

Einfluss des Klimawandels auf die ökologischen  
Funktionen des Bodens durch Humusabbau –  
Entwicklung eines Instruments zur Früherken-  
nung von Humusveränderungen in typischen  
Böden Baden-Württembergs

von Guggenberger, G., Weiss, J. und Rumpf, C

Gefördert mit Mitteln des Ministeriums für Umwelt, Klima und  
Energiewirtschaft Baden-Württemberg (UM)

August 2013

<b>HERAUSGEBER</b>	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Postfach 100163, 76231 Karlsruhe
<b>KONTAKT</b>	Dr. Kai Höpker, Referat Medienübergreifende Umweltbeobachtung, Klimawandel; Tel.:0721/56001465, <a href="mailto:Kai.Hoepker@lubw.bwl.de">Kai.Hoepker@lubw.bwl.de</a> ;
<b>AUFTRAGGEBER</b>	Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg - Forschungsprogramm Klimawandel und modellhafte Anpassung in Baden- Württemberg (KLIMOPASS)
<b>BEARBEITUNG</b>	Prof. Dr. Georg Guggenberger, Joanna Weiss, Christian Rumpf Leibniz Universität Hannover Institut für Bodenkunde,  Herrenhäuser Str. 2 30419 Hannover
<b>BEZUG</b>	<a href="http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/91063/">http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/91063/</a> ID Umweltbeobachtung U72-W03-N10
<b>STAND</b>	August 2013, Internetausgabe November 2013

Nachdruck für kommerzielle Zwecke - auch auszugsweise - ist nur mit Zustimmung der LUBW unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>4</b>
<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>6</b>
<b>2 METHODENOPTIMIERUNG</b>	<b>7</b>
2.1 Prinzip der Dichtefraktionierung	7
2.2 Standortbeschreibung	8
2.3 Bestimmung von Basisparametern	10
2.4 Verwendete Messmethoden	13
2.4.1 Messung von C- und N-Konzentration und Kohlenstoffisotopenverhältnis	13
2.4.2 Messung von Al- und Si-Konzentration	13
2.4.3 <sup>14</sup> C Altersdatierung	14
2.5 Voruntersuchungen: verschiedene Trocknung und Siebung	14
2.6 Variation der Trenndichte	19
2.7 Variation der Ultraschallenergie	29
2.8 Dispersion mit Glaskugeln	32
2.9 Vergleich mit mittlerer Infrarotspektroskopie (MIR)	37
2.10 Erprobung alternativer Filter	37
2.11 Untersuchung der Spüllösung	39
2.12 Zusammenfassung: Ablauf der optimierten Dichtefraktionierung	40
2.12.1 Probenvorbereitung	40
2.12.2 Herstellung der Natriumpolywolframatlösung	40
2.12.3 Vorbereitung und Bedarf von Labormaterialien	40
2.12.4 Durchführung der Fraktionierung	41
<b>3 ANWENDUNG DER OPTIMierten METHODE</b>	<b>42</b>
3.1 Material und Methoden	42
3.2 Ergebnisse der optimierten Fraktionierung	43
3.3 Schlussfolgerungen	49
<b>4 NACHUNTERSUCHUNG: MÖGLICHKEIT DER TROCKENSIEBUNG</b>	<b>50</b>
4.1 Material und Methoden	50
4.2 Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Fraktionierung mit trocken gesiebttem Material	51
<b>5 LITERATUR</b>	<b>52</b>

# Zusammenfassung

Humus als Bestandteil von Böden ist Träger zahlreicher wichtiger Bodenfunktionen (z. B. Wasserspeicherkapazität, Bodenfruchtbarkeit, Schadstoffrückhaltevermögen). Klimaänderungen wirken sich unmittelbar auf den Humusvorrat und seine Zusammensetzung aus und damit auch auf die damit verknüpften Bodenfunktionen. Um die durch Klimawandel zu erwartenden langfristigen Humusveränderungen erkennen und einer Ursache zuordnen zu können, reicht die Betrachtung des Humus in seiner Gesamtheit nicht aus. Vielversprechender ist die Differenzierung des Humuskörpers in Fraktionen unterschiedlicher Stabilität. Eine Möglichkeit dieser Differenzierung bietet die sog. Dichtefraktionierung. Allerdings gibt es zu dieser Methodik kein etabliertes Standardverfahren, was die Vergleichbarkeit verschiedener Studien sehr erschwert. In diesem Vorhaben sollten daher an typischen Böden Baden-Württembergs, wie sie im Messnetz der Bodendauerbeobachtung vertreten sind, die Verfahrensschritte getestet und nach Aufwand- und Nutzenaspekten unter Berücksichtigung wesentlicher Einflussfaktoren (z. B. mineralogische Zusammensetzung und Bewirtschaftung) optimiert werden. Die funktionelle Richtigkeit der Proben sollte über eine  $^{14}\text{C}$ -Datierung der erhaltenen Fraktionen überprüft werden. Weiterhin war vorgesehen, die Methode mit der alternativen Methode der MIR-Spektroskopie zu vergleichen. Hier stellte sich jedoch während der Bearbeitung heraus, dass die für die MIR-Analysen sehr hohe Stichprobenzahl im Rahmen dieses Projektes nicht erreicht werden konnte.

Bei der Dichtefraktionierung von Böden zur Gewinnung verschiedener organischer Fraktionen gibt es verschiedene Steuerungsgrößen, welche die Trennung der verschiedenen Fraktionen beeinflussen. Die wichtigsten Steuerungsgrößen sind hierbei die Trenndichte der Dichtelösung sowie die Ultraschallenergie, die zur Zerstörung der Aggregate angewendet wird. Diese Steuerungsgrößen wurden gemäß des Projektantrags an verschiedenen Böden Baden-Württembergs variiert, um eine optimale Trenndichte und Ultraschallenergie zu bestimmen. Darüber hinaus wurde der Einfluss verschiedener Vorbehandlungen der Bodenprobe auf die Dichtefraktionierung untersucht. Dazu gehörten unterschiedlich gesiebtetes Probenmaterial sowie verschiedene Trocknungsgrade. Die Untersuchungen zeigen, dass die unterschiedliche Vorbereitung der Probe keinen signifikanten Einfluss auf die Massenverteilung zwischen den Fraktionen hat, was positiv hinsichtlich einer Standardisierung zu werten ist. Als optimale Trenndichte konnte für die überwiegend schluffigen mineralischen Böden  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$  identifiziert werden, als die am besten geeignete Ultraschallenergie erwies sich  $60 \text{ J ml}^{-1}$ . Organische Böden wie die vorliegenden Niedermoorböden, stellten sich aufgrund ihrer Dominanz an organischem Material als prinzipiell ungeeignet für diese Methode heraus. Lockere Braunerden konnten zwar getrennt werden, stellten sich jedoch als sehr schwierig in der Handhabung bezüglich der Vermeidung von Aufbereitungsverlusten heraus. Eine weitere wichtige Erkenntnis der Methodenoptimierung ist, dass die Wahl der verwendeten Filter zur Waschung der leichten Fraktionen einen entscheidenden Einfluss auf die Verwendbarkeit der gewonnenen Fraktionen für weitere Analysen hat. Hier sind Polyethersulfonfilter statt der üblicherweise verwendeten Glasfaserfilter zu empfehlen.

Die Anwendung der optimierten Methode auf die vorliegenden Böden Baden-Württembergs bestätigte, dass die Methode zur Trennung funktional unterschiedlicher Fraktionen dieser Böden geeignet ist. Desweiteren konnten klimatische Einflüsse anhand eines Temperatur- und Höhengradienten auf den Kohlenstoffanteil der okkludierten leichten Fraktion (oLF) festgestellt werden. Die mineralassoziierte Fraktion organischer Substanz (MOM) speichert zwar den größten Anteil des Kohlenstoffs, zeigt aber, wie auch die fLF, keinen signifikanten Zusammenhang mit klimatischen Parametern. Der Grund für die Klimaabhängigkeit der Kohlenstoffspeicherung der oLF wird in der höheren Bioaktivität und somit stärkerer Streueinwirkung und Okkludie-

rung unter wärmeren Klimaten vermutet. Nutzungsänderungen in Form eines C3/C4-Wechsels zeichnen sich in allen Fraktionen der untersuchten Oberböden ab. Datierungen der verschiedenen Fraktionen ergaben rezente oder sehr junge Alter der MOM. Die olF repräsentierte hingegen die jeweils älteste Fraktion. Dadurch muss der MOM von Oberböden eine andere Bedeutung in der Kohlenstoffspeicherung als bisher zugemessen werden, insbesondere im Vergleich zum alten Kohlenstoff in Unterböden. Durch die gewonnenen Altersdaten kann die bisherige Annahme der von der flF über die olF zur MOM zunehmende Stabilität der Kohlenstoffspeicherung für die untersuchten Oberböden nicht bestätigt werden. Vermutlich trifft die bisherige Annahme nur auf den Unterboden zu, da dort durch die geringere Belegung der Mineraloberflächen eine effektivere Stabilisierung stattfinden kann (Kaiser und Guggenberger, 2003).

Die Untersuchungen lassen folgende Schlussfolgerungen hinsichtlich der Eignung der Dichtefraktionierung als Instrument zur Früherkennung von Humusveränderungen in typischen Böden Baden-Württembergs zu:

- 1) Eine Standardisierung der Methode erscheint problematisch. Eine unterschiedliche Aggregatstabilität (bedingt v.a. durch Substrateigenschaften wie Textur und mineralogische) erfordert eine unterschiedliche Ultraschallenergie zur Dispergierung der Aggregate, was jeweils in Vorversuchen geklärt werden muss. Ein Vergleich von Böden mit ähnlicher Textur ist möglich.
- 2) Nach erfolgter Methodenoptimierung für einzelne Substrate ist jedoch die Methode sehr gut geeignet, Fragestellungen insbesondere bezüglich der Landnutzung und des Bodenmanagements zu bearbeiten.
- 3) Kritischer schaut es aus, mögliche Einflüsse des Klimas auf die Humus-Konzentrationen in und Verteilung auf die verschiedenen Fraktionen zu identifizieren. Diese sind, zumindest auf den Zeitraum von wenigen Jahren betrachtet, zu gering, so dass mögliche Veränderungen im Fehlerbereich der Methode untergehen
- 4) Ein Vorteil der Methode ist jedoch deren Unempfindlichkeit gegenüber Trocknung und Siebung <2mm der Bodenproben. Insofern ist die Dichtefraktionierung sehr gut zur vergleichenden Untersuchung archivierter Proben geeignet. Dies eröffnet eine Möglichkeit zur Analyse klimatisch bedingter Veränderungen der Humusvorräte im Zeitraum von Dekaden.
- 5) Zukünftige Untersuchungen zu Humusvorräten in landwirtschaftlichen Böden Baden-Württembergs und der Veränderungen durch Landnutzung und Klimawandel sollten den Unterboden berücksichtigen.

