anderen Veröffentlichungen als leicht auswaschbar angesehen.

Bei ständig zunehmenden Nitratkonzentrationen, wie in diesem Fall, ist ein Chromatographie-Effekt nicht auszuschließen und außerdem mit dem Kurvenverlauf vereinbar. Eine eindeutige Erklärung für den Verlauf der Sulfatkonzentration im Lysimeterablauf konnte nicht gefunden werden.

Die Hydrogencarbonathärte ist über den gesamten dargestellten Zeitraum konstant. Der Grund dafür ist in den nur wenig variierenden  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen im Lysimeterboden zu suchen, die in diesem fast calcitfreien Boden die Hauptquelle des Hydrogencarbonats bilden. Somit unterliegt das Sickerwasser während der Bodenpassage praktisch immer ähnlichen Bedingungen, was den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Bodengas angeht. Man sollte daher zunächst vermuten, daß das Sickerwasser im Gleichgewicht mit den  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen der Bodenluft ist. Vergleicht man die gemessenen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck mit den berechneten  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtspartialdrücken des Sickerwassers, so ergibt sich eine Differenz von etwa 2,5 mbar, wie Abbildung 23 zeigt.

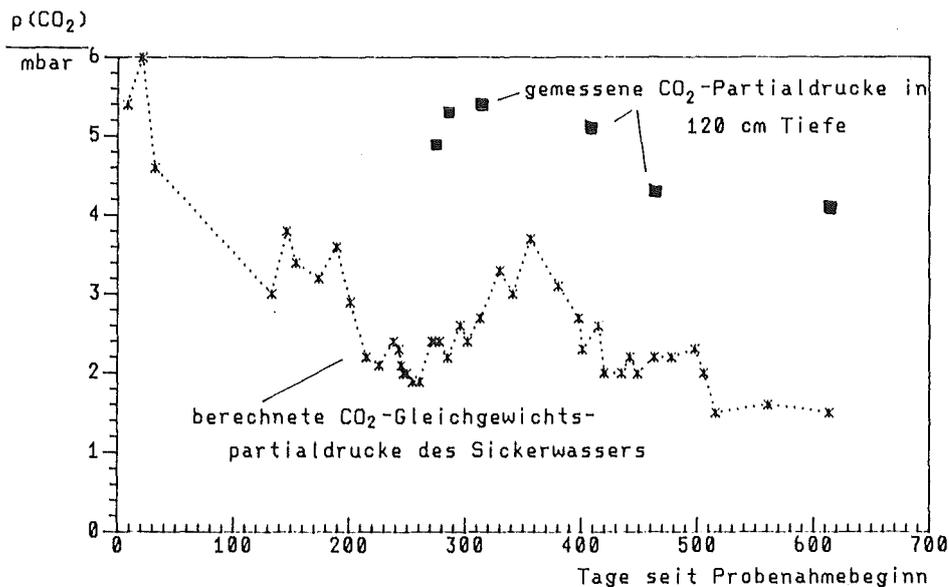


Abbildung 23. : Berechnete und gemessene  $\text{CO}_2$ -Partialdrucke im Lysimeter

Der mittlere  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtspartialdruck des Sickerwassers nach etwa 200 Tagen beträgt ungefähr 2 mbar, im Bodengas wurden in der unteren Hälfte des Lysimeters im Mittel 5 mbar festgestellt. Dieses Ergebnis bedeutet, daß selbst unter den konstanten Bedingungen, was die Gasatmosphäre betrifft, das Sickerwasser nicht vollständig im Gleichgewicht mit dem  $\text{CO}_2$  ist. Allerdings können auch  $\text{CO}_2$ -Verluste der Sickerwasserproben nicht voll ausgeschlossen werden.

Der Konzentrationsanstieg anderer Wasserinhaltsstoffe, wie z.B. Na, K oder Cl, ist wohl ebenfalls auf die erhöhte Mineralauflösung aufgrund der gebildeten Säureäquivalente zurückzuführen.

- Überlegungen und Vergleich zur Beziehung zwischen Regenwasserzusammensetzung und Sickerwasserzusammensetzung

Die bisherigen Ergebnisse zeigten eindeutig, wie durch den Einfluß der im Boden einsetzenden Umsetzungen die Sickerwasserzusammensetzung im Vergleich zur Regenwasserzusammensetzung verändert wird. Vielfach wird angegeben bzw. spekuliert, daß die Zusammensetzung des Regenwassers Einfluß auf die Zusammensetzung des Grundwassers hat. Am Beispiel der jeweils gebildeten Härte soll im folgenden gezeigt werden, wie groß der Einfluß verschiedener Regenwasserzusammensetzungen auf die des Sickerwassers sein kann. Für alle Berechnungen (Programm WASA2T) wurde angenommen, daß das Sickerwasser im Gleichgewicht mit Calcit ist, was experimentell festgestellt worden ist. Selbst wenn der Boden im Extremfall kein Calcit enthält, so ist diese Bedingung nicht unrealistisch, da durch die im Boden mikrobiell gebildete Kohlensäure nur soviel Calcium gelöst werden kann, bis das Löslichkeitsprodukt von Calcit erreicht wird. Daneben sollte das Ca/Mg-Verhältnis etwa gleich 4 sein, wie es im Mittel für den Lysimeterablauf zutrifft. Für folgende unterschiedliche Regenwässer wurde die Reaktion mit den Bodenmineralien simuliert:

1. Regenwasser ohne  $\text{CO}_2$
2. ein künstlich mit  $\text{HCl}$  auf pH 4 angesäuertes Wasser
3. Regenwasser mit unterschiedlichen  $\text{CO}_2$ -Partialdrucken

Der pH-Wert des "Regenwassers" lag bei 5,2 (15°C). Dieses Wasser erreicht mit 1,2 °dH das Calcit-Gleichgewicht. Der saure Regen (pH 4) vermag nicht viel mehr Calcit zu lösen, dort kann eine Härte von 1,5 °dH erreicht werden. Eine größere Härtezunahme wird erst erhalten, wenn das Regenwasser unterschiedliche  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen gelöst enthält. Die Abbildung 24 zeigt die Ca- und Mg-Konzentration als Funktion des Gleichgewichtspartialdruckes von  $\text{CO}_2$ .

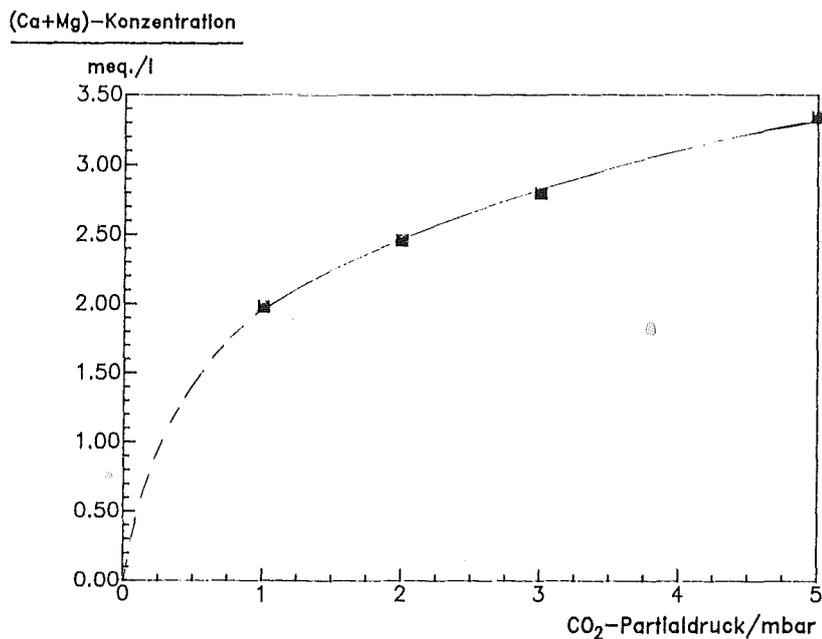


Abbildung 24. : Gelöste Ca- und Mg-Konzentrationen in Abhängigkeit vom  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtspartialdruck bei 15 °C (Ca/Mg=4)

Wie zu erkennen ist, wird bei einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 5 mbar etwa 3,4 meq./l (Ca+Mg) gelöst, entsprechend einer Härte von 9,5 °dH. Die im Lysimeterversuch festgestellten Härten bis zu maximal 32 °dH können also auch mit den im Bodengas gemessenen  $\text{CO}_2$ -Partialdrucken allein nicht erklärt werden. Die Sickerwasserzusammensetzung kann folg-

lich nur mit Hilfe der im Boden ablaufenden biologischen Umsetzungen verständlich erscheinen.

- Vergleich der Sickerwasserzusammensetzung mit denen von Grundwässern

Es wird eine Darstellung im Dreiecksdiagramm, jeweils für die Kationen und Anionen getrennt, gewählt, die die Einteilung in verschiedene Wassertypen leicht erkennbar werden läßt. Bei der Darstellung der Anionenzusammensetzung im Dreiecksdiagramm stellte sich zuerst die Frage, wie der Nitratanteil aufgeführt wird. In der gebräuchlichen Darstellungsform des Diagramms ist je eine Seite für  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Cl}^-$ , als die in der Regel am häufigsten vorkommenden Anionen vorgesehen. Wird Nitrat mitaufgeführt, dann wird es dem Chloridanteil beigelegt. In diesem Fall erscheint es sinnvoll den Nitratanteil zusammen mit dem Sulfatanteil aufzutragen, da für die Nitrat- und Sulfatbildung eine gemeinsame Ursache vermutet wurde. Die Auftragung erfolgt in meq.%, es handelt sich also um relative Werte ohne Aussage über deren absolute Höhe. Die Grundwässer wurden alle innerhalb des Kernforschungszentrums an verschiedenen Pegeln und zu verschiedenen Zeiten entnommen. Betrachtet

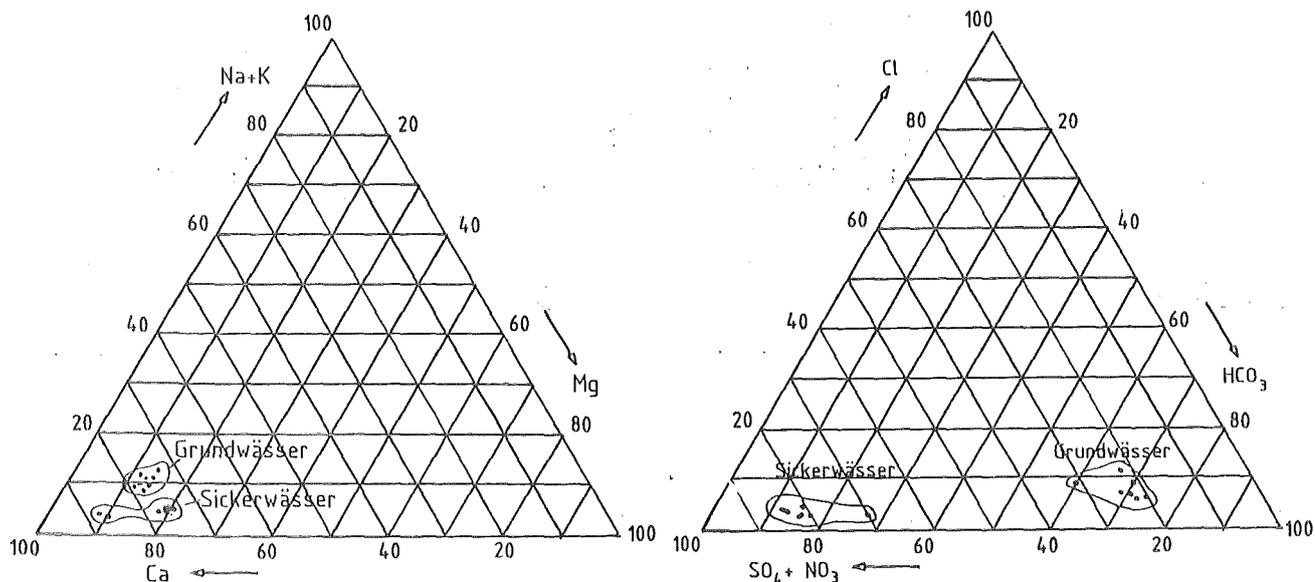


Abbildung 25. : Darstellung von Sicker- und Grundwasserzusammensetzungen des gleichen Bodenstandorts (Angaben in meq.%)

man das Diagramm für die Kationenzusammensetzung, so erkennt man, daß die Sickerwässer in ihrer Zusammensetzung nur unwesentlich von den Grundwässern abweichen. Die Anteile der Erdalkalien sind praktisch gleich, lediglich die kleineren Gehalte an Natrium- und Kaliumionen beim Sickerwasser unterscheiden es vom Grundwasser.

Dies ist auch zu erwarten, da sich die leichtlöslichen Bestandteile des Bodens, zu denen vor allem die Alkalisalze zählen, mit zunehmender Fließstrecke im Sickerwasser anreichern, so daß bei den auftretenden Flurabständen des Grundwassers von ungefähr 4,5 Metern mehr Alkaliionen als im Sickerwasser nach einem Drittel der Strecke zu finden sind. Die Grundwässer sind deutlich durch Calcium und Magnesium geprägt, die Sickerwässer ebenso, der Ca-Anteil ist bei beiden gleich groß. Das bedeutet, daß bei dem hier vorliegenden Bodentyp Änderungen in der Anionenverteilung durch veränderte chemische Prozesse im Boden zu keinen merklichen Änderungen bei den Kationen führen.

Die unterschiedlichen Anionenzusammensetzungen des Sicker- und Grundwassers werden im anderen Diagramm deutlich. Während das Grundwasser eindeutig dem Hydrogencarbonat-Typ zuzuordnen ist, überwiegen beim Sickerwasser Sulfat und Nitrat, wobei im einzelnen zunächst das Sulfat, nach etwa 200 Tagen dann das Nitrat dominiert. In beiden Fällen spielt die Chloridkonzentration keine große Rolle. Der Hydrogencarbonatanteil verändert sich entsprechend dem zeitlich relativ konstanten  $\text{CO}_2$ -Partialdruck praktisch nicht.

#### 4.4 RESÜMEE

Wie die Lysimeteruntersuchung eines Kiefernwaldbodens gezeigt hat, kann die Zusammensetzung eines Sickerwassers schon in Tiefen bis zu 1,5 m der Grundwasserzusammensetzung ähneln. Vergleicht man z.B. die mittleren Kationensummen der Grundwasserproben mit ca. 7,6 meq./l mit den beim Sickerwasser erhaltenen, die zwischen 6,5 und 12 meq./l lagen,

so wird deutlich, daß selbst zu Beginn des Lysimeterversuchs, als die Nitrifikation noch nicht in Gang gekommen war und keine dadurch verursachte Mehrlösung an Mineralstoffen auftrat, die Konzentrationen der kationischen Hauptkonstituenten im Sickerwasser praktisch schon denjenigen des Grundwassers entsprachen. Bei den Anionen treten aufgrund von mikrobiellen Prozessen in der oberen Bodenschicht, sowie im weiteren Verlauf der Untergrundpassage, größere Unterschiede zutage, wobei in erster Linie die Nitrat- und Sulfationen zu nennen sind.

Der Calcium- und Magnesiumaustrag mit dem Sickerwasser entsprach etwa dem 25fachen des Berechnungseintrags und ist weit größer als durch die "freie Säure" des Regens zustande kommen könnte. Bei einem pH von 5,2 im künstlichen Regenwasser hat diese somit keinen erheblichen Einfluß auf die Sickerwasserzusammensetzung. Auch bei pH 4 (saurer Regen) hatte sich kein anderes Bild ergeben - es wurden, wenn man die Wirkung des  $\text{CO}_2$  im Bodengas unberücksichtigt läßt, allenfalls 0,2 mmol/l Erdalkalien gelöst.

Die Mineralzusammensetzung des Sickerwassers ist ohne die Auswirkung des Bodengas- $\text{CO}_2$  und der Nitrifikation nicht erklärbar, oder anders ausgedrückt, sie wird von diesen beiden Faktoren maßgebend bestimmt. Als wichtiges Ergebnis ergab sich bei den Versuchen, daß eine Zu- bzw. Abnahme der Nitratkonzentration gleichbedeutend mit einer entsprechenden Änderung der Härte war.

Der wesentliche an der Bodenzusammensetzung erkennbare Stoffumsatz erfolgte in den obersten 30 cm des Lysimeters, wo der Großteil der organischen Substanz konzentriert ist. Ob dies auch für den Stoffeintrag in das Sickerwasser gilt wurde mit einer Reihe von Kleinstlysimeterversuchen im nächsten Kapitel untersucht. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration wirkt sich aber z.B. über die gesamte Höhe des Lysimeters aus, sie ist in dieser obersten Zone sogar besonders niedrig. Man muß daher vermuten, daß der Stoffeintrag in das Grundwasser in verschiedenen Tiefen sukzessive erfolgt.

## 5. UNTERSUCHUNG SPEZIELLER FRAGEN DER SICKERWASSERBESCHAFFENHEIT MIT KLEINSTLYSIMETERN

### 5.1 EXPERIMENTELLES VORGEHEN

Wie beim Laborlysimeter zu sehen war, ist der Großteil der organischen Materie in den ersten 30 cm im Boden anzutreffen. Zur Untersuchung der mit ihrer Umsetzung direkt verbundenen Vorgänge sollte es demnach genügen, den Sickerwasserabfluß aus kurzen Bodenprofilen zu analysieren. Aus diesem Grund kommen bei diesen Versuchen nur die sogenannten Kick-Brauckmann-Gefäße zum Einsatz, die bei Durchmessern von 22 cm mit Bodenschichten bis zu 30 cm gefüllt werden können. Bei diesen geringen Abmessungen lassen sich die schon früher erwähnten apparativ bedingten Lysimeterfehler nicht ausschließen. Trotzdem sollte das Hauptanliegen der Untersuchungen, die Erfassung des Einflusses der Nitratbildung unter verschiedenen Bedingungen auf die chemische Zusammensetzung des Sickerwassers, mit dieser Versuchsanordnung möglich gemacht werden.

Mit den Versuchen sollte ferner der Einfluß der Regenwasserzusammensetzung und der Bepflanzung, sowie die Auswirkung der bezüglich des Bewuchses der einzelnen Standorte (Nadelwald, Laubwald, Schonung oder Wiese) unterschiedlichen Herkunft der Böden auf die Sickerwasserzusammensetzung untersucht werden.