# 1 Einleitung

Humus als Bestandteil von Böden ist Träger zahlreicher wichtiger Bodenfunktionen (z. B. Wasserspeicherkapazität, Bodenfruchtbarkeit, Schadstoffrückhaltevermögen). Klimaänderungen wirken sich unmittelbar auf den Humusvorrat und seine Zusammensetzung aus und damit auch auf die damit verknüpften Bodenfunktionen. Neben dem Klima hat aber auch die Bewirtschaftung durch den Menschen sowie Eigenschaften des Mineralbodens einen großen Einfluss auf den Humuskörper der Böden. Um die durch Klimawandel zu erwartenden langfristigen Humusveränderungen erkennen und einer Ursache zuordnen zu können, reicht die Betrachtung des Humus in seiner Gesamtheit allgemein nicht aus. Aufgrund der Größe des Humusvorrates sowie dessen träger Reaktion auf Umweltveränderungen ist es notwendig, Indikatorfraktionen zu identifizieren. Vielversprechend ist die Differenzierung des Humuskörpers in Fraktionen unterschiedlicher Stabilität, die jeweils spezifische Reaktionen auf die genannten Einflussfaktoren erwarten lassen. Da es sich bei Humus immer um ein Kontinuum von labilen bis stabilen Bestandteilen handelt, kann eine brauchbare Humusfraktionierung nur durch ein Konventionsverfahren erreicht werden.

Als prinzipiell geeignet hat sich die Methode der Dichtefraktionierung erwiesen. Diese liefert Fraktionen, welche sich prinzipiell hinsichtlich des Stabilisierungsmechanismus der organischen Bodensubstanz unterscheiden sowie unterschiedliche Umsatzraten aufweisen. Allerdings gibt es für diese Methode kein standardisiertes Verfahren, was die Vergleichbarkeit verschiedener Studien sehr erschwert. Außerdem fehlt der Nachweis einer konkreten Eignung bzw. die Anpassung und Validierung des Verfahrens für typische Böden Baden-Württembergs. Das bearbeitete Vorhaben hatte zum Ziel, diesen Mangel zu beheben und damit die optimierte Erfassung von Humusveränderungen in Böden Baden-Württembergs zu ermöglichen.

Das übergeordnete Ziel dieses Projektes war es, eine möglichst einfache und einheitliche Methode zur Dichtefraktionierung verschiedener organischer Fraktionen des Bodens zu erarbeiten. Dabei soll die Methode möglichst für alle vorliegenden Böden unterschiedlicher Textur, Bewirtschaftung und Klimabereiche funktionieren und mit möglichst einfachen Mitteln reproduzierbare Ergebnisse und sinnvoll getrennte Fraktionen liefern. Mithilfe derartiger Indikatorfraktionen soll die Frage beantwortet werden, welche Änderungen im Humusvorrat auf Klimaeinflüsse und welche auf Bewirtschaftungseinflüsse zurückzuführen sind. Mit dem Vorhaben sollen die methodischen Voraussetzungen für eine spätere mögliche Implementierung der Fragestellung Klimawandel/Humusabbau in das Bodendauerbeobachtungsprogramm des Landes Baden-Württemberg geschaffen werden.

Im Einzelnen wurden an typischen Böden Baden-Württembergs, wie sie im Messnetz der Bodendauerbeobachtung vertreten sind, die Verfahrensschritte getestet und nach Aufwand- und Nutzenaspekten unter Berücksichtigung wesentlicher Einflussfaktoren (z. B. mineralogische Zusammensetzung und Bewirtschaftung) optimiert werden. Durch parallele  $^{14}\text{C}$ -Altersbestimmungen sollte die funktionelle Richtigkeit der Dichtefraktionen belegt werden. Begleitend sollten Infrarot-Spektrogramme zur Kalibrierung angefertigt werden, um mittelfristig auch das Potential dieser sehr schnellen und kostengünstigen Untersuchungsmethode nutzen zu können.

# 2 Methodenoptimierung

## 2.1 PRINZIP DER DICHTEFRAKTIONIERUNG

Das Prinzip der Dichtefraktionierung beruht auf der physikalischen Differenzierbarkeit verschiedener Fraktionen der organischen Bodensubstanz in einer Schwerelösung. Als sinnvolle Schwerelösung hat sich Natriumpolywolframat in wässriger Lösung etabliert. Ein großer Vorteil dieser Substanz besteht darin, dass sie nicht giftig ist und so kein Gesundheitsproblem für das Laborpersonal darstellt. Außerdem gilt Natriumpolywolframat als inert, wodurch Wechselwirkungen mit dem zu untersuchenden Boden weitgehend ausgeschlossen werden können. Bei der Fraktionierung werden dabei die leichten Fraktionen durch Aufschwimmen von der schweren mineralassozierten Fraktion getrennt. Die freie leichte Fraktion (fIF) hat eine geringere Dichte als die zugegebene Schwerelösung und schwimmt sofort nach Zugabe der Schwerelösung und vorsichtigem Rühren auf. Sie repräsentiert partikuläre Pflanzenrückstände, die nicht in Wechselwirkung mit der Mineralphase stehen. Die Umsatzzeit dieser ungeschützten Fraktion beträgt nur wenige Jahre (CarboEurope-IP, 2009). Die okkludierte leichte Fraktion (oIF) besteht ebenfalls aus partikulären Pflanzenrückständen. Jedoch sind diese Partikel schon deutlich kleiner und liegen durch Aggregierungsprozesse in den Aggregaten okkludiert vor. Durch die physikalische Trennung von Substrat (im Aggregat) und Destruenten (im Aggregatzwischenraum) erhöht sich die Umsatzzeit dieser Fraktion auf mehrere Jahrzehnte (CarboEurope-IP, 2009). Die oIF hat ebenfalls eine geringere Dichte als die zugegebene Schwerelösung. Da die Partikel jedoch in schwereren Aggregaten eingebunden sind, schwimmen sie nicht zusammen mit der fIF auf. Die oIF wird erst nach der Zerstörung der Aggregate, zum Beispiel durch Ultraschall, gewonnen. Danach schwimmen die Partikel der oIF ebenfalls auf und können separiert werden. Zur Abtrennung der Dichtelösung wird die Probe zentrifugiert. Die Separation der jeweils aufgeschwommenen leichten Fraktion erfolgt durch Absaugen mit einer großvolumigen Pipette oder bei stabilem Bodensatz durch Abdekantieren. Die so gewonnenen leichten Fraktionen werden auf einem Filter auf einer Absaugapparatur solange mit vollentsalztem Wasser gewaschen, bis das durchlaufende Wasser eine Leitfähigkeit kleiner als  $50 \mu\text{S cm}^{-1}$  hat. Dadurch wird gewährleistet, dass kein Natriumpolywolframat in der Fraktion verbleibt. Die mineralassozierte Substanz (MOM) hat eine höhere Dichte als die zugegebene Dichtelösung und verbleibt im fIF- und oIF-freien Bodensatz. Die MOM besteht aus amorphen, stark veränderten pflanzlichen Verbindungen sowie mikrobiellen Metaboliten, welche über Sorptions- und Fällungsprozesse mit der Mineralphase assoziiert vorliegen. Durch diese meist chemischen Interaktionen mit der Mineralphase wird die organische Substanz effektiv gegenüber Mineralisation stabilisiert und die Umsatzraten bewegen sich meist im Bereich von einigen Jahrhunderten (CarboEurope-IP, 2009). Nach Abtrennung der leichten Fraktionen muss auch die MOM gewaschen werden, um alle Rückstände von Natriumpolywolframat zu entfernen. Dazu wird das Probefläschchen nach dem Abdekantieren der Dichtelösung mit vollentsalztem Wasser gefüllt, geschüttelt und abzentrifugiert. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis die Leitfähigkeit des Spülwassers kleiner als  $50 \mu\text{S cm}^{-1}$  ist. Alle gespülten und daher stark wasserhaltigen Fraktionen werden eingefroren. Anschließend erfolgt ein schonender Wasserentzug durch Gefriertrocknung um die wasserfreien Fraktionen quantifizieren und weiter analysieren zu können.

Im Folgenden wird der Einfluss folgender Parameter auf die Verteilung von Kohlenstoff in die einzelnen Fraktionen beschrieben:

1. Vorbereitung der Probe: Verschiedene Siebungen und Feuchtigkeitsgrade
2. Trenndichte der Dichtelösung
3. Ultraschallenergie zur Aggregatzerstörung und alternative Möglichkeiten zur Aggregatzerstörung
4. weitere Methodenoptimierung durch alternative Filter

Auf Basis der, durch diese Tests, gewonnenen Erkenntnisse wurden dann die Böden ausgewählter Bodendauerbeobachtungsflächen mit der optimierten Methode fraktioniert und hinsichtlich Verteilung und  $^{14}\text{C}$ -Alter des Kohlenstoffs in den erhaltenen Fraktionen untersucht, um den Einfluss von Bodentextur, Bewirtschaftung und klimatischen Bedingungen auf die Humusgehalte sowie die Verteilung auf die einzelnen Fraktionen zu untersuchen.

## 2.2 STANDORTBESCHREIBUNG

Die Beprobung verschiedener Böden in Baden-Württemberg fand in der Zeit vom 16.5.2011 bis zum 20.5.2011 nach Vorgabe des LUBW statt. Die Probenahme erfolgte möglichst ungestört mit dem Spaten aus einer Profilgrube. Beprobt wurden jeweils Ober- und Unterboden, allerdings wurden nur die Oberböden zur Methodenoptimierung und für weitere Untersuchung herangezogen. Die Unterböden wurden gekühlt zur Bearbeitung eventueller zukünftiger Fragestellungen zurückgestellt. Der Transport erfolgte möglichst schonend in selbststützenden und dicht schließenden Kunststoffeimern. Außerdem wurden gestörte Bodenproben für weitere allgemeine Untersuchungen entnommen. An Standorten von denen keine Daten zur Lagerungsdichte vorlagen, wurden außerdem Stechzylinderproben gezogen. Eine Übersicht über die verschiedenen Standorte gibt Tabelle 1.

Bei der Auswahl der Standorte wurde darauf Wert gelegt möglichst verschiedene Parameter unabhängig vergleichen zu können. Die vier Standorte des Höhengradienten (Rittersbach (160 m ü.), Tachenhausen (340 m), Utzstetten (510 m), Bermaringen (640 m)) unterscheiden sich fast ausschließlich durch ihre geographische Höhe. Hinsichtlich Nutzung, Bodentyp und Textur sind diese Standorte sehr ähnlich. Ebenso sind die Böden der weiteren klimatischen Standortpaarung „warm, trocken“ (Überlingen) gegenüber „kühl, feucht“ (Mennisweiler) in Bezug auf bodenspezifische Parameter sehr ähnlich. Nutzungsunterschiede können anhand der Braunerden am Standort Schauinsland verglichen werden. Dort wurde der Boden zum einen unter Wald und zum anderen unter Grünland beprobt. Auch Unterschiede durch den Anbau von C3- gegenüber C4-Pflanzen konnten am gegebenen Probenumfang relativ isoliert betrachtet werden. Es handelt sich um zwei benachbarte Äcker, die sich nur hinsichtlich der dort angebauten Feldfrüchte unterschieden („Grünland/Mais, Mais C4“ und „Grünland/Mais, Roggen C3“). Für einen weiteren Nutzungsunterschied standen die Paarungen Bruchhauser Bruch (Grünland) / Bruchhauser Bruch (Acker) sowie Kehl (Grünland) / Waldbuckhof (Acker) zur Verfügung.