#### - Bodenprobenahme

Es wurden an 5 Standorten Bodenproben entnommen, wobei 4 Böden aus Waldstandorten (davon eine grasbewachsene Fläche) und als Vergleich ein ungedüngter Wiesenboden vorgesehen waren. Die Waldböden wurden im Hardtwald zwischen Karlsruhe und dem Kernforschungszentrum entnommen und entstammen somit alle dem für diese Region charakteristischen Sand-Kiesbodentyp. Unterschieden wurden die Standorte nach ihrer Bepflanzung (siehe Liste weiter unten). Bei dem ungedüng-

ten Wiesenboden handelte es sich um einen lehmigen Boden, der in der Nähe von Steinweiler in der Pfalz entnommen wurde.

Die Böden wurden Anfang April in feuchtem Zustand entnommen.

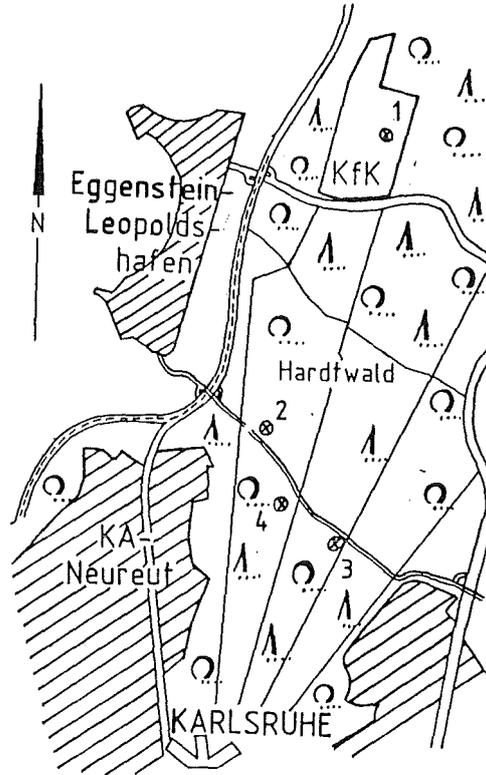


Abbildung 26. : Standorte der Waldbodenprobenahme

Bezeichnung	Beschreibung des Standorts
Boden 1	älterer Kiefernwaldbestand (gleicher Boden wie im Lysimeter) Wald/B
Boden 2	jüngerer Laubwaldbestand, hauptsächlich Buchen und Eichen Wald/B
Boden 3	Boden aus einer Schonung, die neu aufgeforstet wird Wald/B
Boden 4	innerhalb eines Wasserwerksgeländes gelegener ehemaliger Waldboden, der jetzt mit Gras bewachsen ist Wald/G
Boden 5	ungedüngter Naßwiesenboden (Pfalz) Wiese/G

- Befüllen und Betrieb der Kleinstlysimeter

Die mit dem Spaten entnommenen Bodenproben (jeweils an 3 Stellen pro Standort) wurden schichtenweise homogenisiert und danach in die Kleinstlysimeter gefüllt. Die oben aufliegende Blatt- und Nadelstreuschicht, sowie die Grasnarben wurden nicht verwendet. Die Wassergehalte der Waldböden in den Gefäßen vor der Beregnung schwankten zwischen 8 und 12%, der lehmige Wiesenboden wies Wassergehalte zwischen 20 und 25% auf.

Die Gefäße wurden in den meisten Fällen über 240 Tage hinweg beregnet, nur bei einigen länger, wobei weitergehende Untersuchungen zur Nitrifikation im Vordergrund standen. Das erste Sickerwasser trat 30 bis 50 Tage nach Beregnungsbeginn auf; es wurde in 500 ml Kautexflaschen gesammelt. Nach durchschnittlich 14 Tagen war die Sammelflasche voll und das Sickerwasser wurde analysiert. Wie Kontrollmessungen ergaben, betrug während dieser Zeit der Wasserverlust aus den Flaschen durch Verdunstung 0,1-0,2%, so daß die dadurch bedingten Konzentrationserhöhungen der einzelnen Spezies praktisch vernachlässigbar gering waren. Allerdings konnte nicht vermieden werden, daß das Wasser im Kontakt mit der umgebenden Luft stand und somit das CO<sub>2</sub>-Gleichgewicht verändert werden konnte.

Der Einfluß der Stickstoffaufnahme durch Pflanzen wurde dadurch untersucht, daß jeweils ein Boden mit Weidelgras (*Loleum perenne*) und einer ohne angesetzt wurde. Der Standort für alle Gefäße war der gleiche Raum wie beim Lysimeter, da dort die Umgebungstemperaturen keinen starken Schwankungen unterworfen sind. Weil dies ein dunkler Kellerraum war, mußten über den bewachsenen Töpfen 2 Quecksilber-Diffusionslampen (400 W) installiert werden, die eine für das Pflanzenwachstum ausreichende Lichtleistung hatten. Es wurden insgesamt 20 Gefäße aufgestellt, deren Anordnung den Bildern aus Abbildung 27 zu entnehmen ist.



Abbildung 27. : Aufbau der Kick-Brauckmann-Gefäße mit und ohne Weidelgrasbepflanzung

- Beregnungswässer

Um den Einfluß der Regenwasserzusammensetzung zu untersuchen, wurden 2 verschiedene künstliche Wässer angesetzt, wobei das eine N-haltige Verbindungen enthielt (RW1), während das zweite (RW2) frei davon war. Der wöchentliche Bedarf der Beregnungsmenge wurde ausgehend von einem Jahresniederschlag von 700 mm auf die Bodenoberfläche umgerechnet. Somit ergab sich, daß die Kleinstlysimeter mit 486 ml in der Woche von Hand beregnet werden mußten, was auf 3 Tage verteilt wurde. Davon wurden zwischen 44 und 57% wieder als

Tabelle 7:  
Zusammensetzungen der beiden verwendeten Regenwässer (in mg/l)

	RW1	RW2
Ca	3,0	3,1
Mg	0,48	0,5
Na	0,5	0,5
K	0,5	0,5
NH <sub>4</sub>	1,0	-
H	0,005	0,006
SO <sub>4</sub>	10,0	10,0
Cl	1,0	1,0
NO <sub>3</sub>	3,0	-
pH <sub>exp</sub>	5,10	5,10

Sickerwasser abgegeben, wobei die Spanne bei den bepflanzten Gefäßen 44 - 50% und bei den unbewachsenen 48 - 57% betrug.

- Allgemeines zu den Versuchsergebnissen

Allgemein ist zu sagen, daß, obwohl versucht worden ist homogene Bodengemische der einzelnen Standorte zu erhalten, doch teilweise stärkere Schwankungen der absoluten Werte der Sickerwasserzusammensetzung der gleichen Bodenart auftraten, die nicht durch die Versuchsparameter verursacht worden sein konnten. Die Konzentrationen werden entweder als Mittelwerte oder als Bereich angegeben.

Anstelle einer unübersichtlichen Darstellung der vielen Analysenergebnisse für alle 20 Gefäße, werden in den folgenden Abschnitten nur die wichtigsten Aspekte dieser Untersuchungen erörtert. Alle Einzelergebnisse sind in den Tabellen A10 - A14 im Anhang aufgeführt.

## 5.2 SICKERWASSERZUSAMMENSETZUNGEN DER VERSCHIEDENEN BÖDEN

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung, empfiehlt es sich, die Sickerwasserabläufe der 5 Böden in zwei Gruppen einzuteilen :

1. Die Sickerwässer der mit Bäumen bestandenen Waldböden (Boden 1 - 3)
2. Diejenigen der, als Vergleich dazu dienenden, grasbewachsenen Böden (Boden 4,5)

Gruppe 1: Die Sickerwässer der Waldböden zeichneten sich durch niedrige pH-Werte (pH 3,8 - 5,0) und hohe DOC-Werte von etwa 20 mg C/l bis zu maximal 80 mg C/l aus, wobei sowohl beim pH als auch beim DOC mit zunehmender Versuchsdauer die Werte kleiner wurden. Während die meisten Sickerwasserkonstituenten nur geringe zeitliche Variationen aufwiesen, wurden im Falle der Calcium- und der Nitratkonzentration zum Teil be-

achtliche Änderungen mit der Zeit sichtbar (die maximalen Konzentrationen betragen beim Nitrat bis zum 7fachen, beim Calcium bis zum 5fachen der gemessenen Minimalkonzentrationen).

Die Sickerwässer wiesen bis zu 0,4 mmol/l Al auf,  $t\text{CO}_3$  konnte nicht bzw. nur in geringen Konzentrationen bis zu 0,1 mmol/l nachgewiesen werden. Die Ammoniumkonzentrationen lagen größtenteils zwischen 20 und 30  $\mu\text{mol/l}$ .

Gruppe 2: Der deutlichste Unterschied im Vergleich zu obigen Sickerwässern zeigt der pH-Wert: bei Werten zwischen 7,2 und 8,5 lagen alle Wässer im alkalischen Bereich. Die gefundenen  $t\text{CO}_3$ -Konzentrationen von etwa 1 - 3,4 mmol/l, sowie das nicht nachweisbare Al-Ion sind auch Ausdrücke dieser hohen pH-Werte.

Der gelöste organische Kohlenstoff war mit  $12 \pm 4$  mg C/l niedriger als in den Sickerwässern der Gruppe 1, die Ammoniumkonzentrationen erreichten Werte bis zu 10  $\mu\text{mol/l}$ . Die zeitliche Variation der Calcium- und Nitratkonzentrationen waren ebenfalls vorhanden, allerdings nicht so stark ausgeprägt wie im ersten Fall.

Die beiden zum Teil sehr verschiedenen Sickerwasserzusammensetzungen dürften in erster Linie dem Einfluß des Bewuchses am Standort zugeschrieben werden. Das zeigt sich z.B. aus dem Vergleich des Bodens 4 (grasbedeckt) mit den Böden 2 und 3 (baumbestanden), die alle im Hardtwaldbereich in weniger als 500 m Abstand entnommen wurden.

### 5.3 VERLAUF DER NITRATKONZENTRATIONEN

Wie in Kapitel 4 zu sehen war, war die erhöhte Nitratbildung, die nach etwa 50 Tagen der Probenahmezeit auftrat, als Folge des Abbaus von organisch gebundenem Stickstoff - und zwar zum Großteil in den oberen 20 cm - gedeutet worden. Es sollte somit erwartet werden, daß bei diesen Versuchen ähnliche Verläufe und Konzentrationshöhen erreicht werden.

- Nitratkonzentration der ersten Sickerwasserproben

Dazu ist zu sagen, daß die Anfangskonzentrationen von Nitrat mit Werten zwischen 1 und 7 mmol/l sehr hoch im Vergleich zu den anfangs im Lysimeterablauf gemessenen waren. In der Mehrzahl der Fälle wurden in den darauffolgenden (etwa 50 Tage lang) Sickerwasserproben abnehmende Nitratkonzentrationen gemessen, ehe danach wieder ein Anstieg zu beobachten war. In der nachfolgenden Abbildung sind zur Veranschaulichung einige Nitratkonzentrationsverläufe verschiedener Böden dargestellt.

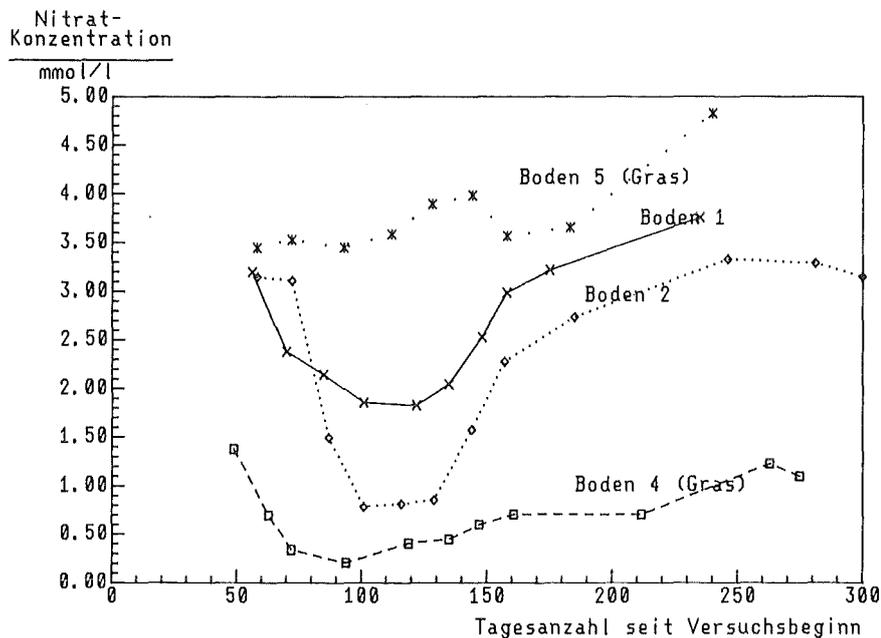


Abbildung 28. : Verlauf der Nitratkonzentration in den Sickerwässern mit den Kick-Brauckmann-Gefäßen bei verschiedenen Böden

Der so gemessene Verlauf legt die Vermutung nahe, daß entweder zum Zeitpunkt der Probenahme oder in der Zeit bis zur ersten Sickerwasserabgabe im Boden schon ein erster Nitrifizierungsprozeß stattfand, der die relativ hohen Anfangskonzentrationen bewirkte. Der nächste, der nach etwa 100 Tagen Betriebszeit in den ansteigenden Nitratkonzentrationen sichtbar wird, ist dann vergleichbar mit dem im Lysimeter aufgetretenen.

- Nitratkonzentration der Sickerwässer ab dem 100.Tag

Obwohl die Betriebsdauer der Kick-Brauckmann-Gefäße kürzer war als beim Lysimeter, ist bei fast allen Sickerwasserabläufen gegen Ende der Versuchsdauer schon ein Maximum erreicht oder zumindest ein verminderter Anstieg festzustellen. Versuche, die länger als 250 Tage liefen bestätigten dies. Ein ständiger konstanter Anstieg bis zum 400. Tag, wie er beim Lysimeter zu beobachten war, trat hier nicht auf.

Aus dem Verlauf war teilweise eine Abhängigkeit der Nitratkonzentration von der Bodenfeuchte erkennbar. So wurden einige Gefäße über einen Zeitraum von etwa 60 Tagen nur mit der halben Wassermenge beregnet. In dieser Zeit gaben sie fast kein Sickerwasser ab (weniger als eine Flaschenfüllung). Nach Wiederaufnahme der ursprünglichen Beregnungsmenge war in der darauffolgenden Sickerwasserprobe eine erhöhte Nitratkonzentration festzustellen und zwar auch dann, wenn zuvor fallende bzw. gleichbleibende Konzentrationen gemessen wurden. Dieses Phänomen dürfte der mit steigendem Bodenwassergehalt zunehmenden biologischen Aktivität (Nitrifikation) zuzuschreiben sein. Beck/45/ berichtet ebenfalls, daß nach trockeneren Phasen mit Ansteigen der Bodenfeuchte mehr Nitrat im Sickerwasser festzustellen ist.

- Beeinflußung der Nitratkonzentration

Um zu überprüfen, ob es sich um eine mikrobielle Nitratbildung handelt und inwieweit deren Auswirkungen auf die restliche Sickerwasserzusammensetzung ist, wurden Versuche mit bakterientoxischen Substanzen gemacht.

Eine Verzögerung der Nitrifikation kann durch Zusatz von Nitrifikationshemmstoffen (Nitrificide) erreicht werden. Darunter versteht man Chemikalien, die aufgrund ihrer Toxizität für Nitrifikanten die mikrobielle Oxidation von Ammonium zu Nitrat hinauszögern oder blockieren können/46/. Entsprechend den dabei wirksamen Bakterien unterscheidet man 3 Arten von Nitrificiden :

1. Ammonium-Nitrificide. Sie töten speziell Nitrosomonas ab, so daß es zu einer Anreicherung von Ammonium im Boden kommt.

2. Nitrit-Nitrificide. Aufgrund ihrer toxischen Wirkung gegenüber Nitrobacter kann sich in diesem Fall Stickstoff in Form von Nitrit im Boden anreichern.
3. Ammonium-Nitrit-Nitrificide. Diese Art hat auf beide Bakterienarten eine toxische Wirkung und es kommt ebenfalls zu Ammoniumanreicherungen.

Die positivste Wirkung auf den Stickstoffhaushalt haben die Ammonium-Nitrificide. Zu dieser Sorte zählt auch die Substanz Dicyandiamid (DCD). Ihr wird eine nitrifikationshemmende Wirkung über 60 Tage hinweg zugesprochen, bevor sie abgebaut wird/47/.

Parallel zum Versuch mit dem Nitrificid DCD wurde bei einem Gefäß dem Regenwasser die bakterientoxische Substanz  $\text{NaN}_3$  beigemischt. DCD wurde insgesamt zweimal zugegeben; der Menge (54,5 mg DCD/Topf) war dabei der gebräuchliche Wert von 15 kg DCD/ha zugrunde gelegt.  $\text{NaN}_3$  wurde bei jeder Beregnung mit Konzentrationen von 20-60 mg/l zugegeben. Für die Untersuchung wurden 3 Gefäße benutzt, wobei eines davon zu Kontrollzwecken mit normalem Regenwasser beregnet wurde. Die Abbildung 30 zeigt die Verläufe der Nitratkonzentrationen dieser 3 Sickerwässer.