Tabelle 1: Übersicht der verschiedenen beprobten Standorte mit Informationen über Nutzung, Boden, beprobte Horizonte sowie Besonderheiten.

Standort	Nutzung	Bodentyp	beprobte Horizonte	Besonderheiten
Bruchhauser Bruch	Grünland	Niedermoor	nHv1, (nHv2)	
Bruchhauser Bruch	Acker	Niedermoor	Ap, (nHv)	
Rittersbach	Acker	Parabraunerde	Ap, (Bt)	Höhengradient (Höhe 160 m)
Kehl	Grünland	Auenbraunerde	rAp, (aM)	Aue warm Grünland
Waldbuckhof	Acker	Auenbraunerde	Ap, (aM)	Aue warm Acker
Schauinsland	Wald	Braunerde	Ah, (Bv)	Gneis kühl feucht
Schauinsland	Grünland	Braunerde	Ah, (Bv)	Gneis kühl feucht
Überlingen (Schotter 148)	Acker	Parabraunerde	Ap, (Bt)	Standort warm-trocken
Mennisweiler (Schotter MP1)	Acker	Parabraunerde	Ap, (Bt)	Standort kühl-feucht
Grünland/Mais, Mais (C4)	Acker	Pseudogley	Ap, (Sw)	
Grünland/Mais, Roggen (C3)	Acker	Pseudogley	Ap	
Bermaringen (Lößlehm 1)	Acker	Parabraunerde	Ap, (Bt)	Höhengradient (Höhe 640 m)
Utzstetten (Lößlehm 2)	Acker	Parabraunerde	Ap, (Bt)	Höhengradient (Höhe 510 m)
Tachenhausen	Acker	Parabraunerde	Ap, (Bt)	Höhengradient (Höhe 340 m)

### 2.3 BESTIMMUNG VON BASISPARAMETERN

Vor der eigentlichen Methodenoptimierung der Dichtefraktionierung wurden die vorliegenden Bodenproben zunächst hinsichtlich einiger Basisparameter untersucht: Die Textur wurde auf die Verteilung in die drei Fraktionen Sand, Schluff und Ton analysiert. Ebenso wurden die Lagerungsdichten bestimmt, sofern diese nicht bekannt waren. Der aktuelle Wassergehalt wurde an den frisch entnommenen Proben gravimetrisch nach Trocknung bei 105°C gemessen. Desweiteren wurden Gesamt-C und Gesamt-N nach trocknen und mahlen der Proben mit einem Elementaranalysator (Elementar Isotope cube) bestimmt. Die Messung des  $\delta^{13}\text{C}$  erfolgte synchron auf einem Isotopenmassenspektrometer (Isoprime). Als weitere Basisparameter wurden oxalat- und dithionitextrahierbares Eisen analysiert. Die Messung erfolgte nach der jeweiligen Extraktion mittels ICP-OES (Varian 725-ES). Eine Übersicht über die Basisparameter geben die Tabellen 2 und 3. Die Texturdaten sind zudem in Abb. 1 dargestellt. Ein HCl-Schnelltest im Gelände ergab lediglich einen signifikanten Karbonatgehalt für den Standort Waldbuckhof. Alle anderen Standorte waren karbonatfrei. Dort repräsentiert also der Messwert für Gesamt-C die  $\text{C}_{\text{org}}$ -Konzentration.

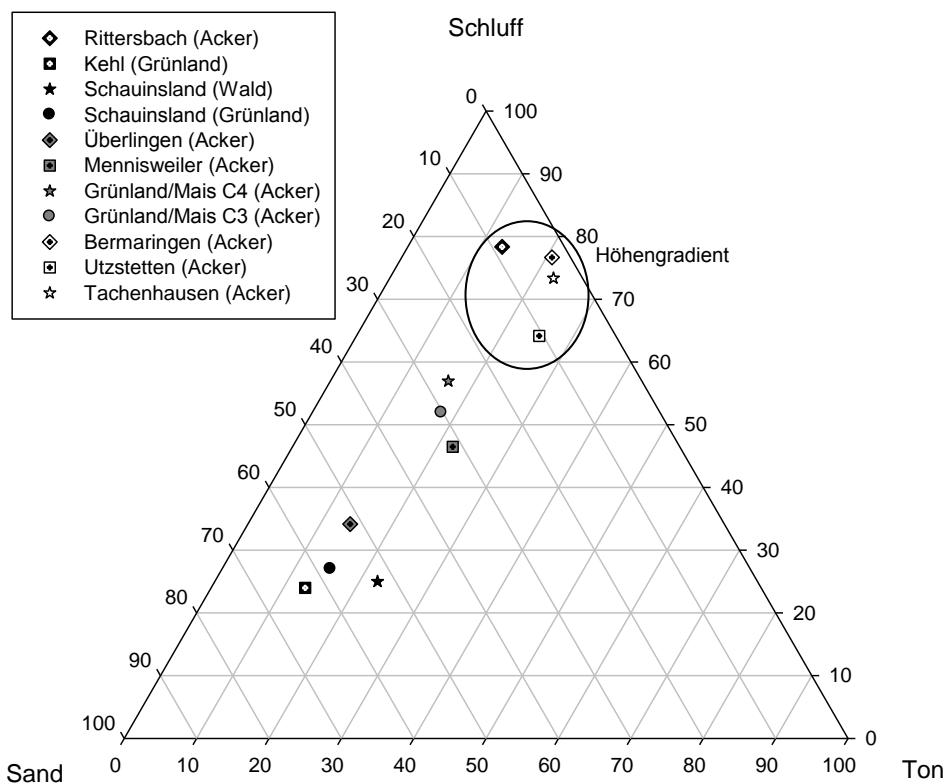


Abb. 1: Grafische Darstellung der Korngrößenverteilung. Nicht dargestellt sind die Niedermoorstandorte Bruchhauser Bruch) sowie der karbonathaltige Standort Waldbuckhof. Deutlich zu sehen ist, dass die Standorte des Höhengradienten eine vergleichbare Textur aufweisen.

Tabelle 2: Übersicht der bodenchemischen Basisparameter oxalatlösliches Eisen, dithionitlösliches Eisen,  $Fe_{oxal}/Fe_{dith}$ -Verhältnis, Gesamt-Kohlenstoff, Gesamt-Stickstoff, C/N-Verhältnis und  $\delta^{13}C$ .

Standort	Fe (Oxal.) [mg/g]	Fe (Dith.) [mg/g]	$Fe_{Oxal.}/Fe_{Dith.}$	C [mg g <sup>-1</sup> ]	N [mg g <sup>-1</sup> ]	C/N	$\delta^{13}C$ [‰]
Bruchhauser Bruch	9,6	14,6	0,7	187,3	13,3	14,1	-28,55
Bruchhauser Bruch	8,8	11,2	0,8	143,4	9,6	15,0	-27,64
Rittersbach	3,0	7,8	0,4	10,9	1,3	8,3	-23,51
Kehl	3,9	6,3	0,6	22,1	2,1	10,3	-28,07
Waldbuckhof	2,7	5,8	0,5	47,2	1,8	25,9	-9,34
Schauinsland	8,5	16,5	0,5	80,8	5,3	15,1	-26,26
Schauinsland	10,8	15,2	0,7	103,3	7,8	13,2	-26,80
Überlingen (Schotter 148)	2,5	8,2	0,3	11,5	1,3	9,1	-25,44
Mennisweiler (Schotter MP1)	6,5	11,7	0,6	24,5	2,8	8,8	-25,72
Grünland/Mais, Mais (C4)	5,5	6,3	0,9	20,0	2,3	8,7	-26,77
Grünland/Mais, Roggen (C3)	4,9	7,3	0,7	37,8	4,0	9,4	-27,92
Bermaringen (Lößlehm 1)	4,7	10,1	0,5	19,2	2,1	9,2	-27,00
Utzstetten (Lößlehm 2)	7,1	27,2	0,3	21,3	2,4	9,1	-27,29
Tachenhausen	4,7	12,2	0,4	12,2	1,4	8,7	-26,40

*Tabelle 3: Übersicht der bodenphysikalischen Basisparameter mittlerer Wassergehalt nach Probenahme, mittlere Lagerungsdichte und Korngrößenverteilung.*

Standort	mittlerer Wassergehalt [%]	mittlere Lagerungsdichte [g cm <sup>-3</sup> ]	Ton [Gew %]	Schluff [Gew %]	Sand [Gew %]
Rittersbach (Acker)	18,2	1,40	13,1	78,4	8,6
Kehl (Grünland)	9,0	1,40	13,0	24,0	63,0
Schauinsland1 (Wald)	31,9	0,70	22,5	25,0	52,5
Schauinsland2 (Grünland)	28,0	0,81	15,0	27,0	58,0
Überlingen (Acker)	8,7	0,69	14,2	34,2	51,7
Mennisweiler (Acker)	19,6	1,10	22,1	46,5	31,4
Grünland zu Mais, C4 (Acker)	26,9	1,25	16,3	56,9	26,8
Grünland zu Mais, C3 (Acker)	16,4	1,47	17,9	51,9	30,2
Bermaringen (Acker)	13,2	1,44	20,8	76,7	2,6
Utzstetten (Acker)	22,0	1,29	25,3	64,2	10,6
Tachenhausen (Acker)	16,9	n.b.	22,6	73,4	4,0

## 2.4 VERWENDETE MESSMETHODEN

Zur Verifizierung der durchgeführten Methodenoptimierung und zur Analyse der Böden, die mit der optimierten Methode untersucht wurden, kamen die nachfolgend beschriebenen Methoden zur Anwendung.

### 2.4.1 MESSUNG VON C- UND N-KONZENTRATION UND KOHLENSTOFFISOTOPENVERHÄLTNIS

Die Bestimmung der C- und N-Konzentrationen sowie der Kohlenstoffisotopie wurde an getrockneten und gemahlene Proben mittels EA-IRMS (Elementaranalysator (Elementar Isotope cube) mit angeschlossenen Isotopenmassenspektrometer (Isoprime)) durchgeführt. Dafür wurden jeweils wenige mg der Probe in ein Zinnschiffchen eingewogen. Jede Probe wurde zur Messung automatisch dem Verbrennungsrohr des EA zugeführt, in welchem durch Oxidation der enthaltene Kohlenstoff und Stickstoff in die entsprechenden gasförmigen oxidierten Verbindungen überführt wird. Anschließend werden die Stickoxide in einem Reduktionsrohr zu  $N_2$  reduziert. Nach einer chromatografischen Trennung des  $CO_2$  von  $N_2$  erfolgt die Quantifizierung von C und N mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors. Anschließend werden  $CO_2$  und  $N_2$  an ein IRMS weitergeleitet. Dort erfolgte die Ionisierung und Massentrennung verschieden schwerer Isotope auf einer gekrümmten Flugbahn durch ein Magnetfeld. Am Ende der Flugbahn sind die verschiedenen Isotope räumlich getrennt und werden mit drei Detektoren quantifiziert. Nach automatischen Korrekturrechnungen für den noch enthaltenen Sauerstoff, dessen Isotopenverhältnis nicht bestimmt werden soll, wird das Isotopenverhältnis des Kohlenstoffs direkt ausgegeben.