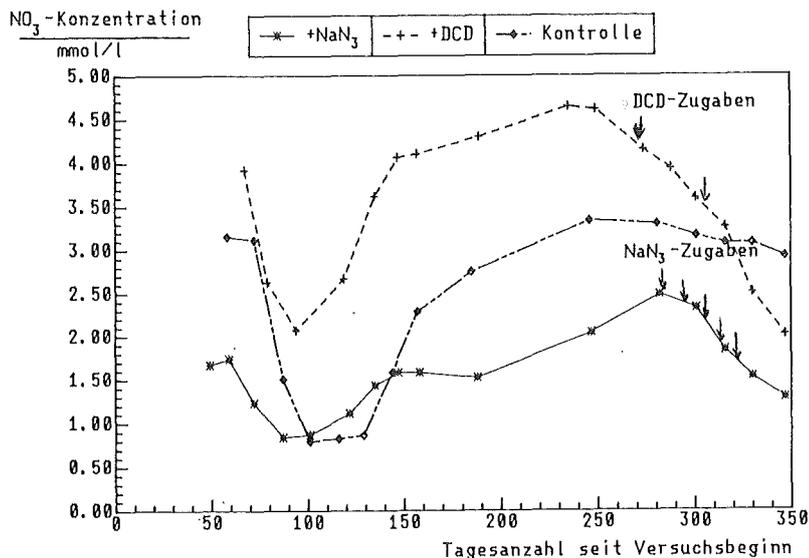


Abbildung 29. : Nitratkonzentrationen von Sickerwässern nach einer Bodenbehandlung mit und ohne bakterientoxische Wirkstoffe

Aufgrund der für diesen Versuch ausgewählten Böden sind die ausgewaschenen Mengen unterschiedlich hoch. Zu sehen ist allerdings, daß bei den Böden, die mit den wirkstoffhaltigen Regenwässern beregnet wurden, die Nitratkonzentrationen signifikant absanken, während der normal beregnete Boden nur eine leicht Abnahme der Nitratkonzentration im Sickerwasser aufzuweisen hatte. Obwohl im Falle der DCD-Zugabe schon vor Versuchsbeginn ein Abfall der Nitratkonzentration zu beobachten war, wird durch die Wirkung des Nitrificids die Tendenz zumindest bestätigt und ein Ansteigen verhindert. Mit den Versuchen wird die mikrobielle Nitratbildung also belegt. Weiteres Interesse galt dem Verhalten der restlichen Wasserinhaltsstoffe. Gemäß den zuvor gewonnenen Erkenntnissen dürften sich hauptsächlich Änderungen bei den Calcium- und Magnesiumkonzentrationen ergeben. Dies wurde vollauf bestätigt. Die Abnahme der Nitratkonzentration bewirkte eine äquimolare Abnahme der Erdalkalitionen, was auch durch eine Korrelation bestätigt werden konnte.

Bei der Zugabe von DCD könnte als Nebenwirkung eine verstärkte Ammoniumauswaschung auftreten. Es konnte jedoch keine signifikante Erhöhung der Ammoniumkonzentrationen im Sickerwasser festgestellt werden, das gleiche Ergebnis wurde bei dem mit  $\text{NaN}_3$  beregneten Boden erhalten. Dies bedeutet, daß das nicht nitrifizierte Ammonium im Boden adsorbiert wird und fixiert werden kann. Die Sulfatkonzentration, deren Hauptherkunft ebenfalls bakteriellen Abbauvorgängen zugeschrieben wird, erfuhr keinerlei Veränderungen. Allerdings wurde dies nicht an dem Boden mit den hohen Sulfatgehalten im Sickerwasser getestet, so daß bei den auftretenden Sulfatkonzentrationen von 0,2 mmol/l nur mit kleinen Abweichungen zu rechnen war.

Als letzter interessanter Aspekt wurde die Auswirkung auf den pH-Wert der Sickerwässer untersucht. Obwohl die Nitrifikation gehemmt wird und dadurch weniger Säureäquivalente produziert werden, ändert sich der pH nicht. Dieses Ergebnis ist ein Beleg dafür, daß der niedrige pH der Sickerwässer wahrscheinlich nicht durch Mineralsäuren verursacht wird, da sonst eine Abnahme der Säurekonzentration einen pH-Anstieg zur Folge haben sollte. Dieser Punkt wird im übernächsten Abschnitt noch genauer diskutiert.

#### 5.4 EINFLUß DER PFLANZENBEDECKUNG UND DER BERECHNUNG DES BODENS AUF DIE SICKERWASSERZUSAMMENSETZUNG

Um den Einfluß der Bepflanzung auf die Sickerwasserzusammensetzung zu untersuchen, wurde die Hälfte der Böden mit Weidelgras bepflanzt. Mit der bezüglich ihres N-Gehaltes unterschiedlichen Zusammensetzung der Regenwässer sollte untersucht werden, ob im Regenwasser enthaltene N-Verbindungen Einfluß auf die mikrobielle Nitratbildung haben.

Da aus der Betrachtung der Konzentrationsverläufe nur schwer Rückschlüsse auf die Auswirkung dieser Versuchsparameter zu ziehen sind, wurde für die Auswertung eine andere Darstellungsform der Ergebnisse gewählt. Es wird nur das eigentlich relevante Nitration betrachtet, allerdings nicht die absoluten Werte der Nitratkonzentrationen oder deren Verläufe, sondern es wurde die mittlere Tagesfracht der Nitratauswaschung über einen für alle Böden in etwa gleich langen Zeitraum vom 70. Tag bis zum 180. Tag berechnet.

Tabelle 8 : Nitratauswaschung aus den Böden der Kick-Brauckmann-Gefäße in mg  $\text{NO}_3^-$ /Tag

Versuchsparameter		Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4	Boden 5
		Wald/B	Wald/B	Wald/B	Wald/G	Wiese/G
Grasbewuchs	RW1	4,9	3,3	6,5	1,0	6,2
	RW2	3,8	1,8	6,0	0,8	10,4
	ungef. Mittel	4	3	6	1	8
Ohne Gras	RW1	1,9	3,6	7,0	3,4	11,6
	RW2	5,6	6,6	8,8	2,6	5,8
	ungef. Mittel	4	5	8	3	9

Aus der berechneten Nitrat-Tagesfracht (Tabelle 8) geht hervor, daß sich im ungedüngten Wiesenboden (Boden 5) die größten Nitratmengen bildeten bzw. bereits vorlagen. Die geringsten Verluste an Bodenstickstoff durch Nitratauswaschung zeigt der Boden aus dem Wasserwerk (Boden 4).

Aus den Ergebnissen geht weiter hervor, daß bei den mit Gras bewachsenen Böden in der überwiegenden Mehrzahl (8 von 10 Gefäßen) weniger Nitrat ausgewaschen wurde, als bei den unbewachsenen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Literaturangaben. Nitrat stellt für die Pflanzen der Hauptlieferant zur Deckung des Stickstoffbedarfs dar. Beck/45/ behauptet sogar, daß der unter Brache oder Ödland feststellbare höhere Nitratgehalt als unter Acker nicht auf eine höhere Mineralisierung zurückzuführen ist, sondern daß die fehlende Nitrattassimilation durch Pflanzen diesen Effekt verursacht. Das gegenteilige Ergebnis 2 Gefäßen dürfte in erster Linie auf die Bodeninhomogenitäten zurückzuführen sein. Keine signifikante Tendenz ließ sich in Bezug auf den Einfluß der Regenwasserzusammensetzung erkennen. Das überrascht nicht, weil ja die Stoffkonzentration im Regenwasser sehr viel geringer ist als im Sickerwasser

#### 5.5 URSACHEN DES SICKERWASSER-PH-WERTES

Sehr viele Autoren gehen direkt oder indirekt davon aus, daß die niedrigen pH-Werte im Interstitialwasser von Waldböden eine Folge des niedrigen Regen-pH seien bzw. daß sie einfach den pH des Regens hätten. Der Gedanke ist dabei, daß in oder auf den Boden Protonen eingetragen werden und im Interstitialwasser erhalten bleiben.

Für die stoffliche Ursache der niedrigen pH-Werte der Sickerwässer aus den mit Bäumen bestandenen Waldböden gibt es theoretisch 2 Möglichkeiten:

- 1.) das Vorliegen von "Huminsäuren"
- 2.) die durch die N-Mineralisation und Nitrifikation freigesetzten Säureäquivalente, die als  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erscheinen

In jedem Fall liegen neben den Protonen die entsprechenden Anionen vor. Eine einfache Möglichkeit, die anionischen

Partner der Protonen abzuklären, stellt die Aufnahme von Titrationskurven dar. Die Abbildung 29 zeigt die Titrationskurve eines Sickerwassers am Beispiel des Bodens 2, welches repräsentativ für die Sickerwässer der baumbestandenen Waldstandorte ist (weitere Titrationsen siehe Tabelle A15 im Anhang).

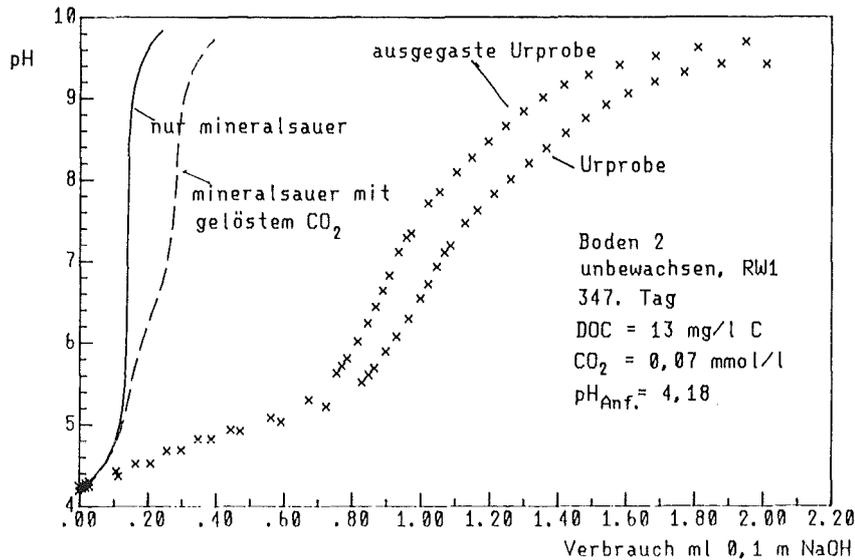


Abbildung 30. : Titrationsen einer unbehandelten und einer ausgegasteten Sickerwasserprobe (200 ml) mit 0,1 m NaOH

Der Titrationsverlauf zeigt die typischen Merkmale der Titration einer schwachen Säure mit NaOH. Die Auswertung des Kurvenverlaufs ergibt 4 Wendepunkte. Um zu unterscheiden, wie der Titrationsverlauf von der Kohlensäure und wie von den vermuteten Huminsäuren beeinflusst wird, wurde die Probe nochmals auf den Ursprungs-pH angesäuert und mit einem Stickstoffstrom das vorhandene CO<sub>2</sub> 15 Minuten ausgegast. Die neuerliche Titration erbrachte einen ähnlichen Kurvenverlauf, wobei allerdings weniger NaOH zugegeben werden mußte, um zum gleichen End-pH-Wert zu gelangen.

Nimmt man als Maß den NaOH-Verbrauch zwischen pH 4,3 und 8,2 so wurden im ersten Fall 1,24 ml und bei der ausgegasteten Probe nur 1,1 ml 0,1 m NaOH verbraucht (Probenvolumen 200 ml). Wird die Differenz von 0,14 ml der Kohlensäure zugeordnet, so bedeutet dies, daß die Probe 0,07 mmol/l CO<sub>2</sub> enthielt. Dieses Ergebnis wird bestätigt durch Messungen des gesamten gelösten Kohlenstoffs. Bei Vergleichsmessungen von

ausgegasten und unbehandelten Sickerwasserproben wurde festgestellt, daß die unbehandelten Lösungen zwischen 0,8 und 1,3 mg C/l mehr enthielten (= 0,07 - 0,11 mmol/l  $\text{CO}_2$ ). Ein Wasser mit dieser  $\text{CO}_2$ -Konzentration hätte einen pH-Wert von etwa 5,3, der gemessene pH betrug jedoch 4,18, so daß andere schwache Säuren vorliegen müssen.

Um zu verdeutlichen, wie der Titrationsverlauf aussehen müßte, wenn der Sickerwasser-pH durch Mineralsäuren verursacht worden wäre, sind in der Abbildung auch die berechneten Titrationskurven - ausgehend vom gleichen Anfangs-pH - mit und ohne Berücksichtigung des gelösten  $\text{CO}_2$  aufgetragen. Aus der Differenz dieser Titrationskurven von den gemessenen geht hervor, daß ein Säureeintrag von außen, wie beispielsweise durch den "sauren Regen", nicht in dem Sinn den pH bestimmt, daß einfach eine verdünnte Lösung starker Mineralsäuren vorliegt. Das Sickerwasser ist eine gepufferte Lösung mit niedrigem pH. Es ist deswegen nicht möglich Protonen zu bilanzieren.

Zwei häufig vorgetragene alternative Meinungen sind, daß der die niedere pH durch "Huminsäuren bewirkt wird und deswegen vom Regen völlig unabhängig sei, bzw. daß durch mit dem Regen eingetragene Mineralsäuren Aluminium gelöst wird und dieses Aluminium durch Hydrolyse den niederen pH ergäbe.

Es wurde versucht aus der Titrationskurve und den gemessenen Al-Konzentrationen abzuleiten, welches Puffersystem den pH maßgeblich bestimmt. Mit dem APL-Rechenprogramm MULTI/48/ ist es möglich die Titrationskurven Al- und Huminsäurehaltiger Wässer zu berechnen. Die Huminsäure wird dabei als 4basige Säure aufgefaßt. Der gemessene DOC wird für die Rechnung vollständig als Huminsäure interpretiert, mit einem DOC-Äquivalentgewicht von 60 mg C/l (ergibt in diesem Fall etwa 0,05 meq./l Huminsäure). Die Al-Konzentration betrug 0,1 mmol/l.

Zunächst wurde angenommen, daß der Anfangs-pH und der Titrationsverlauf nur durch die Anwesenheit der Huminsäure und des gelösten Kohlendioxids bedingt ist. Um zum gleichen Anfangs-pH wie in der Urprobe zu gelangen, mußte jedoch rechnerisch etwas HCl zugefügt werden. Der Verlauf der Titration mit NaOH dieses Sickerwassers zeigt Kurve 1 der Abbildung 31. Verglichen mit den gemessenen Kurven wird deutlich, daß diese An-

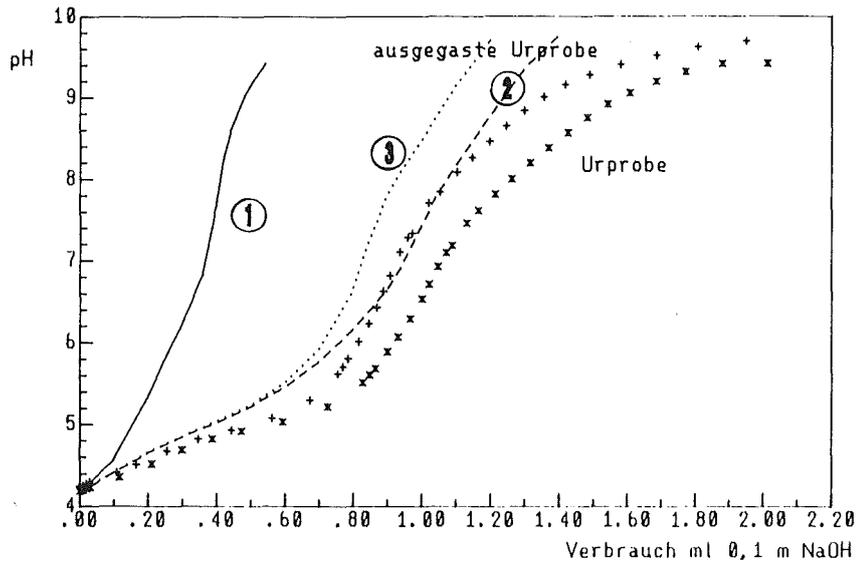


Abbildung 31. : Berechnete und gemessene Titrationsverläufe für verschiedene Sickerwasserzusammensetzungen (siehe Text)

nahme nicht ausreicht. Berücksichtigt man das Aluminium ebenfalls (Kurve 2), wird dagegen der experimentelle Kurvenverlauf annähernd wiedergegeben. Kurve 3 entspricht dem berechneten Titrationsverlauf der ausgegasteten Probe. Mit der Rechnung wird eindeutig belegt, daß der Titrationsverlauf nur als Kombination aller drei schwachen Säuren beschrieben werden kann, wobei das gelöste Aluminium den größten Einfluß ausübt. Der Anfangs-pH wird zwar fast durch eine Lösung, die nur Huminsäure und  $\text{CO}_2$  enthält, erreicht, ohne Aluminium hätte diese Lösung allerdings ein wesentlich geringeres Pufferungsvermögen. Aluminium muß in dem Sickerwasser praktisch vollständig als  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  bzw. als  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  vorliegen, da die Ladungsbilanz nur mit dieser Annahme ausgeglichen ist. Das wird auch dadurch bestätigt, daß der pH einer Al-Huminatlösung nicht tiefer als 5,2 liegt, wogegen für eine  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung der gemessenen Al-Konzentration sich ein pH von 4,5 errechnet.

## 5.6 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

- das Sickerwasser aus der oberen Bodenzone (30 cm)

Das Sickerwasser in dieser Bodentiefe unterscheidet sich deutlich von dem aus dem Lysimeter, wobei neben dem Einfluß der ursprünglichen Bepflanzung (Wald- oder grasbewachsener Boden) die geringere Bodentiefe der Hauptgrund sein dürfte. Im folgenden beschränke ich mich auf die Diskussion der Waldboden-Sickerwässer, um die gleichen Bodenverhältnisse zu haben, wie beim Lysimeterversuch. Die Sickerwasserzusammensetzung ist in dieser Bodenzone praktisch nur von den Auswirkungen der mikrobiellen Abbaureaktionen geprägt, wobei vor allem die Abpufferung der entstandenen Säureäquivalente durch die Bodenminerale zu nennen ist. So stammen fast 90% der gemessenen Erdalkalitionen aus dieser Reaktion. Als weiterer wichtiger Unterschied zu Sickerwässern aus größeren Tiefen stechen die relativ hohen DOC-Gehalte hervor. Anscheinend erfolgt durch das Sickerwasser eine Auswaschung der organischen Substanz, was bedeutet, daß die mikrobielle Nitratbildung in dieser Tiefe noch nicht abgeschlossen sein wird, wie auch aus den geringeren Nitratkonzentrationen im Vergleich zum Lysimeter sichtbar wurde.

Ursächlich durch die Bildung der Salpeter- und Schwefelsäure, sowie der gelösten Huminsäure liegt ein niedriger pH vor, der auch zunächst nicht aufgrund der Reaktionen mit der Bodenmatrix ansteigt, da neben den Erdalkalien ebenfalls größere Mengen an Aluminium aus den Mineralien gelöst werden, wie die Analysen der Sickerwässer ergeben haben.

Die Aluminium-Ionen entstammen den Silikaten und Tonmineralien. Die gebildeten Säureäquivalente bewirken entweder eine direkte Auflösung der Mineralien und somit die Freisetzung der Al-Ionen neben Ca und Mg aus dem Kristall, oder die an der Oberfläche adsorbierten Al-Ionen werden gegen Protonen ausgetauscht. Die Austauschkapazitäten sind vermutlich geringer als Protonen zur Verfügung stehen, so daß durch die Mineralienauflösung (chemische Verwitterung) wohl das meiste Aluminium freigesetzt wird. Die hohen  $\text{Al}^{3+}$ -Konzentrationen im oberen Wurzelraum des Bodens bedeuten eine Gefahr für die

Pflanzen, da Aluminium für die meisten Pflanzen nicht nutzbar, sondern eher toxisch ist. Dabei sind die Grenzwerte je nach Pflanzenart stark unterschiedlich und in der Literatur wird bis heute nur vermutet, daß die erhöhten Aluminiumkonzentrationen mit ein Grund für das Waldsterben sind/49/. Es wurde deutlich, daß das gelöste Aluminium nicht der Lösewirkung eines sauren Regens zuzuschreiben ist. Selbst ein Regen mit pH 4, der 0,1 mmol/l Säureäquivalente enthält, könnte maximal 0,03 mmol/l Al auflösen, praktisch eher weniger, da daneben noch andere Kationen gelöst werden. Die gemessenen Al-Konzentrationen betragen jedoch etwa das 5-10fache dieses Wertes. Sie bedingen damit gleichzeitig einen niedrigen pH des Sickerwassers, der pH ist also im Oberboden "hausgemacht".

Die höheren Ammoniumkonzentrationen der Waldboden-Sickerwässer gegenüber denen der Wiesenböden beruhen wohl auf einer durch die sauren Bodenverhältnisse bedingten Nitrifikationshemmung. Die bei der Ammonifizierung der organischen Substanz anfallenden  $\text{NH}_4^+$ -Ionen werden somit langsamer zu Nitrat oxidiert und reichern sich quasi als Zwischenprodukt an.

Obwohl durch den Abbau organischer Substanz  $\text{CO}_2$  auch in diesen Tiefen gebildet wird, sind aufgrund der geringeren  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit bei den vorliegenden pH-Werten und der gleichzeitigen Nähe zur Atmosphäre, die eine leichte Abdiffusion des Kohlendioxids ermöglicht, die  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen in dieser Tiefe sehr klein.

Die Konzentrationen der übrigen Hauptkonstituenten, wie Na, K, Cl und  $\text{SO}_4$  liegen meistens nicht viel höher als sie dem Beregnungseintrag unter Berücksichtigung einer etwa 50%igen Verdunstung entsprechen würden. Ausnahmen sind die Alkali- und zum Teil die Sulfatkonzentrationen. Während für die erhöhten Sulfatkonzentrationen das gleiche wie beim Lysimeter gilt, ist ein Teil der gegenüber dem Beregnungseintrag um das 5-10fache erhöhten Alkalikonzentrationen anscheinend im Huminstoffkomplex gebunden und werden mit diesen mitausgewaschen. Ein Indiz dafür ist, daß sie etwa im Verhältnis 1/1 im Sickerwasser gefunden werden, was aufgrund der guten Kaliumfixierung im Boden sonst nicht der Fall ist.

Zusammenfassend führen die erhaltenen Ergebnisse zu folgenden Feststellungen:

1. In allen untersuchten Böden findet eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Nitratbildung statt, die unabhängig von der Regenwasserzusammensetzung und dem ehemals vorliegenden Bewuchs ist.
2. Die bei der Nitratbildung entstehenden Säureäquivalente bewirken eine starke Härteerhöhung, so daß schon in diesen Tiefen bei Vorliegen einer Nitrifikation die Erdalkalikonzentrationen hoch sein können. Sie bilden überwiegend Nichtkarbonathärte.
3. Der niedrige pH der Sickerwässer mit Werten zwischen 3,8 und 4,3 ist hauptsächlich durch das Auftreten von Aluminium bedingt. Aufgrund einer dadurch verursachten wahrscheinlichen Nitrifikationshemmung reichert sich eine größere Menge  $\text{NH}_4^+$ -Ionen im Sickerwasser an.
4. Das Sickerwasser der kalkfreien Waldböden enthält in diesen Tiefen noch keine oder nur sehr geringe  $\text{tCO}_3$ -Konzentrationen.
5. Die hohen DOC-Gehalte bis zu 60 mg C/l belegen die Auswaschung der organischen Substanz in größere Bodentiefen.

- Entwicklung der Sickerwasserzusammensetzung mit der Tiefe in einem Waldboden

Mit den Ergebnissen aller vorliegenden Versuche wird ein Eindruck der Entstehung der Sicker- und Grundwasserzusammensetzung in einem Waldboden erhalten, wie er in Abbildung 32 anschaulich dargestellt ist.

Die Abbildung zeigt die Anionenzusammensetzung, pH und DOC-Konzentration von Regen-, Sicker- und Grundwasser am Beispiel des untersuchten Kiefernwaldbodens. Als Konzentrationen wurden im Falle des Sickerwassers die Anfangskonzentrationen der Lysimeter verwendet, da angenommen wird, daß dort zunächst noch eine Sickerwasserzusammensetzung ohne Beeinflussung durch die später erfolgenden vermehrten biologischen Umset-

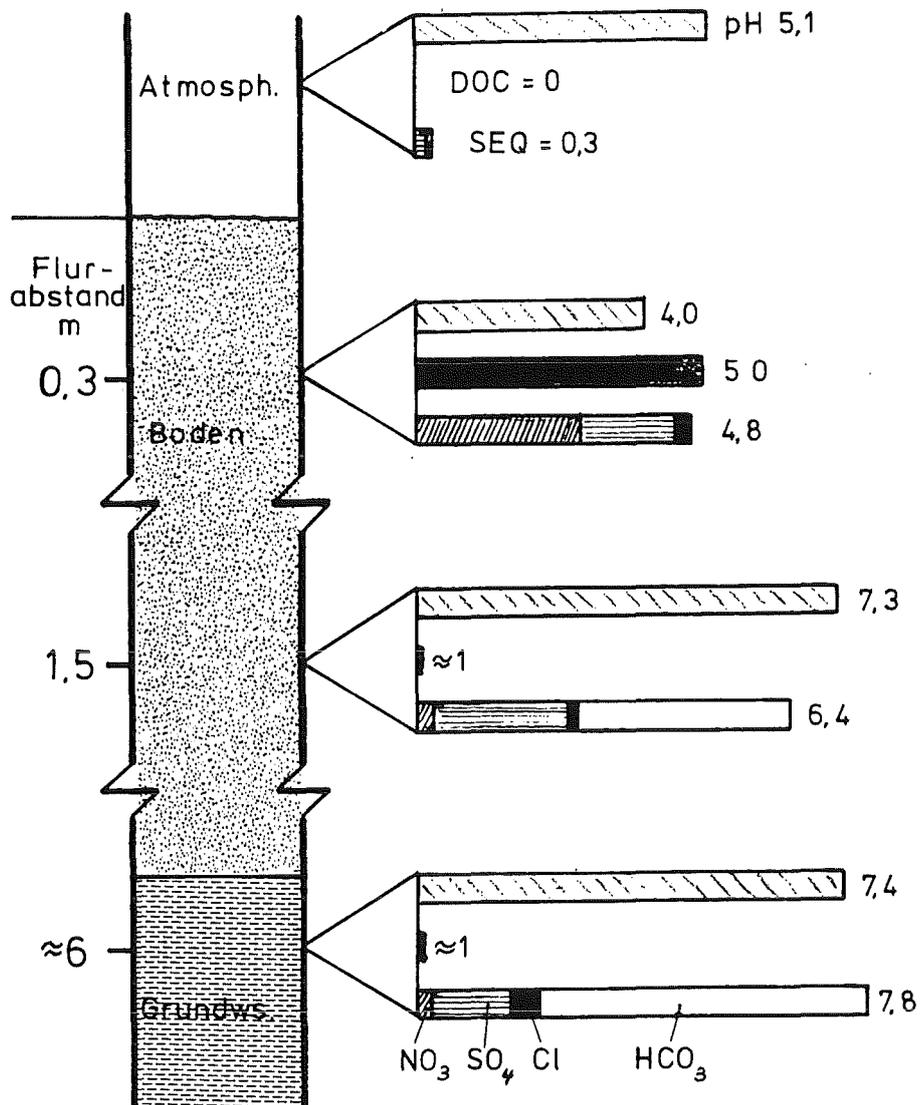


Abbildung 32. : Wasserzusammensetzungen unter Waldböden in verschiedenen Tiefen

zungen vorlag. Als Summe der Ionenäquivalente (SEQ) wird die Verteilung der Anionenkonzentrationen dargestellt, die im Gegensatz zu der - relativ gesehen - recht konstanten Kationenverteilung für die Entwicklung der Sickerwasserzusammensetzung aussagekräftiger ist.

Nach der Passage der ersten Zentimeter im Boden weist das Sickerwasser schon deutliche Unterschiede zur Regenwasserzusammensetzung auf. Trifft ein Regenwasser auf den Oberboden,

so sorgen in erster Linie zwei Dinge für die Änderung der Wasserzusammensetzung:

- 1.) in dieser Zone ist der Einfluß der Verdunstung am größten, so daß es zu Anreicherungs-effekten kommt.
- 2.) der in diesem Bereich vorliegende Hauptteil organischer Substanzen ist verknüpft mit intensiven biologischen Umsetzungen.

Während der erste Faktor wohl für die Gesamtzusammensetzung des Sickerwassers weniger erheblich ist und eine maximal zwei- bis dreifache Konzentrationserhöhung gegenüber dem Regenwasser bewirken dürfte, werden durch die biologischen Vorgänge Reaktionen ausgelöst, die zu einer beachtlichen Zunahme der Ionenstärke des Sickerwassers führen. In dieser Bodenschicht wird schon mehr als 50% der späteren Grundwasserzusammensetzung erreicht. Die Anionenverteilung mit ihren relativ hohen Nitrat- und Sulfatkonzentrationen ist ein Ausdruck dieser biologischen Abbauvorgänge.

Signifikant sind auch der niedrige pH und die relativ hohen DOC-Konzentrationen im Sickerwasser. Zwar ist das Vorliegen von Huminsäuren gleichbedeutend mit einer pH-Senkung, wie aber gezeigt werden konnte, ist der pH nicht nur von ihnen bestimmt, sondern sogar zum größeren Teil von dem gelösten Aluminium, das wiederum infolge der bei der Mineralisation entstehenden Säureäquivalente aus den Bodenmineralien gelöst wird. In diesem Zusammenhang wird auch deutlich, daß selbst bei einem "sauren" Regen mit einem pH von 4 dessen Beitrag zur Sickerwasserzusammensetzung und zum -pH nur von untergeordneter Rolle sein kann, da ein niedriger pH auch ohne den Regen im Boden vorliegt.

Die biologischen Prozesse, die an die gelöste organische Substanz gebunden sind, bestimmen in den folgenden Bodenschichten zunächst weiterhin die Änderung der Sickerwasserkonzentrationen mit, hinzu kommt allerdings der Einfluß des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks in der Grundluft. Mit zunehmender Tiefe wird wegen des kleineren Diffusionsgradienten die  $\text{CO}_2$ -Abdiffusion geringer und auch durch die längere Verweildauer des Sickerwassers im Boden bei in der Regel ansteigenden  $\text{CO}_2$ -Partialdrucken lösen sich ständig größere  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen. Parallel dazu nimmt der DOC ab, da zum einen die orga-

nischen Substanzen an der Bodenmatrix absorbiert werden und zum anderen ein Abbau stattfindet.

Mit den Versuchen konnte nicht genau ermittelt werden, in welcher Tiefe der bei dem Sickerwasserablauf in 1,5 m Tiefe und dem Grundwasser ermittelte "Rest-DOC" von 1 mg C/l erreicht wird. Es wird vermutet, daß dies ab etwa 1 m der Fall sein dürfte, da dort nur noch kleinere Mengen an organischer Substanz im Boden gefunden wurden. Der erwähnte Lysimeterablauf zeigt als auffälligstes Ergebnis neben dem geringen DOC und dem erhöhten pH die bei der Anionenzusammensetzung nun dominierende Hydrogencarbonatkonzentration. Die Sickerwasserzusammensetzung in dieser Tiefe ähnelt damit schon in weiten Bereichen derjenigen des Grundwassers. Dies ist auch verständlich, da im Verlauf der folgenden Bodenpassage praktisch nur noch soviel Erdalkalien gelöst werden können, wie aufgrund des jeweils vorliegenden  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes bis zum Erreichen des Gleichgewichtes in Bezug auf Calcit möglich ist. Da die Lösung der Alkaliionen nicht durch ein Überschreiten eines Löslichkeitsproduktes begrenzt ist, wird ihre Endkonzentration erst beim Übertritt ins Grundwasser erreicht. Ihr Beitrag an der kationischen Grundwasserzusammensetzung liegt im allgemeinen unter 10%, auf alle Fälle jedoch immer unter dem der Erdalkalikonzentrationen. Als bestimmender Faktor für die endgültige Grundwasserzusammensetzung ist folglich in Tiefen ab 1 m die  $\text{CO}_2$ -Konzentration der Grundluft über dem Grundwasserspiegel anzusehen. Deswegen konnte in Kapitel 3 auch mit einem mittleren gemessenen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck die Härte des Grundwassers annähernd berechnet werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß, um die Entstehung der Grundwasserzusammensetzung unter dem untersuchten Sand/Kiesboden verstehen zu können, eine Aufteilung der im Boden ablaufenden Reaktionen in 4 verschiedene Zonen sinnvoll erscheint:

- Reaktionen im Oberboden (bis 0,2-0,4 m)
- Elimination des DOC und Aluminiums (bis etwa 1-1,5 m)
- Reaktionen unter Einfluß des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks (bis zum Grundwasser)
- Reaktionen im Aquifer

In der ersten Zone wird die Zusammensetzung des in den Boden einsickernden Regenwassers durch die dort ablaufenden biologischen Umsetzungen stark verändert. Im Hinblick auf die spätere Grundwasserzusammensetzung wird hierbei schon ein Großteil der Härte gebildet, während die Anionenzusammensetzung noch sehr von der des Grundwassers abweicht. In der darauffolgenden Zone wird das oben freigesetzte Aluminium und der DOC wieder eliminiert. Der organisch gebundene Kohlenstoff wird entweder an den Bodenmineralien adsorbiert oder abgebaut, Aluminium wird gleichfalls adsorbiert oder als Hydroxid ausgefällt. Die Reaktionen in dieser Zone bewirken eine weitere Zunahme praktisch aller ionischen Sickerwasserkonstituenten, am deutlichsten drückt sich dies aber in der Hydrogencarbonatkonzentration aus, die rasch ansteigt. Während der weiteren Passage durch die ungesättigte Zone wird die Mineralienauflösung nur noch vom  $\text{CO}_2$ -Partialdruck des Bodengases maßgeblich beeinflusst. In Tiefen ab etwa 2 m bis zum Grundwasserspiegel liegen die höchsten im Bodengas gemessenen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen vor, die zeitlich und örtlich deutlich weniger variieren als im Oberboden. Es kann davon ausgegangen werden, daß das Sickerwasser bei den herrschenden  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken annähernd im Gleichgewicht in Bezug auf Calcit ist. Der letztendlich begrenzende Faktor für die Höhe der Härte im Sickerwasser ist somit durch den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck des Bodengases über dem Grundwasser gegeben, da die Ca- und Mg-Konzentrationen nicht höher sein können, als den Konzentrationen im Gleichgewicht in Bezug auf Calcit bei dem jeweiligen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck entspricht.

Im Aquifer selbst kann bei zum Teil geänderten Bedingungen gegenüber der ungesättigten Zone (z.B. anaerobe Bereiche) Denitrifikation stattfinden oder bedingt durch Umsetzungen der Mineralien Änderungen des pH-Wertes und damit auch der Konzentration der freien Kohlensäure.

Die abschnittsweise Entstehung der Grundwasserzusammensetzung nach dieser Vorstellung dürfte für die meisten Böden gelten, allerdings sind die jeweiligen Schichtdicken vom Bodentyp abhängig. Diese Zoneneinteilung ist in dieser Arbeit für den untersuchten Sand/Kiesboden-Typ abgeleitet. Es bedarf weiterer Untersuchungen, ob sie auch für andere Bodentypen gilt. Eine Gültigkeit ist aber nicht unwahrscheinlich, da die Zonen durch die darin ablaufenden Hauptreaktionen definiert

sind und diese in sehr vielen Fällen in gleicher Art auftreten. Eine wesentliche Variante wäre eine "Reduktionszone", d.h. eine Zone mit anaeroben Verhältnissen.

- allgemeine Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse sind mit den gewählten Versuchsbedingungen und den schon erwähnten Fehlern nicht unbesehen auf natürliche Böden übertragbar, allerdings zeigten Messungen von Schulz/41/, daß die Ergebnisse von Laborlysimetern nicht grundsätzlich von denen im Freiland abweichen müssen. Die Störung durch die Bodenentnahme erzeugt eventuell günstigere Bedingungen für die mikrobielle Tätigkeit, was dazu führen kann, daß das gesamte mineralische Bodensystem, welches in seiner Zusammensetzung sicherlich dem natürlichen entspricht, von diesen Auswirkungen nicht unbeeinflusst bleibt. Auf der anderen Seite war es durch das Laborlysimeter wesentlich einfacher, die Auswirkungen zu beobachten, da vor allem die klimatischen Bedingungen diese Aufgabe erschwert hätten. Die im Versuch gegebenen Bedingungen ohne eine pflanzliche Aktivität und mit ständiger Beregnung und Sickerwasserabgabe, entsprechen am ehesten Zuständen, wie sie unter Ackerböden im Winterhalbjahr anzutreffen sind.

Es wird die Gefährdung des Grundwassers sichtbar, wenn eine N-Mobilisierung mit dem Zeitraum der Grundwasserneubildung zusammenfällt. Wie die Versuche gezeigt haben, gilt dies in gleichem Maße auch für Waldböden. Ausgehend von den relativ nitratarmen Grundwässern unter Waldböden, muß demnach geschlossen werden, daß in größeren Tiefen der ungesättigten oder der gesättigten Zone Denitrifikationsvorgänge ablaufen.

Der Anstieg der Nitratkonzentrationen in Grundwässern in neuerer Zeit dürfte nach den vorliegenden Ergebnissen auch durch erhöhten Eintrag von Biomasse im Boden zustandekommen. Wie aber an den ungedüngten Böden sichtbar wurde, wird ein höherer Gehalt organischer Stoffe im Boden infolge einer verstärkten Bildung von Salpetersäure und  $\text{CO}_2$  in gleicher Weise eine Zunahme der Härte nach sich ziehen, wobei vor allem der Anstieg der Nichtkarbonathärte als für die Wasseraufbereitung problematisch anzusehen ist, da dieser Härteanteil nicht so einfach aus dem Trinkwasser zu entfernen ist, wie die Karbonathärte.