### 2.4.2 MESSUNG VON AL- UND SI-KONZENTRATION

Die Bestimmung der Al- und Si-Konzentrationen erfolgte mittels REM-EDX (Rasterelektronenmikroskopie (FEI Quanta 200) mit Detektion des energiedispersiven Röntgenspektrums (Metek EDAX New XL-30)). Prinzipiell ist mit dieser Technik eine orts aufgelöste Bestimmung der Elementzusammensetzung möglich, wofür sich eine ungemahlene Probe empfiehlt. Sollen, wie in diesem Fall, Gesamtkonzentrationen der Probe gemessen werden empfiehlt sich die Verwendung einer gemahlene Probe. Zur Messung wird die gemahlene Probe auf einem REM-Objektträger gleichmäßig verteilt und anschließend zur Ableitung der Anregungselektronen mit Graphit bedampft. Zur Messung wird zunächst im REM-Modus auf den größtmöglichen Bereich der gemahlene Probe fokussiert und anschließend mit dem EDX-Detektor das Röntgenspektrum erfasst. Die Quantifizierung der einzelnen Elemente erfolgt über die Flächen der elementspezifischen Peaks im Röntgenspektrum. Da die Probe jeweils signifikante Mengen an Fremdkohlenstoff durch die Graphitbedampfung aufweist, werden nur Peaks der Elemente die schwerer als Kohlenstoff sind zur Quantifizierung herangezogen. Die Röntgenstrahlung der leichteren Elemente kann durch die Bedampfung mit dem schwereren Kohlenstoff abgeschirmt werden und daher zu unterschätzten Anteilen führen. Um trotzdem verlässliche Aussagen über die Konzentrationen von Al und Si treffen zu können, werden die Daten durch Berücksichtigung der bekannten C- und N-Konzentrationen (EA-Messung) und eines als fest angenommenen C/H-Verhältnisses von 8,87 (gemittelt nach Beyer et al., 1998) korrigiert.

### 2.4.3 <sup>14</sup>C ALTERSDATIERUNG

Die Altersdatierung verschiedener Fraktionen wurde nach der <sup>14</sup>C-Methode durchgeführt, die auf dem zeitabhängigen Zerfall von <sup>14</sup>C seit dem Absterben der Biomasse basiert. Für die Messung des äußerst gering konzentrierten <sup>14</sup>C ist ein weitaus sensitiveres Massenspektrometer notwendig als es bei der Messung für  $\delta^{13}\text{C}$  zum Einsatz kommt. Messungen von <sup>14</sup>C werden daher auf einem sensitiveren Beschleunigermassenspektrometer durchgeführt. Da den Autoren diese Technik nicht im eigenen Labor zur Verfügung steht, wurden die Datierungen von der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Rethemeyer (Organische Chemie und Radio-kohlenstoff, Institut für Geologie und Mineralogie, Universität Köln) durchgeführt.

### 2.5 VORUNTERSUCHUNGEN: VERSCHIEDENE TROCKNUNG UND SIEBUNG

Im Rahmen der Voruntersuchungen sollte geklärt werden, welche Form der Probenvorbereitung für eine anschließende Dichtefraktionierung optimal ist. Ein Schwerpunkt wurde dabei auf verschiedene Siebungen und Trocknungen gesetzt. Eine möglichst grobe Siebung feldfrischer Proben wurde als aggregatschonender und daher realistischer angesehen. Im Gegensatz dazu würde die Verwendbarkeit getrockneter, 2 mm gesiebter Proben die Anwendung der Methode auf bereits konventionell aufgearbeitete und gelagerte Proben ermöglichen. Als Variationen wurden feldfrische Proben gegenüber luftgetrockneten Proben und 8 mm gesiebte gegenüber 2 mm gesiebten Proben verglichen. Mit diesen Varianten wurde jeweils eine Dichtefraktionierung ( $\rho = 1,6 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $E = 60 \text{ J ml}^{-1}$ ) mit dreifacher Wiederholung an den vorliegenden Böden durchgeführt. Der Vergleich zwischen 8 mm gesiebten Proben und 2 mm gesiebten Proben wurde jeweils an „feldfrischen“ (d.h. nicht getrockneten) Proben durchgeführt. Im Falle der feldfrischen Proben wurde zunächst unmittelbar vor der Fraktionierung erneut der Wassergehalt bestimmt. Die Wassergehaltsbestimmung war notwendig, um die Verdünnung der Dichtelösung durch enthaltenes Bodenwasser zu kompensieren. Dazu wurde entsprechend des Wassergehalts zusätzliches Natriumpolywolframatpulver zur Probe gegeben. Somit konnte auch bei den feldfrischen Proben eine definierte Trenndichte eingestellt werden. Die Fraktionierung feldfrischer Proben gestaltete sich dadurch bereits in der Praxis deutlich aufwändiger. Während der Fraktionierungsdurchläufe fiel auf, dass sich die Böden unterschiedlich gut handhaben lassen. Besonders auffällig war dies bei den sehr  $C_{\text{org}}$ -reichen Niedermoorböden (Bruchhauser Bruch; Acker und Grünland), bei denen die Trennung der Fraktionen deutlich schlechter verlief. Im Gegensatz dazu ließen sich die meisten Mineralböden sehr gut fraktionieren. Eine mäßig gute Handhabung in der Fraktionierung zeigten die  $C_{\text{org}}$ -reichen Braunerden (Schauinsland; Wald und Grünland).

Als Indikator für einen Einfluss der verschiedenen Probenvorbereitungen auf die Verteilung in die drei Fraktionen wurde ein Vergleich der Massenbilanzen grundsätzlich als ausreichend erachtet. Bei den Mineralböden zeigen verschiedene Siebungen und Trocknungsgrade keinen Einfluss auf den Anteil der fIF (Abb. 2). Die Niedermoorböden (Bruchhauser Bruch, Acker und Grünland) und Braunerden (Schauinsland, Wald und Grünland) weisen wie zu erwarten einen deutlichen höheren Anteil an fIF auf, der zudem stark zwischen den verschiedenen Probenvorbereitungen schwankt. Ein Trend ist jedoch nicht zu erkennen. Trotz der teils großen Unterschiede sind diese aufgrund der ebenfalls großen Standardabweichungen nicht als signifikant zu betrachten. Dieses Ergebnis deckt sich mit der oben beschriebenen schwierigen Handhabung dieser Böden während der Fraktionierung.

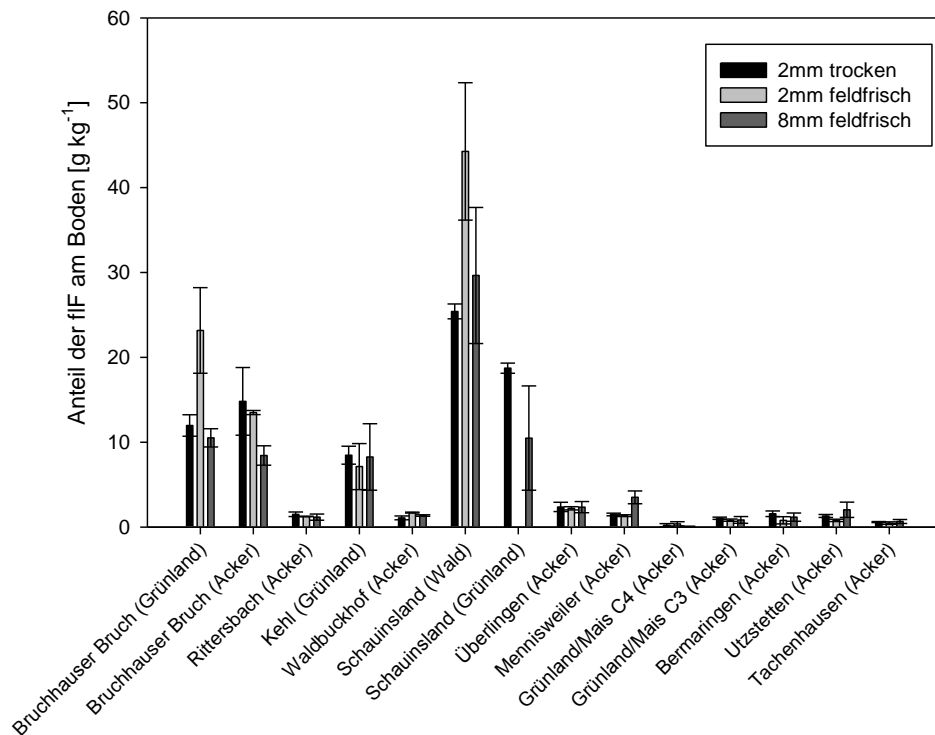


Abb. 2: Anteile der fIF am Gesamtboden.

Die Betrachtung der olF-Anteile (Abb. 3) in Abhängigkeit der Probenvorbereitung zeigt ein ähnliches Bild wie bei den fIF-Anteilen: Die Niedermoorböden (Bruchhauser Bruch, Acker und Grünland) und die Braunerden zeigen einen hohen olF-Anteil. Die teilweise großen Schwankungen zwischen den verschiedenen Vorbereitungen zeigen aber auch hier keinen eindeutigen Trend und sind auch hier durch große Standardabweichungen nicht als signifikant zu betrachten. Die meisten anderen Böden weisen daher keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Varianten der Vorbehandlung auf. Nur die Standorte Grünland/Mais C4 und Grünland/Mais C3 zeigen einen leicht erhöhten olF-Anteil bei der Variante „2mm feldfrisch“. Da diese Auffälligkeit nur bei diesen zwei Standorten auftreten, wird nicht davon ausgegangen dies generell auf die Vorbereitung „2mm feldfrisch“ zurückzuführen ist. Nach Betrachtung der olF-Anteile der verschiedenen Probenvorbereitungen können also auch hier die verschiedenen Varianten als vergleichbar angenommen werden.

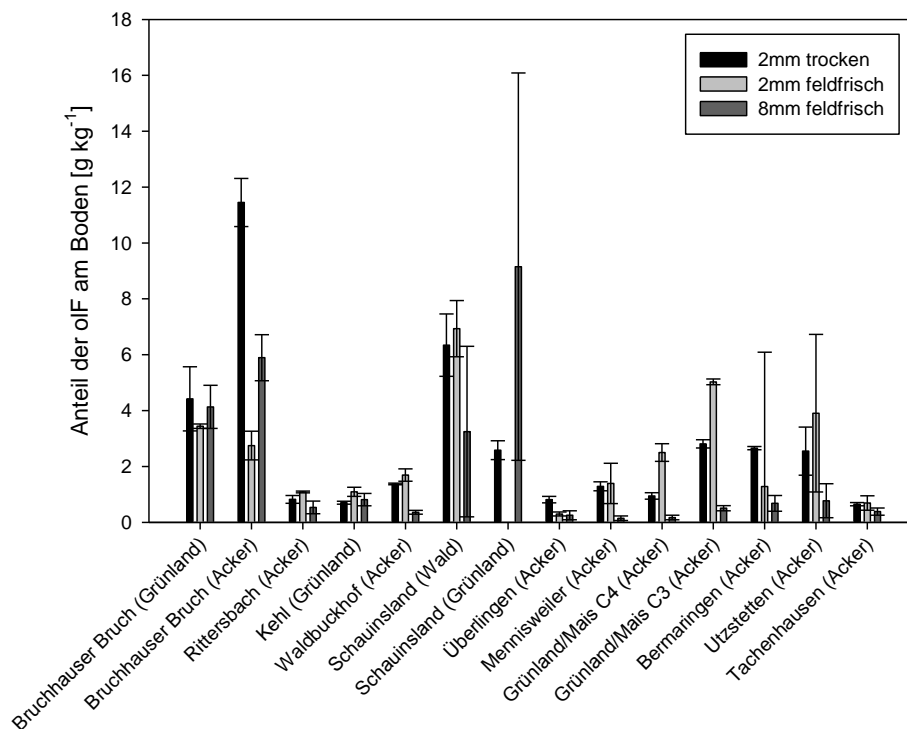


Abb. 3: Anteile der oIF am Gesamtboden.

Die Betrachtung der MOM-Anteile (Abb. 4) in Abhängigkeit der verschiedenen Probenvorbereitungen zeigt vor allem größere Schwankungen bei den beiden Niedermoorstandorten (Bruchhauser Bruch, Grünland und Acker) und den Braunerden (Schauinsland, Wald und Grünland). Diese Schwankungen können jedoch als logische Konsequenz der oben beschriebenen Schwankungen in den leichten Fraktionen betrachtet werden. Allgemein fällt auf, dass die Variante „2mm trocken“ die jeweils niedrigsten MOM-Anteile der drei verschiedenen Probenvorbereitungen aufweisen. Diese Beobachtung deckt sich damit, dass die Variante „2mm trocken“ ebenfalls die jeweils höchsten Massenverluste während der Probenaufbereitung aufweist (Abb. 5). Eine mögliche Erklärung für die vergleichsweise geringe Wiederfindungsrate stellt ein Restwassergehalt der nur luftgetrockneten Proben dar. Bei den feldfrischen Varianten wurde der Wassergehalt bei der Einwaage zur Fraktionierung jeweils berücksichtigt, bei der trockenen Variante jedoch als vernachlässigbar betrachtet, um die Methodik möglichst einfach zu halten. Eine nachträgliche Wassergehaltsbestimmung der luftgetrockneten Proben ermöglichte eine Korrektur der tatsächlichen Einwaagen. Nach der Korrektur der Einwaage durch den Wassergehalt zeigen sich sowohl die Verluste (Abb. 6) als auch die Anteile der MOM (Abb. 7) zwischen den verschiedenen Probenvorbereitungen vergleichbar.



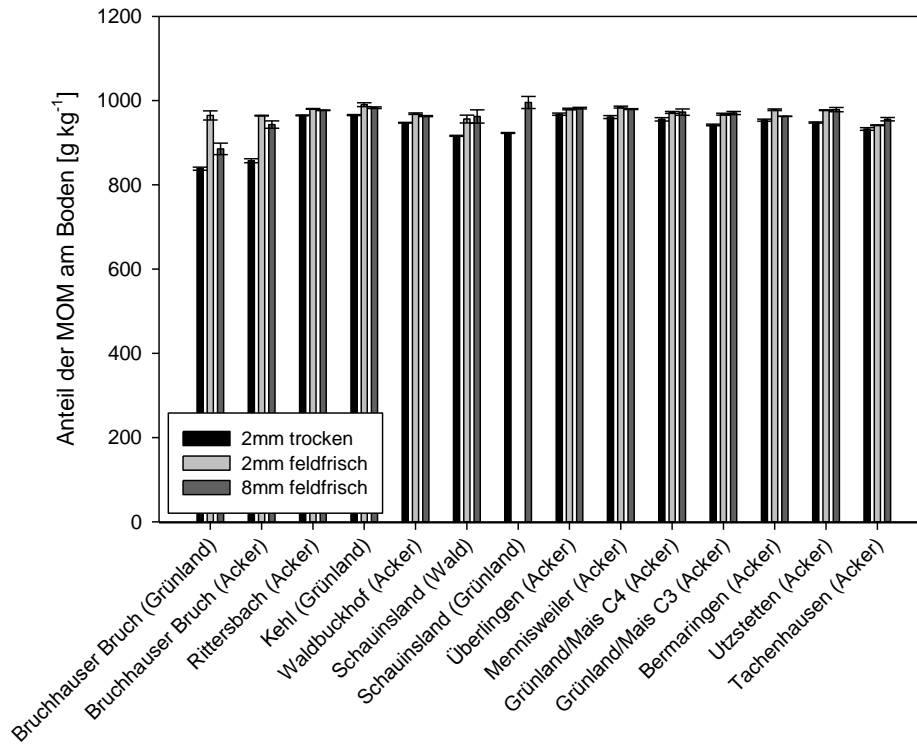


Abb. 4: Anteile der MOM am Gesamtboden in Abhängigkeit der Probenvorbereitung. Für die Variation „2 mm trocken“ wurde keine Korrektur des Wassergehaltes durchgeführt.

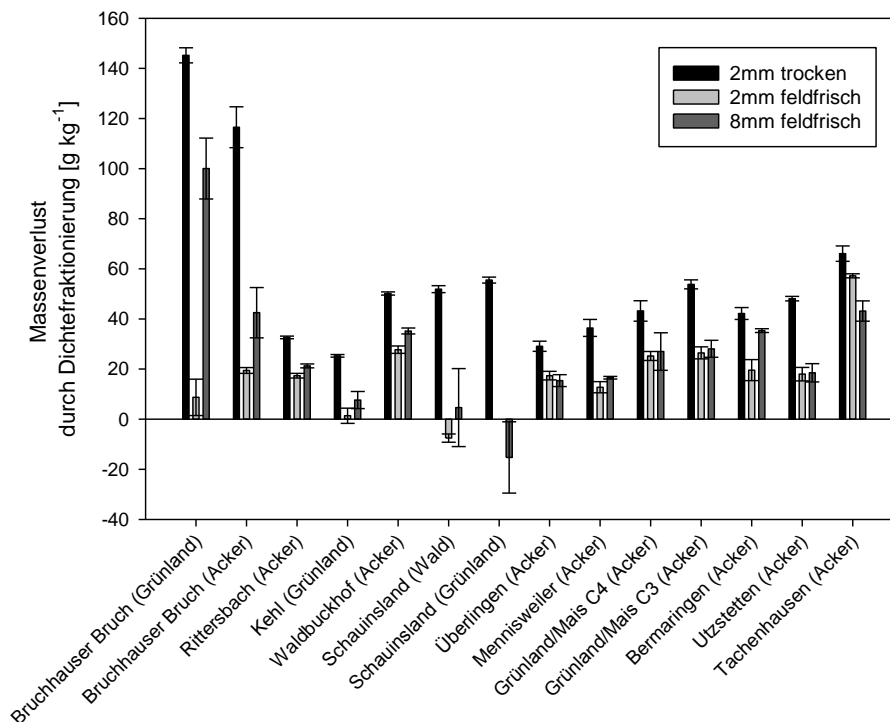


Abb. 5: Massenverluste durch die Dichtefraktionierung ohne Korrektur durch den später bestimmten Restwassergehalt bei der Variation „2 mm trocken“.

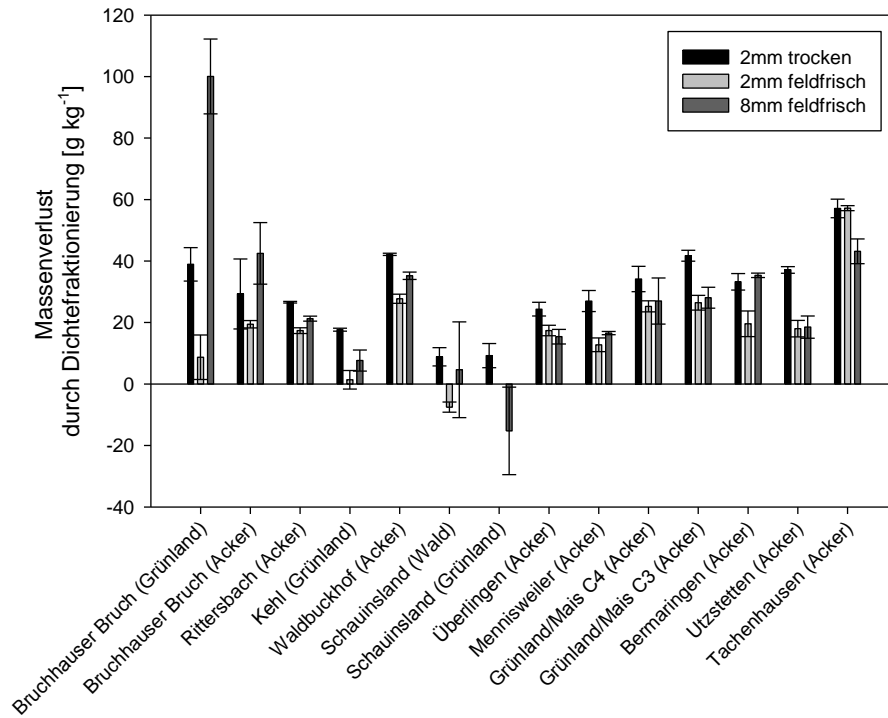


Abb. 6: Masseverluste durch die Fraktionierung mit Korrektur durch den später bestimmten Restwassergehalt bei der Variation „2 mm trocken“.

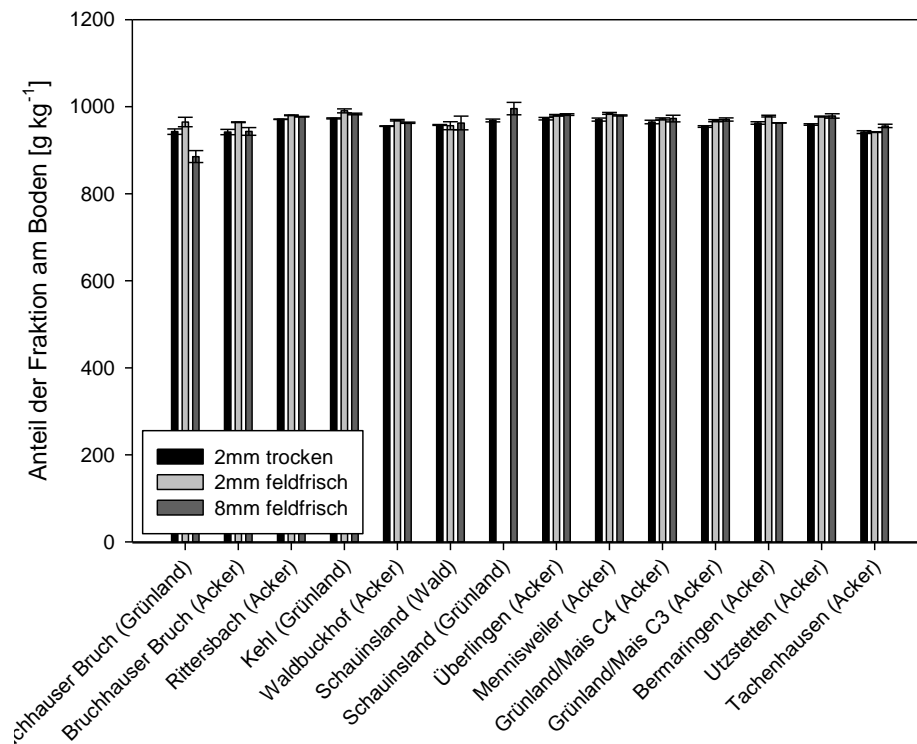


Abb. 7: Anteile der MOM am Gesamtboden in Abhängigkeit der Probenvorbereitung mit nachträglich durchgeführter Korrektur durch den Wassergehalt für die Variation „2 mm trocken“.