## ANHANG A. ANALYTIK

### A.1 GASANALYTIK

#### IR-photometrische CO<sub>2</sub>-Bestimmung

Die Messungen erfolgten an einem Prozeß-Photometer, Typ SPECTRAN 677 IR, mit einer 50 cm Gas-Durchflußküvette. Das Kohlendioxid wurde nach der Zugabe von Salzsäure mit reinem Stickstoff als Trägergas ausgetrieben, durch die Küvette transportiert und die erhaltenen Peakflächen integriert. Ge-eicht wurde mit carbonathaltigen Lösungen bekannter Zusam-mensetzung. Der Fehler bei dieser Messung kann bis zu 5 % betragen.

#### gaschromatographische Bodengasanalyse

Zur Eichung des Gaschromatographen HP 5890A wurde ein Gasge-misch folgender Zusammensetzung verwendet : 68,5 Vol% N<sub>2</sub>, 20,9 Vol% O<sub>2</sub>, 9,6 Vol% CO<sub>2</sub> und 1 Vol% Ar. Unterschiedliche Partialdrücke der einzelnen Gaskomponenten, vor allem des Kohlendioxids, wurden durch Variation des Ge-samtdruckes erhalten. Werden die erhaltenen integrierten Flächenwerte gegenüber den eingestellten Partialdrücken auf-getragen, so kann für jede Gaskomponente eine Eichgerade be-rechnet werden, die alle 3 Monate überprüft werden muß. Ein Beispiel eines Chromatogramms zeigt Abbildung A1:

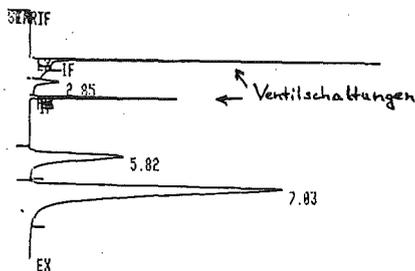


Abbildung A1:  
Beispiel eines  
Chromatogramms  
von Luft

RUN # 56                    JAN/18/85 16:06:49  
WORKFILE ID: C  
WORKFILE NAME:

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
	2.85	22164	I BP	0.101	0.045
	5.82	1.0249E+07	PB	0.314	20.890
	7.83	3.8789E+07	PB	0.438	79.065

Als erste Gaskomponente erscheint  $\text{CO}_2$ , danach folgen das Sauerstoff-Argongemisch und zuletzt erreicht Stickstoff den Detektor.

## A.2 ANALYTIK DER WASSERINHALTSSTOFFE

### pH-Messung

Gerät : KNICK Digital-pH-Meter, Typ 647  
2-Punkt-Eichung der Ingold-Einstabmesskette (Typ 405) mit Standardpuffer pH 4,66 und pH 6,88 (25°C)

### Messung der Säuren- und Basenkapazität

Diese Bestimmung wurde in einer 250 ml Kautexflasche durchgeführt, die mit einem durchbohrten Gummistopfen versehen war, um einen Austausch des Kohlendioxids mit der umgebenden Luft auszuschließen. Eine Bohrung des Gummistopfens war für die Glaselektrode, durch eine weitere wurde die 0,1 m NaOH bzw. 0,1 m HCl zugegeben, während die dritte Öffnung für den Druckausgleich gedacht war. Zunächst wurde die Basenkapazität bis pH 8,2, daran anschließend die Säurekapazität bis pH 4,3 bestimmt.

### Bestimmung von Ca und Mg

Die Ca- und Mg-Konzentrationen wurden durch komplexometrische Titration bestimmt. Dazu wurden 5 ml Probe mit 10 ml einer Pufferlösung versetzt und die Potentialänderung während der Titration mit alkalischer 0,01 molarer Titriplex-III-Lösung über eine Ca-Selektrode gegen eine Kalomel-Bezugselektrode mit dem pH-Meter PHM84 (alle Geräte von RADIOMETER) gemessen/50/. Die Titration und die Auswertung der Titrationskurven wurden von dem Personalcomputer HP85B gesteuert und unterstützt. Die erhaltenen Titrationskurven besitzen zwei Wendepunkte, wobei im Bereich des zweiten die Kurven zum

Teil flacher verlaufen und es so zu Ungenauigkeiten bei der Mg-Bestimmung kommen kann.

0,01 molare Titriplex-III-Lösung : 100 ml 0,1 m Titriplex-III-Lösung und 400 ml 1 m NaOH werden mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt.

Pufferlösung : 9,70 g Tris(hydroxymethyl)aminoethan und 4,00 g Acetylaceton wurden mit destilliertem Wasser zu 2 l ergänzt. Alle verwendeten Chemikalien waren von MERCK.

### **Ionenchromatographische Bestimmung der Anionen**

Gerät : DIONEX 2000i

Mit dieser Methode konnten Chlorid, Nitrat und Sulfat simultan in einer Probe bestimmt werden. Die Probe wird dabei automatisch aufgegeben und nach Passieren der Ionenaustauschersäule, die bewirkt, daß die Ionen zu unterschiedlichen Zeiten am Detektor ankommen, durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt. Das Gerät wird mit Lösungen bekannter Konzentrationen geeicht. Trotzdem konnten vor allem bei Messungen im Bereich zwischen 0,1 und 0,5 mmol/l Abweichungen bis zu 10% nicht ausgeschlossen werden. Dies machte sich hauptsächlich bei den Chlorid-Bestimmungen bemerkbar.

### **Spektralphotometrische Bestimmungen**

Gerät : PHILIPS Pye Unicam PU 8800

Auf diesem Wege wurden die Konzentrationen der Stickstoffverbindungen  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$ , sowie die von Al bestimmt. Die Ammonium-, Nitrit- und Aluminiummessungen erfolgten nach den Richtlinien der Deutschen Einheitsverfahren /51/ ( $\text{NH}_4$ : DEV E5,  $\text{NO}_2$ : DEV D10, Al: DEV E9), die Nitratbestimmung wurde nach den American Standard Methods durchgeführt. Dabei wird die Extinktion der Probe, die filtriert und klar sein muß, im UV-Bereich bei 275 und 220 nm gemessen. Um Störungen der Kohlensäurespezies zu vermeiden wird 1 ml 1 m HCl zu 50 ml Probe zugegeben. Die Auswertung erfolgt dermaßen, daß zweimal das Ergebnis bei 275 nm von demjenigen bei 220 nm subtrahiert werden muß. Die hiermit erhaltenen Konzentrationen unterschieden sich kaum von denen der ionenchromatographischen

Bestimmung, sofern beachtet wurde, daß die Konzentrationen in der Probe zwischen 0 und 0,2 mmol/l liegen (ansonsten entsprechende Verdünnungen ansetzen).

Die Konzentrationen der Alkalimetalle Na und K wurden durch AAS bestimmt.

### **DOC-Bestimmung**

Gerät : BECKMANN Total Carbon Analyzer Model 915B

Die Proben wurden auf pH 2 angesäuert und durch 10minütiges Begasen mit Stickstoff von Kohlendioxid befreit. 150 µl der Lösung wurden anschließend in das Verbrennungsrohr eingespritzt, wo der organische Kohlenstoff katalytisch zu CO<sub>2</sub> verbrannt wird, dessen Konzentration im IR-Analysator gemessen wird. Die Eichung erfolgte mittels Oxalsäurelösungen bekannter Konzentrationen zwischen 1 und 50 mg C/l.

## **A.3 BODENUNTERSUCHUNGEN**

### **Röntgenfluoreszenz**

Die Elementaranalysen wurden vom Institut für Mineralogie an der Universität Karlsruhe durchgeführt mit einem Röntgenanalysator der Fa. Philips Typ PW 1400/ PW 1712/10

### **Bestimmung von pH und den Hauptbestandteilen im wässrigen Bodenextrakt**

Jeweils 100 g Boden (Kornfraktionen < 2mm) wurden in Kautexflaschen eingewogen und mit 250 g dest. Wasser aufgefüllt. Diese Mischung wurde 24 h geschüttelt, danach die Lösung membranfiltriert und der pH, sowie die Hauptbestandteile des Wassers bestimmt. Bei der Bestimmung der Menge des austauschbaren Ammoniums wurde nach dem gleichen Verfahren vorgegangen, nur wurde statt des destillierten Wassers 1 m KCl-Lösung verwendet.

### Bestimmung des organischen N (durch Kjeldahl-Aufschluß)

5 - 20 g Boden, abhängig vom Gehalt an organischer Substanz, werden in einen Kjeldahl-Kolben gebracht. Nach Zugabe von 30 ml konzentrierter Schwefelsäure sowie einer Spatelspitze Se-Reaktionsgemisch (nach Wieninger) wird die Lösung auf dem Kocher erhitzt. Die anfangs dunkle Lösung entfärbt sich mit zunehmender Dauer; die auftretenden  $\text{SO}_3$ -Dämpfe werden mit einer angeschlossenen Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Die am Ende erhaltene klare Lösung wird in einen Destillationskolben überführt und einige Tropfen Phenolphthalein zugegeben. Es wird solange 30%ige NaOH-Lösung zugetropft, bis der Indikatorumschlag die Alkalität der Lösung anzeigt. Das entstehende  $\text{NH}_3$ -Gas wird mit dem Wasserdampf in ein Auffanggefäß destilliert, in welchem 50 ml Borsäurelösung vorliegen. Das Kühlende ist zu einer Spitze ausgezogen, die in diese Lösung eintaucht, um ein Entweichen des gasförmigen Ammoniaks zu vermeiden. Die Bestimmung des Ammoniaks erfolgt entweder durch Titration mit 0,025 m HCl (Indikator: Tashiro), oder direkt mit Nessler's Reagenz bei 425 nm photometrisch. Es wurde von jeder homogenisierten Bodenschicht eine Dreifach-Bestimmung durchgeführt.

### Bestimmung des fixierten Ammoniums

Dieses Verfahren wurde von Silva und Bremner /52/ entwickelt und gilt als das effektivste bei Berücksichtigung aller Fehlerquellen, die bei dieser Bestimmung auftreten können. Die genaue Versuchsbeschreibung ist dem Artikel zu entnehmen, an dieser Stelle sei kurz das Prinzip erläutert.

Die Bodenprobe wird mit einer alkalischen KObBr-Lösung behandelt, um das austauschbare Ammonium und die organischen Stickstoffverbindungen zu entfernen. Der Rückstand wird mit 0,5 m KCl gewaschen und anschließend 24 h mit einer 5m HF/1m HCl-Lösung geschüttelt. Das dadurch freigesetzte Ammonium wird wie bei der Kjeldahl-Bestimmung nach Zugabe von KOH mit Wasserdampf als  $\text{NH}_3$  destilliert und wie dort beschrieben bestimmt. Auch hier wurde von jeder Bodenschicht eine Dreifachbestimmung gemacht.

ANHANG B. TABELLENANHANG

Tabelle A1 : CO<sub>2</sub>-Bodengaskonzentrationen, die mit der stationären Bodengassonde gemessen wurden (KfK-Boden)  
(Angaben in Vol%)

Probenahme- Datum	Bodentiefe in m							
	0,56	1,01	1,46	1,91	2,36	2,81	3,31	4,31
9.07.84	1,95	4,75	5,50	2,70	4,61	5,93	3,95	-
7.08.84	1,33	2,84	3,25	7,13	6,58	7,30	6,43	7,26
30.08.84	0,58	4,24	6,28	7,90	8,32	8,65	8,71	8,71
20.11.84	1,40	1,80	2,51	3,50	4,43	4,44	4,62	-
10.01.85	0,12	0,45	1,32	1,14	2,16	2,50	2,43	2,95
29.01.85	0,11	0,22	0,59	0,65	0,86	1,07	1,05	1,25
4.02.85	1,40	1,52	1,65	1,91	1,94	2,21	2,23	1,90
20.02.85	0,71	1,92	2,11	2,63	2,83	2,95	2,97	3,01
25.03.85	1,47	1,90	2,63	3,40	4,34	4,30	4,49	4,55
1.04.85	1,00	1,58	2,30	3,72	4,24	4,32	4,29	4,48
17.04.85	1,52	3,35	4,29	4,35	4,63	4,62	4,72	4,65
2.05.85	0,91	1,53	2,09	2,89	3,86	4,48	4,81	5,03
30.06.85	0,82	1,64	2,21	2,76	3,59	4,08	4,54	4,88
2.08.85	0,50	1,41	2,58	3,36	3,89	4,19	4,40	5,02
27.08.85	0,59	2,00	3,50	3,95	4,37	4,75	4,82	5,36
17.10.85	2,26	5,18	6,77	6,75	7,00	7,17	7,21	7,18
28.10.85	1,58	4,79	6,36	6,54	7,04	7,10	7,16	7,22
8.11.85	1,97	4,53	5,72	5,95	6,00	6,04	6,15	6,57
26.11.85	1,81	4,10	4,40	4,69	4,97	5,63	6,09	6,51
5.02.86	1,05	1,55	2,43	2,66	3,05	3,58	3,80	4,16
18.03.86	0,60	1,38	2,17	2,31	2,48	2,72	2,69	3,00
27.03.86	0,41	0,92	1,03	1,10	1,43	1,35	1,65	2,15
21.04.86	1,47	2,30	2,61	2,66	2,92	2,96	3,32	3,43
13.05.86	0,79	1,62	2,68	2,62	2,95	3,12	3,14	3,50

Tabelle A2 : Vergleich zwischen tagsüber und nachts gemessenen CO<sub>2</sub>-Bodengaskonzentrationen (Vol%)  
(stationäre Bodengassonde am 30.08.84)

Bodentiefe in m	Tag	Nacht	Differenz in % (Tag-Nacht)
0,56	0,58	0,75	29,3
1,01	4,24	4,82	13,7
1,46	6,28	7,04	12,1
1,91	7,90	8,17	3,4
2,36	8,32	8,60	3,4
2,81	8,65	8,71	0,7
3,31	8,71	8,77	0,7
4,31	8,71	8,68	-0,3

Tabelle A3 : Zusammensetzung des wäßrigen Bodenextraktes  
(Lysimeterboden vor Versuchsbeginn, Angaben in mg/kg Boden)

Bodenschicht	Ca	Mg	Na	Al	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	pH(H <sub>2</sub> O)
0-10	34,9	8,0	7,8	0,8	136,4	36,0	4,25
10-20	10,8	2,5	7,1	0,6	50,0	22,7	4,38
20-35	9,4	3,3	5,5	0,6	37,6	19,5	4,44
35-50	5,4	1,7	3,5	-	27,5	13,0	4,62
50-70	1,4	0,3	3,0	-	8,4	9,7	4,67
70-85	0,6	-	3,0	-	4,0	3,4	4,90
85-100	2,8	0,7	3,0	-	10,6	6,2	5,30
100-120	4,0	0,8	3,0	-	19,0	2,9	5,40
120-150	6,4	1,6	2,5	-	20,8	6,7	5,85

Anmerkung: K und Cl sind hier nicht aufgeführt, da bei der pH-Messung zwischen 1 und 1,5 mmol/l in den Bodenextrakt gelangt sind. Ihr Verhältnis ist in etwa 1:1.

Tabelle A4: Chemische Zusammensetzung des Lysimeterbodens, berechnet aus den Röntgenspektren (Programm MINCAL, Inst. f. Mineralogie)

Oxide Gew.%	Bodenschichten in cm							
	10-20	20-35	35-50	50-70	70-85	85-100	100-120	120-150
SiO <sub>2</sub>	88,40	87,20	87,50	84,70	87,40	84,80	86,05	88,30
TiO <sub>2</sub>	0,19	0,20	0,19	0,20	0,22	0,25	0,17	0,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,30	5,70	5,70	6,60	5,90	7,25	6,85	5,40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,10	1,10	1,10	1,30	1,50	2,30	1,90	1,00
MnO	0,02	0,04	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03
MgO	0,01	0,40	0,20	0,20	0,10	0,10	0,10	0,10
CaO	0,50	0,60	0,50	0,60	0,60	0,70	0,70	0,70
Na <sub>2</sub> O	0,20	0,30	0,40	0,90	0,50	0,40	0,20	0,40
K <sub>2</sub> O	1,88	1,99	2,40	3,09	2,08	2,17	2,94	2,31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	--	0,04	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01

Datum	Ca	Mg	Na+K	tCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Cl	Lb <sup>+</sup> 1)	Lb <sup>-</sup> 1)	pH	Temp. °C	SI(CO <sub>2</sub> )	SI(CaCO <sub>3</sub> )
	alle in mmol/l												
19.08.85	3,33	0,32	0,30	2,08	2,43	0,37	0,20	0,00	0,04	7,41	22	1,16	0,04
7.10.85	3,37	0,40	0,34	1,83	2,47	0,73	0,10	0,00	0,37	7,33	20,3	1,14	-0,15
14.10.85	3,60	0,42	0,34	1,93	2,58	0,92	0,08	0,00	0,35	7,38	19,1	1,14	-0,14
16.10.85	2,75	0,32	0,34	1,87	1,70	0,97	0,08	0,00	0,25	7,43	19,6	1,05	-0,10
21.10.85	3,29	0,42	0,34	1,98	2,30	1,01	0,10	0,00	0,07	7,45	19,1	1,07	0,00
28.10.85	3,44	0,43	0,34	1,80	2,50	1,14	0,10	0,00	0,03	7,39	18,8	1,08	-0,09
30.10.85	2,85	0,38	0,34	1,75	1,82	1,18	0,10	0,00	0,25	7,43	18,8	1,00	-0,14
4.11.85	3,44	0,39	0,34	1,85	2,00	1,23	0,10	0,00	0,91	7,50	18,5	0,96	0,02
7.11.85	3,23	0,43	0,30	1,78	2,30	1,35	0,10	0,11	0,00	7,48	18,5	0,97	-0,06
11.11.85	3,56	0,44	0,30	1,73	2,56	1,39	0,10	0,00	0,13	7,43	18,9	0,98	-0,10
13.11.85	3,44	0,39	0,30	1,67	2,38	1,23	0,10	0,00	0,31	7,40	18,8	1,01	-0,14
18.11.85	4,08	0,50	0,30	1,72	3,28	1,44	0,10	0,27	0,00	7,41	17,9	1,01	-0,09
25.11.85	4,43	0,53	0,30	1,78	3,50	1,53	0,10	0,16	0,00	7,39	17,6	1,06	-0,05
27.11.85	3,33	0,44	0,30	1,70	2,26	1,74	0,10	0,11	0,00	7,43	17,6	0,98	-0,12
10.12.85	4,31	0,51	0,37	1,89	3,08	1,79	0,28	0,00	0,03	7,37	19,0	1,08	-0,05
18.12.85	3,05	0,43	0,36	1,72	1,74	2,10	0,32	0,18	0,00	7,39	17,7	1,03	-0,18
7.01.86	4,06	0,70	0,38	1,66	2,84	2,48	0,35	0,05	0,00	7,40	20,0	1,00	-0,08
22.01.86	4,83	0,81	0,39	1,73	3,51	2,60	0,26	0,00	0,19	7,35	20,0	1,06	-0,06
3.02.86	5,11	0,67	0,38	1,53	3,94	2,74	0,31	0,42	0,00	7,40	21,0	0,97	-0,04
17.02.86	4,42	0,56	0,38	1,45	2,83	2,93	0,31	0,00	0,08	7,49	19,0	0,85	-0,02
28.02.86	3,71	0,63	0,37	1,41	2,14	3,15	0,33	0,04	0,00	7,51	17,5	0,82	-0,09
12.03.86	3,63	0,68	0,38	1,42	1,93	3,29	0,31	0,00	0,21	7,47	20,0	0,87	-0,09
17.03.86	3,51	0,72	0,36	1,40	1,90	3,39	0,36	0,05	0,00	7,47	19,0	0,86	-0,12
19.03.86	3,07	0,83	0,39	1,28	1,45	3,44	0,37	0,00	0,27	7,48	18,0	0,81	-0,21