Im Rahmen der Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die drei gewählten Probenvorbereitungen „2mm trocken“, „2mm feldfrisch“ und „8mm feldfrisch“ keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Massenverteilung auf die drei Fraktionen zur Folge haben. Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass grundsätzlich jede der drei überprüften Vorbereitungen angewendet werden kann. Wichtig ist jedoch, dass in jedem Fall eine vorherige Wassergehaltsbestimmung durchgeführt wird, um in der Massenbilanz nur die tatsächlichen Bodenverluste bestimmen zu können. Da es sich bei 2 mm gesiebt und getrockneten Boden um eine übliche Vorbereitung in der Bodenanalytik handelt, wurden alle weiteren Optimierungsschritte an entsprechend vorbereiteten Böden durchgeführt.

## 2.6 VARIATION DER TRENNDICHTE

Zur Ermittlung der idealen Trenndichte wurden Fraktionierungen mit den Dichten  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$  und  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$  verglichen. Ob auch eine Fraktionierung mit  $2,0 \text{ g cm}^{-3}$  sinnvoll erscheint, sollte erst nach Auswertung der Ergebnisse der drei oben genannten Trenndichten entschieden werden. Zur Aggregatzerstörung wurde eine Ultraschallenergie von  $60 \text{ J ml}^{-1}$  gewählt. Um die am besten geeignete Trenndichte zu ermitteln, wurden aus dem Probenkontingent vier verschiedene Böden ausgewählt und mit jeweils dreifacher Wiederholung fraktioniert. Folgende Proben wurden verwendet: Bruchhauser Bruch (Grünland und Acker), Schauinsland (Wald), Grünlandstandort mit C3-Signatur im Vergleich zum benachbarten Feld mit Mais (im Folgenden „Grünland/Mais (C3)“ genannt) und Bermaringen (Acker). An den gewonnenen Fraktionen wurden  $C_{\text{org}}$ - und  $N_{\text{t}}$ -Konzentrationen sowie  $\delta^{13}\text{C}$  gemessen. Diese Messung erfolgte hier nur an zwei der drei Fraktionierungswiederholungen. Aufgrund der teilweise sehr kleinen Mengen der leichten Fraktionen und der Tatsache, dass sich die gewonnenen leichten Fraktionen aus den Glasfaserfiltern nicht vollständig ausklopfen ließen, wurden diese Fraktionen mit den gewogenen Glasfaserfiltern gemahlen und gemessen. Anschließend erfolgte eine Korrekturrechnung um den Verdünnungseffekt durch das Filtermaterial zu eliminieren. Diese Messmethode stellte sich im Laufe der Optimierung messtechnisch jedoch als problematisch und teilweise fehlerbehaftet heraus (siehe 2.10). Das Material der dritten filterfreien Fraktionierungswiederholung wurde für Analysen benötigt, die eine Probenverdünnung durch Filtermaterial nicht zuließen. An den filterfreien Fraktionen wurden zunächst die Konzentrationen von Al und Si mit REM-EDX gemessen. Die so ermittelten Größen sollten als Indikator für die in den leichten Fraktionen noch vorhandene Mineralphase dienen. Außerdem wurde an einzelnen filterfreien Fraktionen eine  $^{14}\text{C}$ -Datierung durchgeführt um den Einfluss der Trenndichte auf das Alter zu überprüfen.

Die beiden Niedermoorböden (Bruchhauser Bruch unter Grünland und Acker) zeigten sich bereits in der Handhabung während der Fraktionierung als sehr schwierig, da auch nach dem Zentrifugieren keine saubere Trennung der Fraktionen möglich war. Der Grünland-Standort war mit der Dichte  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$  überhaupt nicht zu trennen, und auch die Dichte  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$  lieferte für beide Standorte keine saubere Trennung. Eine Trenndichte von  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$  zeigte zwar eine bessere Trennung, die aber nicht mit der Qualität der anderen Böden vergleichbar war. Daher erschien es bereits während der Fraktionierung fraglich, ob organische Böden wie die vorliegenden Niedermoorböden prinzipiell für die Dichtefraktionierung geeignet sind. Der Standort Bruchhauser Bruch (Grünland) wurde daher auch nicht für weitere Optimierungsdurchläufe verwendet. Bei den Mineralböden konnte während der Fraktionierung schon makroskopisch beobachtet werden, dass bei einer Trenndichte von  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$  die fIF nicht vollständig aufgeschwommen ist.

Die Anteile der einzelnen Fraktionen am Boden zeigen erwartungsgemäß in den meisten Fällen einen klaren Zusammenhang mit der Trenndichte. Grundsätzlich ist für die leichten Fraktionen eine Zunahme der fIF mit der Trenndichte festzustellen. Für die fIF (Abb. 8) zeigt sich dies besonders bei den Standorten Bruchhauser Bruch (Acker) und Schauinsland (Wald). Bei den Standorten Grünland/Mais C3 (Acker) und Bermaringen (Acker) ist dieser Trend nicht zu erkennen, vermutlich wegen des insgesamt geringen Anteils der fIF. Für die olF (Abb. 9) ist die Zunahme des Fraktionsanteils mit der Dichte für alle Standorte klar zu erkennen. Der Anteil der olF ist zudem auch bei allen Standorten sehr gering. Auch der Anteil der MOM (Abb. 10) lässt einen Zusammenhang mit der Trenndichte erkennen. Mit zunehmender Dichte nimmt der Anteil der MOM ab. Am ausgeprägtesten ist dies für die Standorte Bruchhauser Bruch (Grünland) und Schauinsland (Wald) der Fall. Für die Standorte Grünland/Mais C3 (Acker) und Bermaringen (Acker) ist die Abnahme nicht signifikant aber erkennbar. Der Grund dafür liegt in den geringen Anteilen separierter leichter Fraktion.

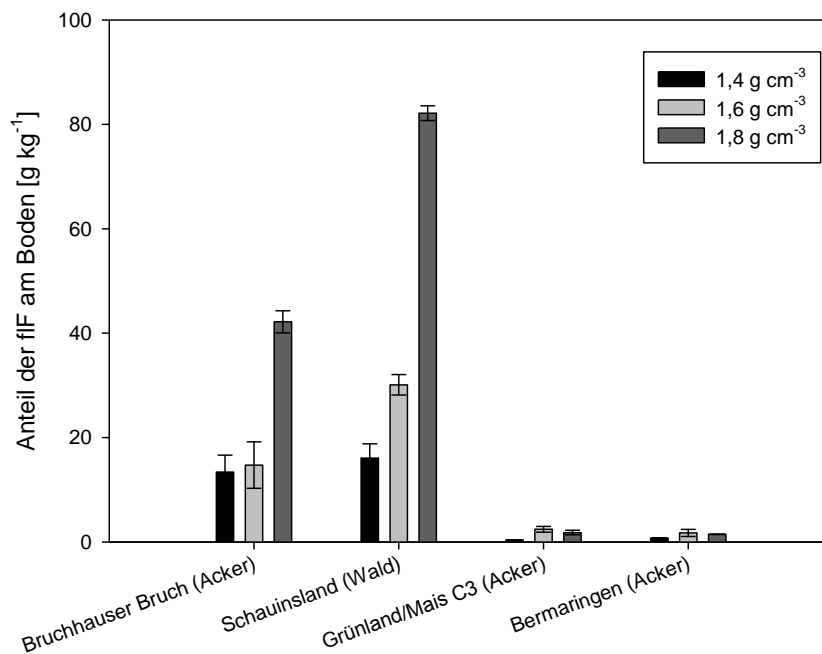


Abb. 8: Anteile der fIF am Boden bei der Fraktionierung mit verschiedenen eingestellten Dichten der Dichtelösung

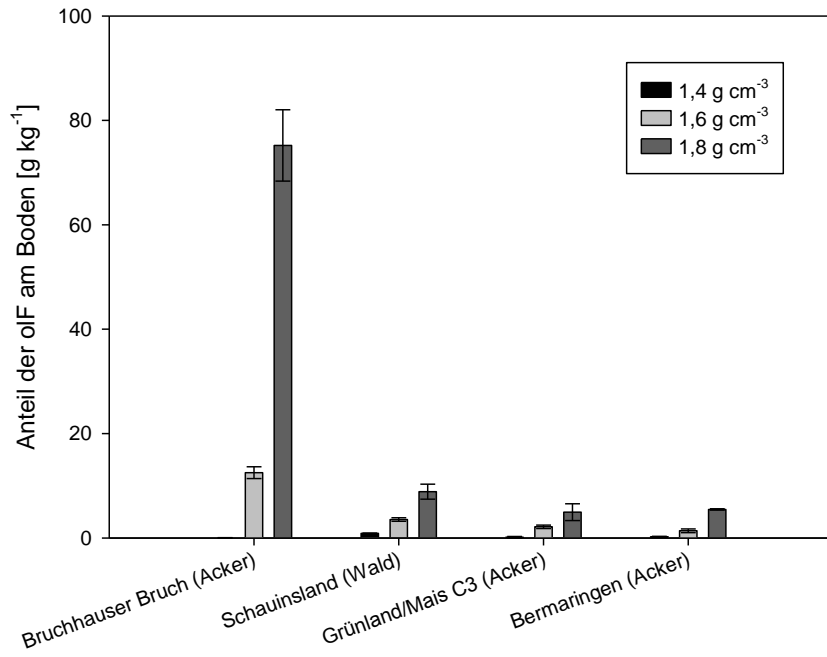


Abb. 9: Anteile der oIF am Boden bei der Fraktionierung mit verschieden eingestellten Dichten der Dichtelösung