Tabelle A5 :  
Vollständige Sicker-  
wasseranalysen des  
Lysimeters

1) : Lb<sup>+</sup> bzw. Lb<sup>-</sup>  
sind die bedingt durch  
Analysenfehler aufgetre-  
tenen Defizite an Kat-  
und Anionen (laut Rechnung)

Datum	Ca	Mg	Na+K	tCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Cl	Lb <sup>+</sup>	Lb <sup>-</sup>	pH	Temp. °C	SI(CO <sub>2</sub> )	SI(CaCO <sub>3</sub> )
	alle in mmol/l												
21.03.86	3,02	0,73	0,40	1,26	1,38	3,49	0,38	0,00	0,09	7,49	18,0	0,79	-0,21
24.03.86	3,30	0,82	0,41	1,32	1,63	3,56	0,32	0,00	0,26	7,50	17,5	0,80	-0,16
29.03.86	3,66	0,63	0,41	1,22	1,59	3,72	0,32	0,00	0,62	7,49	18,0	0,78	-0,15
4.04.86	3,25	0,59	0,42	1,25	1,49	3,85	0,40	0,30	0,00	7,49	18,0	0,79	-0,19
14.04.86	3,99	0,78	0,43	1,38	2,41	4,10	0,38	0,61	0,00	7,43	18,5	0,88	-0,15
21.04.86	4,08	0,80	0,43	1,38	1,97	4,10	0,49	0,00	0,37	7,43	18,0	0,88	-0,14
28.04.86	3,91	0,79	0,41	1,37	2,03	4,45	0,35	0,34	0,00	7,48	18,5	0,83	-0,10
9.05.86	3,71	0,82	0,43	1,40	1,58	4,75	0,35	0,08	0,00	7,42	20,0	0,91	-0,14
15.05.86	3,69	0,85	0,43	1,37	1,58	5,11	0,35	0,39	0,00	7,45	20,0	0,87	-0,12
26.05.86	3,80	0,92	0,48	1,40	1,95	5,40	0,35	1,03	0,00	7,41	21,0	0,92	-0,14
12.06.86	4,16	0,91	0,47	1,59	1,50	6,15	0,46	0,40	0,00	7,35	22,0	1,02	-0,11
23.06.86	4,46	0,85	0,49	1,38	1,80	5,95	0,55	0,26	0,00	7,35	22,0	0,98	-0,13
8.07.86	4,15	0,91	0,53	1,46	1,75	6,10	0,49	0,77	0,00	7,28	22,5	1,07	-0,20
19.08.86	4,09	1,04	0,52	1,46	1,41	6,43	0,44	0,29	0,00	7,44	24,0	0,93	-0,01
22.08.86	3,89	1,06	0,52	1,43	1,37	6,08	0,46	0,19	0,00	7,49	24,0	0,87	0,01
5.09.86	3,82	0,98	0,48	1,37	1,39	6,41	0,51	0,88	0,00	7,41	20,7	0,91	-0,15
10.09.86	3,82	1,01	0,48	1,34	1,30	6,41	0,41	0,52	0,00	7,51	21,5	0,80	-0,04
25.09.86	3,72	1,05	0,51	1,35	1,03	6,15	0,19	0,00	0,41	7,52	21,5	0,80	-0,03
2.10.86	3,96	0,82	0,47	1,45	1,16	6,15	0,20	0,00	0,01	7,50	21,0	0,85	0,01
9.10.86	3,26	0,97	0,52	1,21	0,86	5,82	0,39	0,04	0,00	7,47	21,5	0,80	-0,18
7.11.86	4,23	0,90	0,48	1,45	1,56	5,60	0,25	0,00	0,42	7,50	19,5	0,84	-0,01
27.11.86	3,62	0,93	0,47	1,47	1,27	5,15	0,25	0,00	0,21	7,51	19,5	0,86	-0,02
5.12.86	3,35	0,88	0,46	1,47	1,20	4,84	0,30	0,00	0,02	7,54	19,0	0,81	-0,04
15.12.86	2,84	0,90	0,45	1,30	0,80	4,60	0,48	0,00	0,03	7,61	18,0	0,69	-0,09
29.01.87	3,14	0,82	0,46	1,35	1,33	4,08	0,22	0,00	0,12	7,63	18,0	0,69	-0,02

Tabelle A5 (Forts.):  
Vollständige Sicker-  
wasseranalysen des  
Lysimeters

Tabelle A6 : Kationen- und Anionensummen einzelner Grundwasseranalysen (verschiedene Pegel innerhalb des KfK, siehe Darstellung in Abb.21)

Datum Pegel-Nr. *	Konzentrationen in meq./l (meq.%)							pH <sup>‡</sup>
	Ca	Mg	Na+K	tCO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	
30.07.84	5,70	0,92	0,73	5,47	0,20	1,38	0,53	7,42 <sup>15</sup>
E1/2	77,6	12,5	9,9	72,2	2,6	18,2	7,0	
	k <sub>S</sub> = 5,00 mmol/l			k <sub>B</sub> = 0,51 mmol/l				
	SI(CaCO <sub>3</sub> ) = 0,21			SI(CO <sub>2</sub> ) = 1,50				
6.03.85	5,88	0,94	0,82	5,79	0,20	1,34	0,67	7,43 <sup>13</sup>
E1/1	77,0	12,3	10,7	72,4	2,5	16,7	8,4	
	k <sub>S</sub> = 5,30 mmol/l			k <sub>B</sub> = 0,52 mmol/l				
	SI(CaCO <sub>3</sub> ) = 0,24			SI(CO <sub>2</sub> ) = 1,49				
3.05.85	5,68	0,92	0,68	5,59	0,19	1,46	0,60	7,39 <sup>14</sup>
E1/1	78,0	12,6	9,4	71,3	2,4	18,6	7,7	
	k <sub>S</sub> = 5,10 mmol/l			k <sub>B</sub> = 0,52 mmol/l				
	SI(CaCO <sub>3</sub> ) = 0,21			SI(CO <sub>2</sub> ) = 1,50				
20.08.85	5,98	0,96	0,71	5,76	0,23	1,58	0,68	7,40 <sup>14</sup>
E1/1	78,2	12,5	9,3	69,8	2,8	19,2	8,2	
	k <sub>S</sub> = 5,28 mmol/l			k <sub>B</sub> = 0,52 mmol/l				
	SI(CaCO <sub>3</sub> ) = 0,26			SI(CO <sub>2</sub> ) = 1,51				
16.10.85	5,48	0,92	0,71	5,70	0,20	1,36	0,42	7,41 <sup>14</sup>
E1/2	77,1	12,9	10,0	74,2	2,6	17,7	5,5	
	k <sub>S</sub> = 5,25 mmol/l			k <sub>B</sub> = 0,48 mmol/l				
	SI(CaCO <sub>3</sub> ) = 0,25			SI(CO <sub>2</sub> ) = 1,47				
16.10.85	6,10	0,92	0,71	5,83	0,32	1,32	0,56	7,44 <sup>15</sup>
F2/1	78,9	11,9	9,2	72,6	4,0	16,4	7,0	
	k <sub>S</sub> = 5,36 mmol/l			k <sub>B</sub> = 0,51 mmol/l				
	SI(CaCO <sub>3</sub> ) = 0,31			SI(CO <sub>2</sub> ) = 1,53				
16.10.85	4,84	0,90	0,82	5,25	0,15	1,24	0,60	7,40 <sup>15</sup>
I7/1	73,8	13,7	12,5	72,5	2,1	17,1	8,3	
	k <sub>S</sub> = 4,80 mmol/l			k <sub>B</sub> = 0,48 mmol/l				
	SI(CaCO <sub>3</sub> ) = 0,14			SI(CO <sub>2</sub> ) = 1,46				

\* laut KfK-Pegelplan

pH<sup>‡</sup> : gemessener pH bei einer Temperatur ‡ (in °C)  
meq.% von tCO<sub>3</sub> als HCO<sub>3</sub> berechnet

Tabelle A6 (Fortsetzung)

Datum Pegel-Nr. *	Konzentrationen in meq./l (meq.%)							pH <sup>§</sup>
	Ca	Mg	Na+K	tCO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	
5.02.86 E1/1	6,12 79,7	0,88 11,5	0,68 8,8	5,88 72,0	0,22 2,7	1,52 18,6	0,55 6,7	7,44 <sup>13</sup>
	k <sub>S</sub> = 5,40 mmol/l		k <sub>B</sub> = 0,51 mmol/l		SI(CaCO <sub>3</sub> ) = 0,28		SI(CO <sub>2</sub> ) = 1,48	
18.03.86 E1/1	6,20 77,6	1,10 13,8	0,69 8,6	5,93 71,4	0,24 2,9	1,58 19,0	0,56 6,7	7,43 <sup>13</sup>
	k <sub>S</sub> = 5,42 mmol/l		k <sub>B</sub> = 0,55 mmol/l		SI(CaCO <sub>3</sub> ) = 0,26		SI(CO <sub>2</sub> ) = 1,52	
27.03.86 E1/1	6,02 78,2	0,96 12,5	0,72 9,3	5,84 71,1	0,24 2,9	1,58 19,3	0,55 6,7	7,42 <sup>14</sup>
	k <sub>S</sub> = 5,36 mmol/l		k <sub>B</sub> = 0,52 mmol/l		SI(CaCO <sub>3</sub> ) = 0,26		SI(CO <sub>2</sub> ) = 1,50	

\* laut KfK-Pegelplan

Tabelle A7 : Tiefenprofil der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in Vol% im Lysimeterboden

Untersuchungs- datum	Bodentiefe in cm			
	20	50	80	120
16.04.86	0.47	0.50	0.50	0.49
29.04.86	0.52	0.55	0.55	0.53
26.05.86	0.41	0.46	0.52	0.54
29.08.86	0.46	0.47	0.50	0.51
29.10.86	0.44	0.42	0.41	0.43
27.04.87	0.32	0.35	0.36	0.41

Tabelle A8: Änderung der Menge an fixiertem Ammonium im Boden durch den Lysimeterversuchs (Angaben in mg NH<sub>4</sub>-N/kg Boden)

Bodenschicht in cm	Anfangszustand	Endzustand
0-10	80 ± 3	86 ± 2
10-20	72 ± 3	84 ± 4
20-35	69 ± 2	71 ± 2
35-50	71 ± 2	70 ± 3
50-70	71 ± 2	71 ± 2
70-85	74 ± 2	74 ± 2
85-100	78 ± 2	81 ± 3
100-120	79 ± 3	81 ± 3
120-150	77 ± 2	76 ± 2

Tabelle A9 : Änderung der Menge organisch gebundenen Stickstoffs im Lysimeterboden (Angaben in mg N/kg Boden)

Bodenschicht in cm	Anfangszustand	Endzustand
0-10	1668 ± 64	975 ± 34
10-20	111 ± 17	260 ± 13
20-35	90 ± 7	121 ± 7
35-50	38 ± 2	49 ± 4
50-70	24 ± 3	26 ± 3
70-85	11 ± 1	12 ± 2
85-100	10 ± 2	12 ± 1
100-120	n.n.	n.n.
120-150	n.n.	n.n.

Tabelle A10 - A14:

Sickerwasserzusammensetzungen bei den Versuchen mit den Kick-Brauckmann- Gefäßen  
(Angaben in mmol/l, Ausnahme bei NH<sub>4</sub> : µmol/l)

Tabelle A10 :  
Boden 1

Versuchs- bedingungen	Tage seit Versuchsbeginn	Ca	Mg	Na+K	Al	NH <sub>4</sub>	tCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Cl	pH	Temp. °C	DOC
Grasbewuchs RW1	56	1,52	0,34	0,64	--	--	--	1,02	3,20	0,31	--	--	--
	70	1,28	0,32	0,54	--	19,6	--	0,80	2,38	0,23	--	--	63,0
	85	1,19	0,23	0,47	0,29	25,4	--	0,96	2,15	0,20	3,95	21,5	55,0
	101	1,05	0,30	0,44	0,33	--	--	0,92	1,86	0,15	3,96	22	56,5
	122	1,05	0,27	0,40	0,35	27,8	--	0,92	1,83	0,12	3,89	22	49,8
	135	1,06	0,25	0,39	0,30	--	--	0,76	2,05	0,11	3,99	23	49,3
	148	1,17	0,22	0,38	0,32	17,9	--	0,62	2,53	0,19	3,94	22	45,8
	158	1,20	0,26	0,35	0,41	30,1	--	0,49	2,99	0,10	3,84	22	44,3
	175	1,23	0,31	0,32	0,36	34,0	--	0,49	3,22	0,08	3,87	21	30,0
	235	1,34	0,33	0,32	0,33	26,3	--	0,47	3,76	0,07	3,79	22	37,7
Grasbewuchs RW2	53	1,34	0,34	0,43	--	--	--	1,16	2,86	0,33	--	--	--
	70	1,07	0,16	0,52	--	22,8	--	1,14	1,91	0,23	--	--	64,0
	85	0,92	0,23	0,44	0,26	17,9	--	1,01	1,54	0,16	4,02	21	54,5
	101	0,84	0,23	0,40	0,27	35,4	--	0,96	1,52	0,13	4,05	22	58,5
	123	1,04	0,28	0,40	0,28	--	--	0,87	1,85	0,10	4,01	22	46,8
	140	0,89	0,30	0,37	0,31	25,3	--	0,71	1,92	0,10	3,98	23	49,0
	154	0,94	0,35	0,35	0,27	16,0	--	0,58	2,28	0,10	3,92	22	47,0
	165	0,96	0,20	0,32	0,30	27,4	--	0,50	2,49	0,10	3,92	22	46,0
	224	1,06	0,16	0,30	0,30	26,5	--	0,50	2,51	0,09	3,97	20	42,0
unbewachsen RW1	59	1,36	0,27	0,59	--	--	--	0,86	2,90	0,28	--	--	59,0
	85	1,26	0,27	0,55	0,19	29,3	--	1,04	1,85	0,27	--	--	56,0
	99	0,88	0,22	0,48	0,20	33,7	--	1,19	0,53	0,23	4,28	23	71,0
	116	0,79	0,21	0,48	0,19	21,2	--	1,18	0,37	0,24	4,21	23	81,0
	129	0,71	0,20	0,44	0,18	39,4	--	1,16	0,37	0,19	4,26	24	82,0
	144	0,79	0,13	0,43	0,21	24,0	--	0,95	0,88	0,15	4,30	22	78,4
	157	0,84	0,15	0,41	0,22	--	--	0,72	1,64	0,15	4,31	22	69,2
	183	1,00	0,30	0,47	0,21	22,8	--	0,60	2,27	0,13	4,32	21	55,5
unbewachsen RW2	59	1,16	0,31	0,52	--	--	--	0,75	2,90	0,28	--	--	57,0
	72	1,38	0,23	0,54	--	32,4	--	0,93	2,95	0,28	--	--	56,0
	87	1,37	0,22	0,55	0,28	21,3	--	1,05	2,28	0,25	4,20	21	46,5
	101	1,13	0,30	0,53	0,27	24,5	--	1,14	1,60	0,21	4,19	22	57,0
	122	1,14	0,22	0,51	0,29	19,7	--	1,07	1,70	0,18	4,12	23	60,2
	135	1,19	0,25	0,49	0,30	35,4	--	0,94	2,25	0,15	4,00	23	60,5
	148	1,49	0,40	0,50	0,30	36,5	--	0,77	3,34	0,14	3,91	22	57,6
	161	1,61	0,40	0,49	0,35	31,7	--	0,57	4,28	0,14	3,83	22	55,3
	212	1,69	0,44	0,49	0,40	18,6	--	0,56	4,76	0,12	3,82	21	39,0