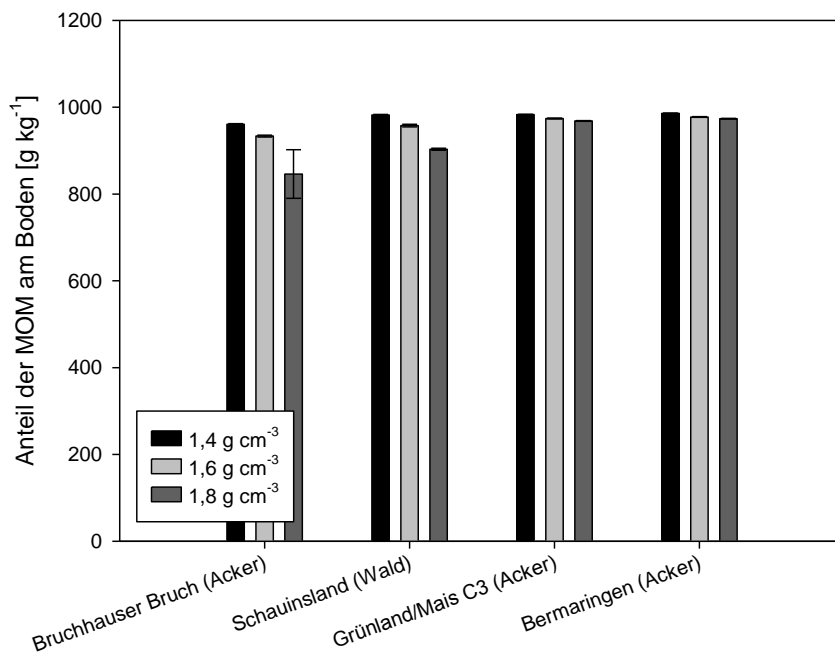


Abb. 10: Anteile der MOM am Boden bei der Fraktionierung mit verschieden eingestellten Dichten der Dichtelösung

Auch für die  $C_{\text{org}}$ -Verteilung in die jeweiligen Fraktionen ist ein deutlicher Zusammenhang mit der Trenndichte zu erkennen. Bei der fIF (Abb. 11) und der oIF (Abb. 12) nimmt der  $C_{\text{org}}$ -Anteil am Gesamtkohlenstoff mit der Trenndichte zu. Dies ist vor allem durch die Zunahme des Massenanteils der jeweiligen Fraktion am Boden mit der Trenndichte zu erklären. Bei der MOM (Abb. 13) ist ebenso wie bei den oben beschriebenen Gesamtanteilen ein umgekehrter Zusammenhang zwischen Kohlenstoffanteil und Trenndichte zu erkennen. Dies erklärt sich durch den zunehmenden Kohlenstoffanteil in den leichten Fraktionen.

Diese Beobachtungen entsprechen den Erwartungen und zeigen, dass der hier angewandte Bereich der Trenndichten tatsächlich einen signifikanten Einfluss auf die separierten Fraktionen hat. Die Frage nach der idealen Trenndichte klärt dies allerdings noch nicht.

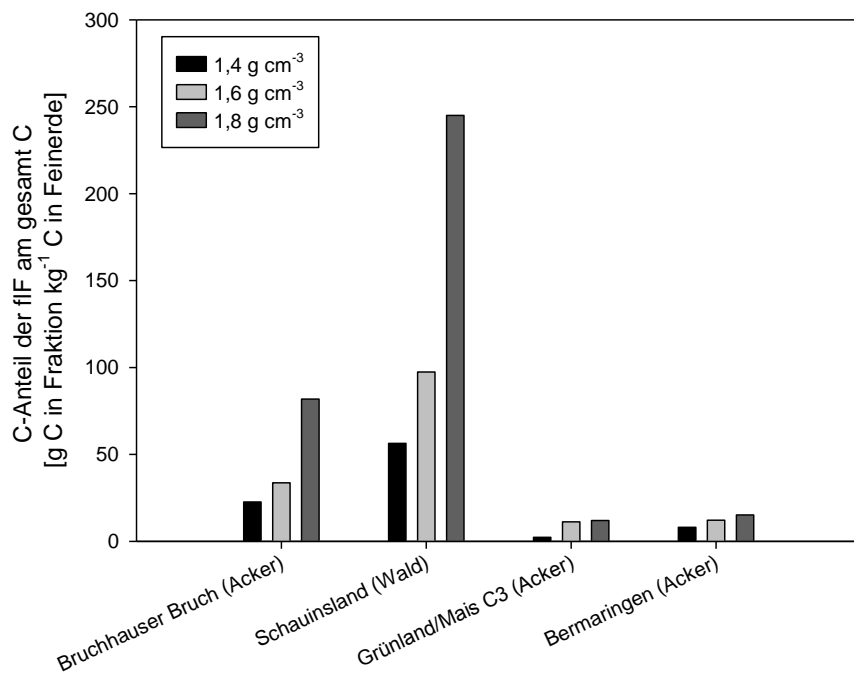


Abb. 11: Kohlenstoffanteil der fIF am gesamt Kohlenstoff bei der Fraktionierung mit verschieden eingestellten Dichten der Dichtelösung

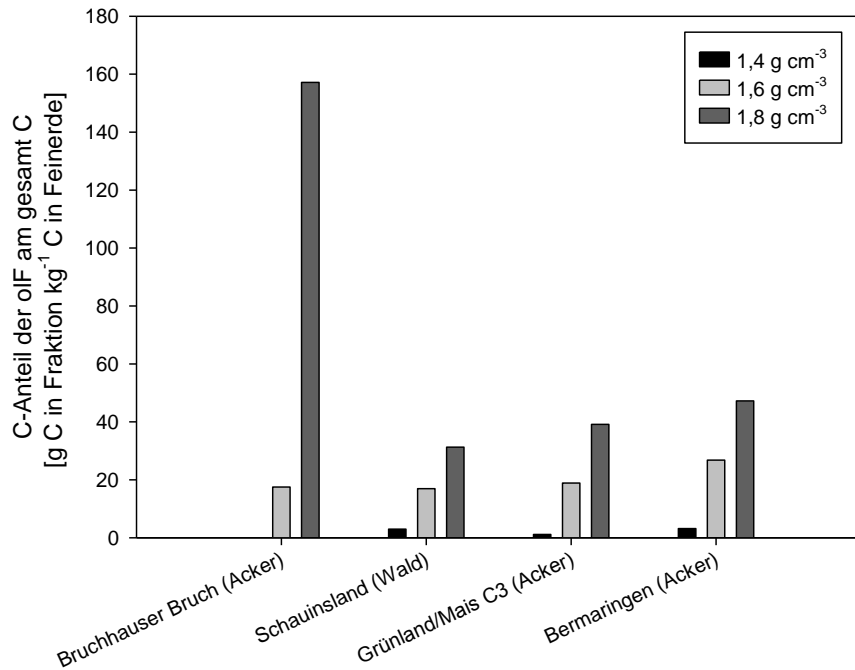


Abb. 12: Kohlestoffanteil der oF am gesamt Kohlenstoff bei der Fraktionierung mit verschieden eingestellten Dichten der Dichtelösung

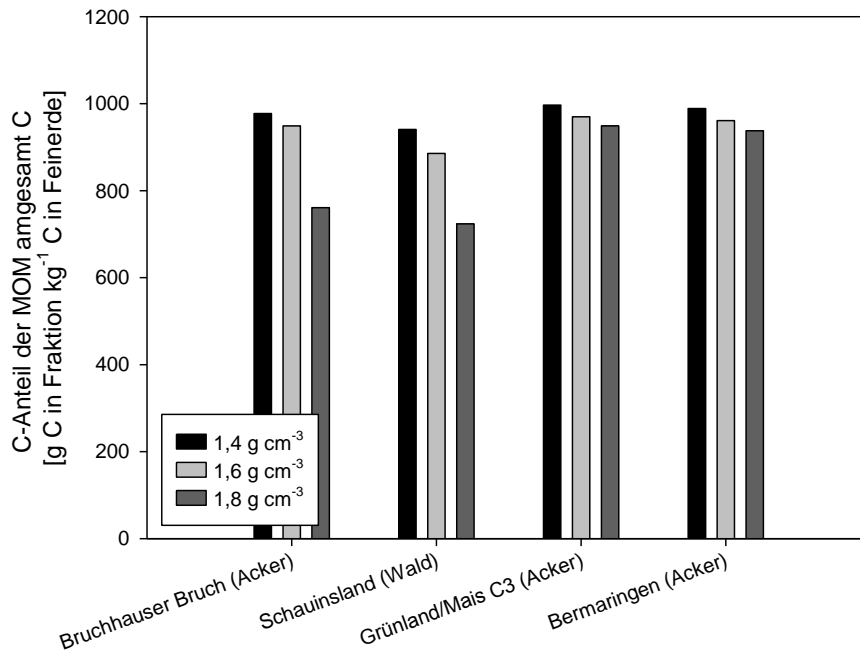


Abb. 13: Kohlestoffanteil der MOM am gesamt Kohlenstoff bei der Fraktionierung mit verschieden eingestellten Dichten der Dichtelösung

Zur Abschätzung der Reinheit der separierten leichten Fraktionen eignet sich die Kohlenstoffkonzentration der Fraktionen als Indikator. Da es sich bei den leichten Fraktionen theoretisch ausschließlich um organisches Material handeln sollte, wären  $C_{\text{org}}$ -Konzentrationen zwischen  $400 \text{ g kg}^{-1}$  und  $500 \text{ g kg}^{-1}$  zu erwarten. Darunter liegende Werte sind ein Indiz für Verunreinigungen durch vorhandene Mineralphase.

Bei Betrachtung der Kohlenstoffkonzentrationen der fIF (Abb. 14) fällt auf, dass diese deutlich unter den für organische Substanz typischen  $C_{\text{org}}$ -Konzentrationen liegen. Die olF (Abb. 15) erreicht diese Werte auch nicht, zeigt insgesamt aber deutlich höhere Kohlenstoffkonzentrationen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die fIF gegenüber der olF noch signifikant durch anhaftende Mineralphase verunreinigt ist. Es wird vermutet, dass die Ultrabeschallung einen reinigenden Effekt auf die aufschwimmende olF hat (Cerli et al., 2012). Dies wird jedoch bei der Variation der Ultraschallenergie (siehe 2.7) ausführlicher diskutiert.