Versuchs- bedingungen	Tage seit Versuchsbeginn	Ca	Mg	Na+K	Al	NH <sub>4</sub>	tCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Cl	pH	Temp. °C	DOC
Grasbewuchs RW1	53	1,34	0,35	0,38	--	--	--	0,19	3,45	0,14	--	--	23,0
	70	1,40	0,38	0,34	--	17,3	--	0,20	3,42	0,11	--	--	21,0
	86	1,27	0,23	0,29	--	15,6	--	0,24	3,01	0,09	4,52	21	21,0
	99	0,70	0,15	0,21	0,10	19,7	--	0,32	1,32	0,08	4,61	22	26,0
	122	0,46	0,06	0,20	0,10	29,4	--	0,33	0,58	0,08	4,59	23	34,9
	135	0,44	0,09	0,22	0,11	26,3	--	0,29	0,81	0,07	4,57	23	38,9
	148	0,58	0,09	0,24	0,12	24,6	--	0,23	1,27	0,07	4,55	22	28,6
	158	0,67	0,17	0,23	0,11	21,2	--	0,22	1,49	0,07	4,42	22	27,0
	175	0,68	0,17	0,22	0,09	--	--	0,23	1,53	0,06	4,35	20	23,0
	233	0,76	0,18	0,22	0,10	10,9	--	0,21	1,83	0,07	4,09	20	19,5
	246	1,12	0,25	0,23	0,11	18,6	--	0,22	2,68	0,07	4,14	19	16,8
	269	1,18	0,36	0,23	0,12	12,0	--	0,19	2,91	0,06	4,13	19,5	16,5
	316	1,21	0,33	0,22	0,11	8,3	--	0,20	3,04	0,06	4,02	20	12,9
Grasbewuchs RW2	63	1,42	0,35	0,38	--	--	--	0,21	3,53	0,14	--	--	22,0
	72	1,05	0,22	0,32	--	14,7	--	0,19	2,41	0,11	--	--	24,0
	93	0,50	0,16	0,25	--	18,6	--	0,34	0,74	0,10	4,87	22	34,5
	116	0,28	0,15	0,21	0,06	10,7	--	0,39	0,36	0,09	4,83	23	48,0
	133	0,35	0,10	0,25	0,08	14,6	--	0,32	0,61	0,08	4,73	23,5	42,0
	144	0,35	0,08	0,24	0,08	24,9	--	0,27	0,75	0,07	4,69	22	35,4
	157	0,43	0,13	0,24	0,10	18,5	--	0,23	1,07	0,07	4,57	22,5	31,2
	175	0,49	0,12	0,26	0,09	10,7	--	0,24	1,14	0,07	4,44	21	23,6
	224	0,36	0,16	0,22	0,08	14,4	--	0,24	0,93	0,08	4,14	20	23,8
	245	0,66	0,18	0,22	0,08	--	--	0,20	1,63	0,10	4,17	21	18,0
269	0,75	0,28	0,21	0,10	21,5	--	0,23	1,93	0,10	4,10	18,5	17,3	
unbewachsen RW1	58	1,18	0,36	0,37	--	--	--	0,21	3,15	0,17	--	--	22,0
	72	1,29	0,27	0,36	--	18,4	--	0,22	3,11	0,15	--	--	22,0
	87	0,76	0,17	0,30	--	14,5	--	0,32	1,50	0,15	4,99	21	35,0
	101	0,39	0,18	0,29	0,10	19,0	--	0,35	0,79	0,12	5,01	21,5	44,5
	116	0,41	0,14	0,30	0,11	16,7	--	0,31	0,82	0,10	4,96	23	46,0
	129	0,41	0,17	0,31	0,11	--	--	0,30	0,86	0,15	4,91	24	44,5
	144	0,61	0,19	0,31	0,12	12,5	--	0,26	1,58	0,10	4,88	22	39,0
	157	0,82	0,25	0,33	0,10	21,2	--	0,20	2,28	0,10	4,76	22	29,3
	185	0,96	0,37	0,35	0,09	--	--	0,23	2,74	0,11	4,56	21	25,3
	246	1,26	0,31	0,33	0,10	7,8	--	0,21	3,33	0,10	4,25	18	21,3
	281	1,24	0,39	0,31	0,11	12,5	--	0,20	3,29	0,10	4,15	18	18,3
	301	1,20	0,33	0,28	0,11	13,6	--	0,28	3,15	0,09	4,14	19	15,2
	316	1,17	0,29	0,27	0,10	17,8	--	0,23	2,96	0,07	4,14	18,5	14,4
	330	1,13	0,26	0,26	0,11	22,5	--	0,20	2,86	0,07	4,16	20	13,5
347	1,06	0,23	0,26	0,10	20,3	--	0,19	2,71	0,07	4,18	19,5	13,0	
unbewachsen RW2	51	1,12	0,37	0,32	--	--	--	0,21	3,45	0,18	--	--	22,7
	66	1,28	0,36	0,34	--	20,3	--	0,19	3,81	0,14	--	--	19,0
	79	1,34	0,32	0,33	--	22,5	--	0,20	3,70	0,13	4,30	21	18,0
	95	1,15	0,28	0,32	0,10	16,0	--	0,23	2,90	0,12	4,25	21	15,5
	113	1,08	0,34	0,35	0,11	--	--	0,23	2,68	0,11	4,22	22	19,0
	126	0,94	0,28	0,32	0,09	24,3	--	0,25	2,34	0,11	4,22	22,5	20,6
	140	0,98	0,30	0,32	0,11	20,5	--	0,23	2,57	0,11	4,22	23	21,0
	154	1,17	0,41	0,34	0,10	19,6	--	0,20	3,31	0,10	4,08	22	19,2
169	1,18	0,32	0,32	0,10	18,7	--	0,19	3,35	0,10	4,05	23	18,0	

Tabelle A11 :  
Boden 2

Versuchs- bedingungen	Tage seit Versuchsbeginn	Ca	Mg	Na+K	Al	NH <sub>4</sub>	tCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Cl	pH	Temp. °C	DOC
Grasbewuchs RW1	63	0,51	0,10	0,25	--	13,7	--	0,19	0,96	0,09	--		16,0
	74	0,63	0,25	0,25	--	--	--	0,20	1,44	0,13	--		15,0
	88	0,80	0,14	0,27	0,10	4,9	--	0,14	1,88	0,07	4,32	22	14,5
	101	0,99	0,18	0,26	0,12	4,0	--	0,13	2,28	0,06	4,35	22	12,5
	122	1,19	0,38	0,27	0,15	4,8	--	0,13	3,25	0,07	4,31	23	13,5
	135	1,45	0,39	0,32	0,14	2,7	--	0,14	3,89	0,09	4,34	23,5	13,5
	150	1,60	0,43	0,32	0,16	2,8	--	0,11	4,41	0,07	4,32	23	12,7
	161	1,39	0,35	0,28	0,18	2,4	--	0,13	3,88	0,09	4,24	22	13,3
	183	1,26	0,31	0,26	0,20	8,1	--	0,13	3,34	0,08	4,35	21	12,5
	233	1,49	0,38	0,27	0,20	--	--	0,12	4,05	0,07	4,36	19	11,0
	246	1,73	0,34	0,28	0,19	2,8	--	0,13	4,58	0,07	4,21	20	11,2
269	1,59	0,33	0,26	0,19	8,0	--	0,14	4,15	0,08	4,27	17	13,0	
Grasbewuchs RW2	67	1,51	0,31	0,51	--	39,3	--	0,26	3,92	0,15	--		27,0
	79	1,09	0,23	0,40	--	--	--	0,38	2,63	0,10	--		26,0
	94	0,92	0,25	0,37	0,12	19,6	--	0,40	2,07	0,08	4,38	21,5	24,5
	119	1,03	0,24	0,38	0,15	24,9	--	0,38	2,67	0,07	4,41	23	21,5
	135	1,33	0,31	0,40	0,14	16,6	--	0,38	3,62	0,08	4,25	23,5	20,7
	147	1,48	0,38	0,37	0,14	18,6	--	0,42	4,06	0,08	4,24	22	18,3
	157	1,52	0,41	0,37	0,15	15,6	--	0,28	4,10	0,09	4,15	22	19,2
	189	1,55	0,42	0,35	0,16	11,7	--	0,44	4,30	0,10	4,26	20	17,8
	235	1,72	0,43	0,36	0,15	--	--	0,42	4,64	0,09	4,14	21	18,3
	249	1,71	0,34	0,34	--	12,9	--	0,38	4,61	0,08	4,21	20	18,0
	+ DCD 274	1,56	0,38	0,30	0,17	--	--	0,42	4,15	0,09	4,21	18	17,5
	288	1,41	0,33	0,27	0,19	--	--	0,34	3,93	0,07	4,19	19	--
	301	1,29	0,24	0,26	0,18	4,7	--	0,36	3,59	0,07	4,23	18	--
	316	1,15	0,24	0,26	0,19	24,5	--	0,40	3,26	0,06	4,22	19	--
	330	0,88	0,17	0,26	0,20	15,7	--	0,36	2,50	0,06	4,26	19,5	--
	347	0,73	0,14	0,31	0,19	30,3	--	0,42	2,01	0,14	4,25	20,5	--
unbewachsen RW1	49	--	--	0,48	--	--	--	0,21	2,69	0,25	--		39,0
	65	1,06	0,37	0,56	--	61,6	--	0,19	3,10	0,24	--		28,0
	77	1,18	0,40	0,62	0,08	58,0	--	0,20	3,35	0,23	4,27	21	30,0
	91	1,34	0,28	0,53	0,09	44,6	--	0,20	3,40	0,19	4,26	22	20,3
	101	1,35	0,32	0,53	0,09	--	--	0,19	3,48	0,15	4,14	21,5	24,5
	122	1,17	0,30	0,48	0,10	17,2	--	0,19	3,15	0,11	4,23	23	26,0
	140	1,15	0,26	0,45	0,12	11,2	--	0,20	3,12	0,10	4,27	23	26,2
	150	1,26	0,30	0,45	0,11	17,1	--	0,18	3,53	0,10	4,30	23	20,5
	164	1,29	0,28	0,43	0,11	7,1	--	0,18	3,55	0,13	4,27	22	20,0
	235	1,40	0,35	0,46	0,12	--	--	0,20	3,75	0,11	4,18	19,5	20,1
unbewachsen RW2	38	0,76	0,18	--	--	8,1	--	--	--	--	--		20,0
	49	0,93	0,21	0,35	--	3,7	--	--	--	--	--		16,7
	65	1,23	0,24	0,42	--	2,5	--	0,24	3,33	0,17	4,19	21	15,0
	77	1,44	0,35	0,46	0,16	21,9	--	0,22	4,16	0,16	4,14	21	17,0
	91	1,67	0,34	0,46	0,14	5,4	--	0,22	4,50	0,15	4,20	22	16,0
	101	1,76	0,42	0,49	0,14	5,8	--	0,20	4,77	0,11	4,12	22	16,0
	122	1,43	0,36	0,42	0,15	6,6	--	0,22	4,07	0,09	4,11	23	16,5
	135	1,46	0,36	0,42	0,14	6,0	--	0,22	4,18	0,09	4,18	23,5	16,5
	147	1,50	0,32	0,42	0,16	5,1	--	0,22	4,34	0,09	4,13	22	15,0
	158	1,52	0,35	0,42	0,17	5,7	--	0,24	4,37	0,12	4,10	22	14,8
183	1,45	0,34	0,43	0,18	4,0	--	0,34	4,19	0,10	4,11	20	15,0	

Tabelle A12 :  
Boden 3

Versuchsbedingungen	Tage seit Versuchsbeginn	Ca	Mg	Na+K	Al	NH <sub>4</sub>	tCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Cl	pH	Temp. °C	DOC
Grasbewuchs RW1	53	2,55	0,32	0,10	--	2,5	--	0,19	2,08	0,10	--	--	14,6
	66	2,13	0,26	0,06	--	2,0	--	0,15	1,12	0,05	--	--	14,0
	79	1,94	0,19	0,11	--	--	--	0,14	0,68	0,06	--	--	13,5
	94	1,58	0,30	0,07	--	3,7	3,40	0,15	0,37	0,05	8,28	22	13,0
	119	1,96	0,32	0,05	--	4,3	3,40	0,19	0,50	0,06	8,42	22,5	14,0
	133	1,98	0,26	0,09	--	3,7	3,36	0,23	0,59	0,07	8,40	23	12,3
	147	2,02	0,34	0,08	--	1,0	3,32	0,23	0,79	0,06	8,36	22	11,6
	161	1,91	0,31	0,07	--	1,7	3,13	0,22	0,75	0,06	8,22	22	10,7
	183	1,98	0,33	0,06	--	--	3,12	0,19	0,75	0,06	8,48	22	12,6
	240	2,38	0,36	0,07	--	2,8	3,35	0,32	1,13	0,06	8,10	21	9,3
	253	2,28	0,39	0,08	--	3,0	3,02	0,29	1,38	0,07	8,40	19	8,0
	281	2,04	0,36	0,08	--	--	2,88	0,28	1,18	0,06	8,24	19	11,0
	301	1,96	0,29	0,08	--	1,3	2,87	0,30	0,88	0,05	8,11	17	9,6
	316	1,72	0,21	0,05	--	3,1	2,82	0,27	0,45	--	8,08	18,5	7,4
	330	1,63	0,19	0,06	--	2,2	2,86	0,24	0,29	0,03	8,14	19	--
347	1,69	0,18	0,04	--	1,4	3,13	0,20	0,13	0,03	7,88	19,5	--	
Grasbewuchs RW2	49	2,73	0,31	0,06	--	--	--	0,12	1,38	0,08	--	--	14,9
	63	2,19	0,24	0,05	--	2,0	--	0,12	0,70	0,06	--	--	13,0
	72	1,98	0,22	0,08	--	5,3	--	0,13	0,34	0,06	--	--	12,0
	94	1,59	0,30	0,07	--	1,4	3,04	0,16	0,21	0,05	8,31	21	12,5
	119	1,88	0,40	0,08	--	3,9	3,40	0,19	0,41	0,05	8,48	22	13,0
	135	1,91	0,34	0,08	--	1,0	3,37	0,21	0,45	0,07	8,42	23	11,8
	147	2,00	0,36	0,08	--	--	3,40	0,21	0,66	0,06	8,48	22	10,7
	161	1,96	0,36	0,07	--	2,8	3,26	0,21	0,71	0,06	8,36	22	10,7
	212	2,00	0,34	0,08	--	2,7	3,25	0,26	0,71	0,07	8,28	20	9,0
	263	2,40	0,31	0,10	--	--	3,25	0,38	1,23	0,06	8,31	18	9,5
	275	2,49	0,27	0,07	--	3,9	3,38	0,38	1,10	0,08	8,45	18	11,4
	unbewachsen RW1	42	2,32	0,34	0,06	--	7,6	--	--	--	--	--	--
49		2,58	0,30	0,06	--	--	--	0,38	2,08	0,14	--	--	14,9
63		2,56	0,32	0,10	--	--	--	0,38	2,08	0,12	--	--	13,0
72		2,39	0,32	0,11	--	2,7	--	0,28	1,72	0,07	8,35	20	13,0
87		2,27	0,30	0,09	--	3,1	3,36	0,44	1,02	0,12	8,41	21	13,7
101		1,91	0,32	0,12	--	7,6	3,11	0,44	0,93	0,07	8,31	21,5	11,4
122		2,25	0,39	0,11	--	4,8	3,33	0,56	1,18	0,07	8,41	23	12,2
136		2,36	0,41	0,10	--	1,3	3,39	0,60	1,44	0,07	8,49	23	11,7
148		2,57	0,44	0,09	--	3,5	3,33	0,60	1,82	0,07	8,42	22	10,0
161		2,56	0,48	0,10	--	3,1	3,23	0,60	1,88	0,08	8,33	22	11,0
212		2,42	0,43	0,13	--	--	3,34	0,62	1,74	0,09	8,44	20	12,8
unbewachsen RW2	49	2,37	0,31	0,10	--	--	--	0,17	1,67	0,12	--	--	14,2
	59	2,32	0,42	0,09	--	3,7	--	0,17	1,74	0,09	--	--	13,0
	72	2,21	0,30	0,08	--	5,3	--	0,13	1,23	0,07	8,42	21	15,0
	87	2,10	0,28	0,09	--	4,0	3,12	0,19	0,84	0,07	8,46	21	12,5
	101	1,93	0,30	0,09	--	4,4	3,07	0,23	0,87	0,07	8,30	22	10,0
	122	2,20	0,33	0,09	--	5,5	2,95	0,28	1,11	0,07	8,33	23	11,5
	135	2,27	0,34	0,08	--	--	3,00	0,28	1,43	0,07	8,47	23,5	10,5
	147	2,31	0,36	0,09	--	4,1	2,92	0,28	1,58	0,08	8,36	22	9,3
	158	2,31	0,38	0,09	--	1,0	2,91	0,28	1,58	0,08	8,29	22	9,3
	188	2,27	0,37	0,09	--	1,2	2,87	0,29	1,52	0,08	8,47	20	11,0
	247	2,51	0,40	0,08	--	--	2,81	0,33	2,04	0,09	8,43	19	10,7
	282	2,63	0,38	0,08	--	--	2,60	0,33	2,48	0,09	8,34	20	9,9
	301	2,57	0,34	0,07	--	2,1	2,62	0,34	2,32	0,10	8,22	17,5	6,3
	316	2,34	0,29	0,07	--	3,0	2,59	0,33	1,83	0,09	8,39	18	6,8
	330	2,23	0,24	0,07	--	1,1	2,62	0,31	1,52	0,08	8,45	18,5	--
	347	2,14	0,22	0,07	--	4,2	2,54	0,30	1,28	0,09	8,21	18,5	--

Tabelle A13 :  
Boden 4

Versuchsbedingungen	Tage seit Versuchsbeginn	Ca	Mg	Na+K	Al	NH <sub>4</sub>	tCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Cl	pH	Temp. °C	DOC
Grasbewuchs RW1	30	2,11	0,50	0,38	--	6,2	--	0,90	--	--	--		14,5
	42	2,20	0,48	0,38	--	1,7	--	0,84	--	--	--		15,7
	58	2,33	0,53	0,42	--	15,6	--	0,70	3,45	0,39	--		18,0
	72	2,23	0,51	0,40	--	1,8	0,96	0,52	3,53	0,25	7,58	22	15,0
	93	2,22	0,59	0,47	--	5,4	0,99	0,62	3,45	0,21	7,62	23	17,2
	112	2,16	0,57	0,37	--	5,0	0,94	0,54	3,59	0,14	7,36	23	12,0
	128	2,26	0,58	0,36	--	8,0	0,87	0,52	3,90	0,15	7,43	24	13,0
	144	2,16	0,71	0,33	--	3,0	0,80	0,48	3,99	0,11	7,78	22	13,0
	158	1,98	0,60	0,31	--	1,0	0,60	0,44	3,55	0,12	7,09	22	10,9
	183	2,06	0,65	0,30	--	4,3	0,92	0,49	3,66	0,14	7,53	22	12,3
240	2,92	0,57	0,34	--	2,8	0,94	0,65	4,83	0,12	6,88	19	11,0	
Grasbewuchs RW2	49	3,79	0,73	0,48	--	--	--	0,46	7,12	0,65	--		10,4
	70	3,83	0,65	0,52	--	1,8	--	0,48	7,27	0,43	--		11,0
	93	3,89	0,82	0,48	--	18,6	0,98	0,50	7,38	0,40	7,57	21	11,0
	126	3,85	0,69	0,47	--	10,7	0,88	0,46	7,47	0,21	7,28	21,5	12,5
	144	3,91	0,77	0,43	--	14,4	0,92	0,43	7,97	0,20	7,43	22	11,2
	158	3,62	0,58	0,36	--	4,9	0,97	0,41	6,72	0,12	6,92	22	10,6
	212	3,89	0,64	0,36	--	12,5	0,92	0,43	7,65	0,10	7,31	20	9,3
unbewachsen RW1	29	2,28	0,46	0,39	--	--	--	0,45	3,75	0,59	--		14,0
	42	2,80	0,51	0,43	--	4,8	--	0,47	4,57	0,56	--		12,7
	53	3,31	0,63	0,50	--	8,5	--	0,48	5,18	0,54	--		10,0
	66	3,50	0,57	0,50	--	2,5	--	0,47	6,14	0,49	--		10,0
	79	3,26	0,52	0,45	--	--	1,04	0,48	5,62	0,39	7,41	21	11,5
	93	2,86	0,54	0,39	--	2,7	0,92	0,44	4,72	0,27	7,30	22,5	12,0
	116	3,37	0,61	0,49	--	4,6	0,93	0,47	6,18	0,23	7,21	23	11,0
	129	3,18	0,78	0,44	--	7,2	0,99	0,45	5,98	0,14	7,39	24	8,5
	148	3,42	0,70	0,43	--	1,2	1,00	0,45	6,72	0,13	7,35	22	10,0
	158	3,26	0,62	0,40	--	0,9	0,97	0,44	6,15	0,10	7,24	22	10,3
189	3,30	0,74	0,40	--	1,4	1,02	0,44	6,55	0,11	7,41	20	8,0	
unbewachsen RW2	29	1,44	0,34	0,26	--	--	--	0,45	0,81	0,71	--		15,4
	42	1,88	0,44	0,30	--	2,3	--	0,63	1,92	0,69	--		13,5
	53	2,26	0,50	0,37	--	--	--	0,61	3,10	0,57	--		11,8
	66	2,40	0,53	0,41	--	3,6	--	0,56	3,30	0,45	--		--
	79	2,15	0,47	0,31	--	--	1,07	0,56	2,67	0,39	7,38	20	15,0
	93	1,47	0,44	0,29	--	3,1	1,13	0,50	1,15	0,27	7,54	21	17,0
	107	1,65	0,44	0,30	--	5,4	1,04	0,46	1,88	0,20	7,45	21,5	16,5
	126	1,80	0,41	0,27	--	6,6	0,94	0,43	2,70	0,14	7,10	22,5	10,0
	140	1,80	0,49	0,27	--	6,2	1,05	0,45	2,54	0,15	7,47	23	11,5
	151	1,83	0,51	0,28	--	--	1,01	0,45	2,58	0,15	7,38	23	11,3
	164	1,95	0,51	0,25	--	10,4	1,10	0,43	3,15	0,10	7,51	22	10,2
	238	2,09	0,31	0,28	--	5,4	1,00	0,56	2,55	0,18	7,43	22	14,7

Tabelle A14 :  
Boden 5

Tabelle A15 : Titrations mit 0,1 m NaOH von Sickerwässern  
aus den Kick-Brauckmann-Gefäßen  
(Probenvolumen = 200 ml, 20°C)

Versuchsparameter :

Boden 1 Grasbewuchs, RW1 175. Tag DOC = 30,0 mg/l C TC = 31,0 mg/l C			Boden 2 unbewachsen, RW1 347. Tag DOC = 13,0 mg/l C TC = 14,0 mg/l C		
ml Titrant	pH		ml Titrant	pH	
	Urprobe	nach CO <sub>2</sub> - Ausgasung		Urprobe	nach CO <sub>2</sub> - Ausgasung
0	3,87	3,89	0	4,18	4,24
0,2	4,05	4,07	0,02	4,22	--
0,4	4,26	4,28	0,03	--	4,30
0,55	4,40	4,43	0,11	4,35	4,42
0,65	4,48	4,51	0,258	--	4,68
0,80	4,59	4,62	0,302	4,69	--
0,90	4,64	4,68	0,388	4,82	--
1,00	4,70	4,73	0,445	--	4,93
1,10	4,75	4,79	0,473	4,92	--
1,20	4,82	4,86	0,563	--	5,08
1,35	4,94	4,99	0,593	5,03	--
1,50	5,13	5,23	0,674	--	5,31
1,60	5,31	5,48	0,725	5,22	--
1,70	5,56	5,80	0,757	--	5,64
1,80	5,87	6,17	0,787	--	5,80
1,90	6,18	6,52	0,818	--	6,01
2,00	6,50	6,86	0,829	5,51	--
2,10	6,80	7,12	0,847	--	6,23
2,20	7,04	7,32	0,865	5,69	--
2,30	7,25	7,50	0,87	--	6,44
2,40	7,42	7,69	0,89	--	6,63
2,50	7,59	7,87	0,90	5,89	--
2,60	7,77	8,07	0,909	--	6,82
2,65	7,86	8,16	0,931	6,07	--
2,70	7,95	8,26	0,937	--	7,11
2,75	8,04	8,35	0,96	--	7,29
2,80	8,14	8,44	0,966	6,29	--
2,85	8,25	8,53	1,00	6,54	--
2,90	8,34	8,61	1,022	6,72	7,71
3,00	8,52	8,76	1,088	7,19	--
3,10	8,68	8,90	1,104	--	8,09
3,20	8,82	9,03	1,13	7,46	--
3,30	8,94	9,14	1,148	--	8,27
3,40	9,05	9,24	1,166	7,62	--
3,50	9,13	9,32	1,198	--	8,47
			1,262	8,00	--
			1,315	8,20	--
			1,42	8,48	9,18
			1,482	8,75	--
			1,58	--	9,41
			1,606	9,06	--
			1,771	9,32	--

Fortsetzung Tabelle A15 :

Versuchsparameter:

Boden 3 Grasbewuchs, RW1 183. Tag DOC = 12,5 mg/l C TC = 13,5 mg/l C			Boden 3 unbewachsen, RW2 183. Tag DOC = 15,0 mg/l C TC = 15,8 mg/l C		
ml Titrant	pH		ml Titrant	pH	
	Urprobe	nach CO <sub>2</sub> - Ausgasung		Urprobe	nach CO <sub>2</sub> - Ausgasung
0	4,35	4,37	0	4,11	4,12
0,05	4,40	4,42	0,10	4,22	4,23
0,15	4,55	4,58	0,20	4,34	4,36
0,30	4,74	4,78	0,60	4,67	4,69
0,40	4,82	4,86	1,00	4,84	4,86
0,50	4,88	4,95	1,10	--	4,97
0,60	4,96	5,06	1,35	5,12	5,29
0,70	5,06	5,28	1,45	5,34	5,68
0,80	5,25	5,73	1,50	--	6,03
0,85	5,42	6,14	1,55	5,78	6,41
0,90	5,71	6,75	1,60	--	6,74
0,95	6,10	7,26	1,65	6,37	7,03
1,00	6,53	7,65	1,70	6,66	7,38
1,05	6,94	7,97	1,75	6,94	--
1,10	7,30	8,25	1,80	7,18	7,85
1,15	7,62	8,47	1,90	7,59	8,22
1,20	7,89	8,67	2,00	7,94	8,53
1,25	8,12	8,84	2,05	8,09	8,71
1,30	8,33	9,02	2,10	8,24	8,92
1,35	8,51	9,20	2,20	8,53	9,14
1,40	8,69	9,38	2,30	8,80	9,40
1,45	8,85	9,52	2,40	9,03	9,59
1,50	8,99	9,64			
1,55	9,11	--			
1,60	9,22	--			
1,65	9,33	--			
1,70	9,41	--			
1,75	9,49	--			

## LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Selenka F.  
Gesundheitliche Aspekte von Nitrat, Nitrit, Nitrosaminen  
DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr.31(1982), 131-143
- /2/ Rat der Europäischen Gemeinschaft  
Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (15.Juli 1980)  
Amtsblatt d. Eur. Gemeinschaft., Nr. L229/11 S.11-29
- /3/ Werner G.  
Hrsg.:Zweckverband Landeswasserversorgung Stuttgart  
Die Entwicklung der Nitratkonzentrationen in den von der Landeswasserversorgung genutzten Grundwasservorkommen in den letzten 50 Jahren  
LW-Schriftenreihe Heft 3(1983), 13-18
- /4/ Sontheimer H., Rohmann U.  
Grundwasserbelastung mit Nitrat - Ursachen, Bedeutung, Lösungswege  
gwf-wasser/abwasser 125(1984), 599-608
- /5/ Walther W.  
Veränderungen der Beschaffenheit von Trinkwässern aus Acker- und Waldgebieten in Südost-Niedersachsen  
Veröffentl.Inst.f.Stadtbauwesen 34(1982), 215-240
- /6/ Kuntze H.  
Zur Stickstoff-Dynamik in landwirtschaftlich genutzten Böden  
DVGW Schriftenreihe Wasser Nr.38(1984), 25-37
- /7/ Höll K.  
Sickerwasser-Beschaffenheit in verschiedenen naturbelassenen Böden  
Z.deutsch.geol.Ges., Sonderheft Hydrogeol. Hydrogeochem. (1970), 129-137

- /8/ Kreuzer K.  
Die Stoffbefrachtung des Sickerwassers in Waldbeständen  
Mitt.Dtsch.Bodenkd1.Ges. 32(1981), 273-286
- /9/ Kölle W., Werner P., Strebel O., Böttcher J.  
Denitrifikation in einem reduzierenden Grundwasserleiter  
Vom Wasser 61(1983), 125-147
- /10/ Scheffer F., Schachtschabel P.  
Lehrbuch der Bodenkunde  
Enke Verlag, Stuttgart 1984
- /11/ Rohmann U., Sontheimer H.  
Nitrat im Grundwasser; Ursachen, Bedeutung, Lösungswege  
DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe 1985
- /12/ Greenwood D.J.  
Distribution of carbon dioxide in the aqueous phase of aerobic soils  
J Soil Sci. 21(1970), 314-329
- /13/ Boussingault J., Lewy A.  
Memoire sur la composition de l'air confine dans la terre vegetale  
Ann. Chim. Phys. 3e ser. 37(1853), 5-50
- /14/ von Pettenkofer, M.  
Über den Kohlensäuregehalt der Grundluft im Geröllboden von München in verschiedenen Tiefen und zu verschiedenen Zeiten  
Z. Biologie 7(1871), 395-417
- /15/ Wollny E.  
Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Bodenluft  
Landw. Vers.-Stat. 25(1880), 373-391

- /16/ Miotke F.D.  
Die Messung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes der Bodenluft mit dem Dräger-Gerät und die beschleunigte Kalklösung durch höhere Fließgeschwindigkeiten  
Z. f. Geomorph. 16(1972), 93-102
- /17/ Blackmer A.M., Bremner J.M.  
Gas chromatographic analysis of soil atmospheres  
Soil Sci. Soc. Am. J. 41(1977), 908-912
- /18/ Dürbeck H.W., Niehaus R.  
Gaschromatographische Simultanbestimmung von O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> im ppm-Bereich  
Chromatographia 11(1978), 14-18
- /19/ Beard W.E., Guenzi W.D.  
Separation of soil atmospheric gases by gas chromatography with parallel columns  
Soil Sci. Soc. Am. J. 40(1976), 319-321
- /20/ Blackmer A.M., Baker J.H., Weeks M.E.  
A simple gas chromatographic method for separation of gases in soil atmospheres  
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38(1974), 689-690
- /21/ Albertsen M.  
Kohlendioxid-Haushalt in der Gasphase der ungesättigten Bodenzone, dargestellt am Beispiel eines Podsols.  
Z. f. Pflanzenern. und Bodenk. 142(1979), 39-56
- /22/ Domsch K.H.  
Bodenatmung; Sammelbericht über Methoden und Ergebnisse  
Zbl. Bakt. Abt. II 116(1963), 33-78
- /23/ Merkel B.  
Untersuchungen zum Kohlenstoffhaushalt im gesättigten und ungesättigten Bereich quartärer Carbonatschotter  
Hydrochem. hydrogeol. Mitt. 6(1983), 219 S.

- /24/ Russel E.J., Appleyard A.  
The atmosphere of the soil, its composition and the causes of variation  
J. agric. Sci. 7(1915), 1-48
- /25/ Albertsen M.  
Labor- und Felduntersuchungen zum Gasaustausch zwischen Grundwasser und Atmosphäre über natürlichen und verunreinigten Grundwässern  
Diss. Universität Kiel (1977)
- /26/ Eberle S.H.  
Die wasserchemische Berechnung der Kohlensäuregleichgewichte unter Berücksichtigung der Komplexbildung von Calcium und Magnesium sowie der Anwesenheit von Phosphat, Ammonium und Borsäure  
KfK-Bericht 3930(1986)
- /27/ Hellekes R.  
Analyse des Bodenwasserhaushaltes eines Löss-Standorts im Bereich Mönchengladbach bei Anwendung verschiedener Methoden  
Besondere Mitt. z. Dt. Gewässerkundlichen Jahrbuch Nr.47 (1985)
- /28/ Obermann P.  
Hydrochemische/hydromechanische Untersuchungen zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung  
Besondere Mitt. z. Dt. Gewässerkundlichen Jahrbuch Nr.42 (1982)
- /29/ Schröder M.  
Grundsätzliches zum Einsatz von Lysimetern  
Dt. Gewässerkdl. Mitt. 20(1976), 8-13
- /30/ Perseke C.  
Composition of acid rain in the Federal Republic of Germany - spatial and temporal variations during the period 1979 - 1981  
Deposition of Atmospheric Pollutants (1982), 77-86  
D.Reidel Publ.Comp. (Hrsg. Georgii H.W., Pankrath J.)

- /31/ Riehm U.  
Die Bestimmung der Pflanzennährstoffe im Regenwasser und  
in der Luft unter besonderer Berücksichtigung der  
Stickstoffverbindungen  
Agrochimica 5(1961), 174-188
- /32/ Liebscher H.J.  
Grundwasserneubildung und Verdunstung unter verschiede-  
nen Niederschlags-, Boden- und Bewuchsverhältnissen  
Die Wasserwirtschaft 5(1970), 168-173
- /33/ Helferich F.  
Ionenaustauscher Bd.I, Grundlagen  
Verlag Chemie, Weinheim 1959
- /34/ Foerster P.  
Mineralische Stoffbelastung im Boden- und oberflächen-  
nahen Grundwasser unter Nadelwald und bei Ackernutzung  
in einem Sandboden Nordwestdeutschlands  
Forstw.Cbl. 94(1975), 67-78
- /35/ Strebel O., Renger M.  
Stoffanlieferung an das Grundwasser bei Sandboden unter  
Acker, Grünland und Nadelwald  
Veröffentl.Inst.f.Stadtbauwesen 34(1982), 131-144
- /36/ Jäggli F.  
Sickerverluste an Mineralstoffen  
Mitt. Schweiz. Landw. 26(1978), 130-136
- /37/ Low A.J., Armitage E.R.  
The composition of the leachate through cropped and un-  
cropped soils in lysimeters compared with that of the  
rain  
Plant and Soil 33(1970), 393-411
- /38/ Mayer R.  
Bioelementflüsse im Wurzelraum saurer Waldböden; Mes-  
sung und Ergebnisse  
Mitt. Dtsch. Bodenkdl. Ges. 16(1972), 136-145

- /39/ Wistinghausen E. von  
Die Verlagerung von Nitrat in Böden und die Wirkung der  
Bewirtschaftung auf diesen Vorgang  
Dissertation Uni Hohenheim (1971)
- /40/ Pfaff C.  
Das Verhalten des Stickstoffs im Boden nach langjährigen  
Lysimeterversuchen; I. Mitteilung  
Z. f. Acker- und Pflanzenbau 117(1963), 77-99
- /41/ Schulz H.D.  
Chemische Vorgänge beim Übergang vom Sickerwasser zum  
Grundwasser  
Geolog. Mitt. d.RWTH Aachen 10(1970), 151-204
- /42/ Scheffer B.  
Zur Frage der Stickstoffumsetzung in Niedermoorböden  
Landw. Forschung, Sonderheft 33/II(1977), 20-28
- /43/ Vömel A.  
Nährstoffeinwaschung in den Untergrund und Düngerstick-  
stoffumsatz, dargestellt an Kleinlysimeterversuchen  
Z. Acker- und Pflanzenbau 132(1970), 207-226
- /44/ pers. Mitteilung Dr. E. Karotke, Institut f. Mineralogie  
Universität Karlsruhe
- /45/ Beck T.  
Die Nitrifikation in Böden  
Z. f. Pflanzenern. und Bodenk. 142(1979), 344-364
- /46/ Sommer K.  
Nitrificide Teil I: Wirkung, Bedeutung und Verfahren zur  
Selektion nitrificider Wirkstoffe  
Landw. Forsch. Sonderheft 27/II (1972), 64-73
- /47/ Amberger A., Gutser R.  
Umsatz und Wirkung von Harnstoff-Dicyandiamid- und Am-  
monsulfat-Dicyandiamid-Produkten zu Weidelgras und Reis  
Z. f. Pflanzenern. und Bodenk. 141(1978), 553-566

- /48/ Hennes E.-Ch.  
Entwicklung und experimentelle Überprüfung eines komplexchemischen Gleichgewichtsmodells für Gewässer am Beispiel des Rheinwassers  
Dissertation TH(Uni) Karlsruhe 1983
- /49/ Ulrich B.  
Ökologische Gruppierung von Böden nach ihrem chemischen Bodenzustand  
Z. f. Pflanzenern. und Bodenkd. 144(1981), 289-305
- /50/ Christiansen T.F., Busch J.E., Krogh S.C.  
Gleichzeitige Bestimmung von Calcium und Magnesium in Trinkwasser mittels komplexometrisch-potentiometrischer Digital-Titration  
Anal. Chem. 48(1976), 1051-1056
- /51/ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Band I  
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1986)
- /52/ Silva J.A., Bremner J.M. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils:  
5. Fixed Ammonium  
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30(1966), 587-594

Herrn Prof. Dr. S.H. Eberle danke ich für die Themenstellung und das Interesse am Fortgang, sowie bei der Durchführung der Arbeit.

Dem Kernforschungszentrum Karlsruhe danke ich für die finanzielle Unterstützung durch ein Doktorandenstipendium.