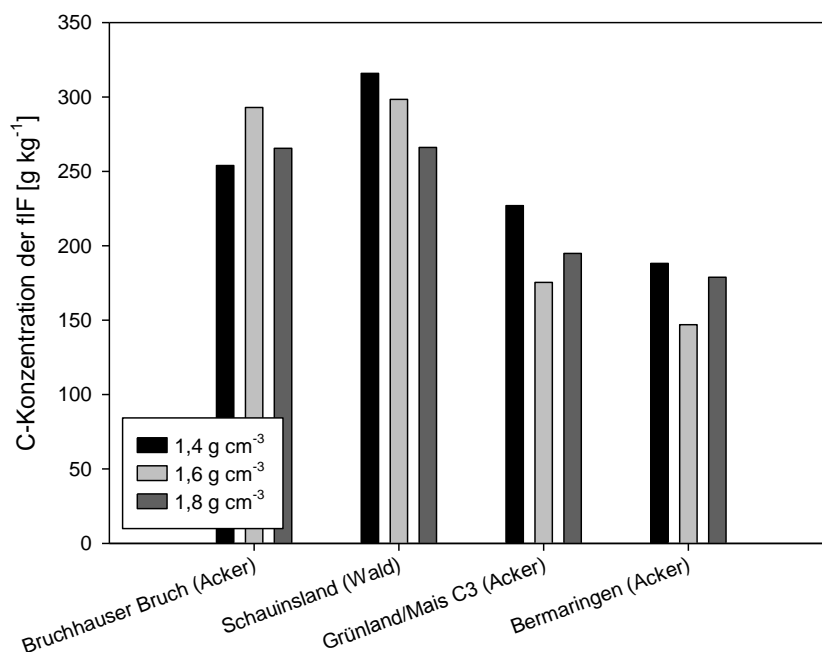


Abb. 14: Kohlenstoffkonzentration der fIF bei der Fraktionierung mit verschieden eingestellten Dichten der Dichtelösung



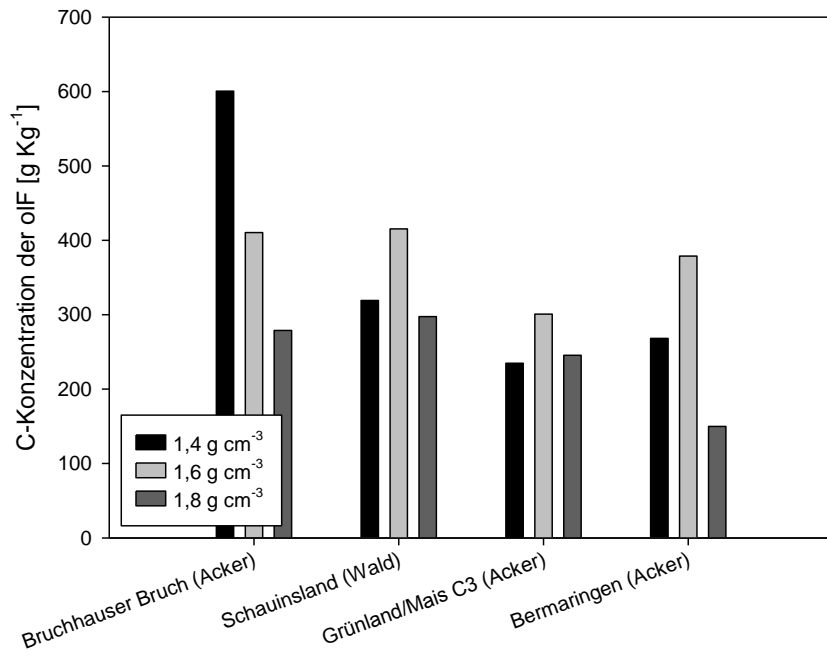


Abb. 15: Kohlenstoffkonzentration der oF bei der Fraktionierung mit verschieden eingestellten Dichten der Dichtelösung

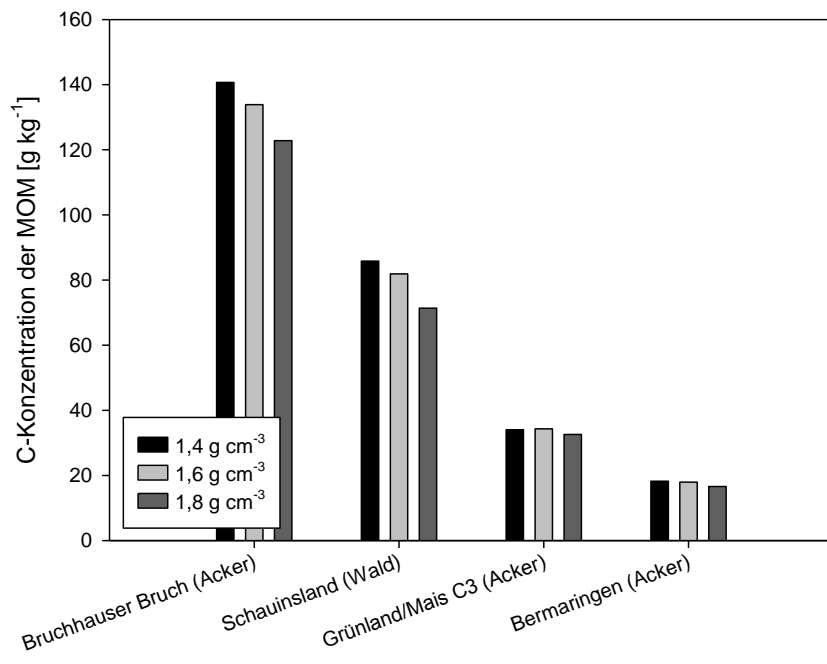


Abb. 16: Kohlenstoffkonzentration der MOM bei der Fraktionierung mit verschieden eingestellten Dichten der Dichtelösung

Mit zunehmender Trenndichte ist allgemein eine Abnahme der  $C_{\text{org}}$ -Konzentration in den leichten Fraktionen aufgrund der zunehmend aufschwimmenden Mineralphase mit ihrer geringeren  $C_{\text{org}}$ -Konzentration zu erwarten. Dieser Trend lässt sich in den Ergebnissen nur bedingt erkennen: Bei der fIF (Abb. 14) zeichnet sich dieser Trend am deutlichsten beim Standort Schauinsland (Wald) ab. Der Standort Bruchhauser Bruch (Acker) zeigt keinen Trend, bei den Standorten Grünland/Mais C3 (Acker) und Bermaringen (Acker) lässt sich dieser Zusammenhang nur bei einem Vergleich der Dichten  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$  und  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$  bestätigen. Die Konzentrationen der Dichte  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$  stützen dies nicht.

Auch bei der oIF (Abb. 15) wird der erwartete Zusammenhang nur durch einen Standort bestätigt (Bruchhauser Bruch (Acker)). Die anderen Standorte lassen keine Abnahme der Kohlenstoffkonzentration mit der Trenndichte erkennen. Vermutlich liegt dies an dem sehr geringen Gesamtanteil (Abb. 8) der leichten Fraktionen, wodurch nur eine sehr geringe absolute Menge an leichter Fraktion mit vermahlenem Filter gemessen wurde. Durch diese Messmethodik sind die Werte wahrscheinlich mit einem deutlich größeren Fehler behaftet. Dennoch geht aus der höchsten  $C_{\text{org}}$ -Konzentration, der mit einer Dichte von  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$  gewonnenen Fraktion hervor, dass diese den höchsten Anteil an partikulärer organischer Substanz aufweist.

Die MOM (Abb. 16) zeigt für die Standorte Bruchhauser Bruch (Acker) und Schauinsland (Wald) eine signifikante Abnahme der Kohlenstoffkonzentration mit der Trenndichte. Für die Standorte Grünland/Mais C3 (Acker) und Bermaringen (Acker) ist dies nicht der Fall. Dieser Unterschied erklärt sich durch die deutlich höheren Anteile leichter Fraktionen bei den Standorten Bruchhauser Bruch (Acker) und Schauinsland (Wald).

Als weiterer Indikator für die Reinheit der leichten Fraktionen eignen sich die Aluminium- und Siliziumkonzentrationen (Abb. 17, 18). Da die oIF, wie bereits festgestellt wurde, die reinere Fraktion ist und Änderungen somit besser sichtbar werden, wird vor allem diese Fraktion betrachtet. Die Trenndichte  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$  weist sowohl für Aluminium als auch für Silizium bei allen Standorten die höchste Konzentration auf, und disqualifiziert diese Dichte damit als geeignet für eine sinnvolle Fraktionierung. Die Standorte Bruchhauser Bruch (Acker) und Grünland/Mais C3 (Acker) zeigen außerdem bei  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$  mittlere, und bei  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$  die niedrigsten Aluminium- und Siliziumkonzentrationen. Für die Standorte Schauinsland (Wald) und Bermaringen (Acker) zeigt sich kein signifikanter Unterschied der Konzentrationen dieser Elemente zwischen den Trenndichten  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$  und  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$ .

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der verschiedenen Fraktionen zeigen keinerlei Trend zwischen den Fraktionen oder den verschiedenen Trenndichten. Es wird vermutet, dass die mitgemessenen Filter die Messungen des IRMS durch Schmelzbildung im Pyrolyserohr des EA (siehe 2.10) beeinträchtigt haben, und somit keine Aussagen zu Isotopieunterschieden möglich sind.

Die Datierungen wurden an den Fraktionen der verschiedenen Dichten der Standorte Schauinsland (Wald) und Bermaringen (Acker) durchgeführt. Die meisten Fraktionen wurden als rezent datiert. Eine sinnvolle Aussage über die verschiedenen Fraktionierungsdurchläufe anhand der Alter ist daher nicht möglich. Es wird vermutet, dass auch das Alter der Fraktionen durch die verwendeten Glasfaserfilter verfälscht wurde, da jeweils das feinste und potentiell älteste Material der Fraktion im Filter verblieben ist und nur das grobe potentiell jüngere Material zur Datierung verwendet wurde. Die einzige nicht als rezent datierte Fraktion ist ebenfalls mit Vorsicht zu betrachten, da es sich um fIF handelt. Die fIF des Standortes Bermaringen konnte bei einer Trenndichte von  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$  auf  $83 \text{ y} \pm 24 \text{ y}$  datiert werden. Eine geringe Kontamination dieser Fraktion

mit Holzkohlestückchen bzw. Schwarzem Kohlenstoff kann jedoch schnell zu einer Erhöhung des  $^{14}\text{C}$ -Alters führen, welches nichts mit den biologischen Prozessen in dieser Fraktion zu tun hat. Für verwendbare Datierungsergebnisse sollte daher zwingend auf alternatives Filtermaterial zurückgegriffen werden (siehe 2.10). Da die Ergebnisse der Datierungen erst lange nach den Optimierungsdurchläufen vorlagen, konnten die Erkenntnisse leider nicht in die weitere Optimierung einbezogen werden. Bei den später unabhängig von den Datierungsergebnissen verwendeten Polyethersulfonfiltern wurden jedoch weitaus realistischere Werte erzielt.

Die Gegenüberstellung der  $C_{\text{org}}$ -Konzentrationen (Abb. 19) der leichten Fraktionen bei verschiedenen Trenndichten weist bei einer Trenndichte von  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$  die reinste oIF auf. Die Trenndichte  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$  zeigt niedrigere Kohlenstoffkonzentrationen, die zusammen mit den jeweils höchsten Aluminium- und Siliziumkonzentrationen ein eindeutiges Indiz für eine Kontamination durch Mineralphase ist. Die oIF hat bei einer Trenndichte von  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$  vergleichsweise geringe Kohlenstoffkonzentrationen. Diese geringen Konzentrationen können nicht durch erhöhte Aluminium- oder Siliziumkonzentrationen bestätigt werden, weshalb sie als Artefakt der Messproblematik mit den gemahlene Filtern interpretiert werden. Die Trenndichte  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$  kann aufgrund der Beobachtungen während der Fraktionierung und aufgrund der Ergebnisse nur für den sehr leichten Niedermoorboden in Frage kommen. Für alle anderen Böden empfiehlt sich die Verwendung einer Trenndichte von  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$ .

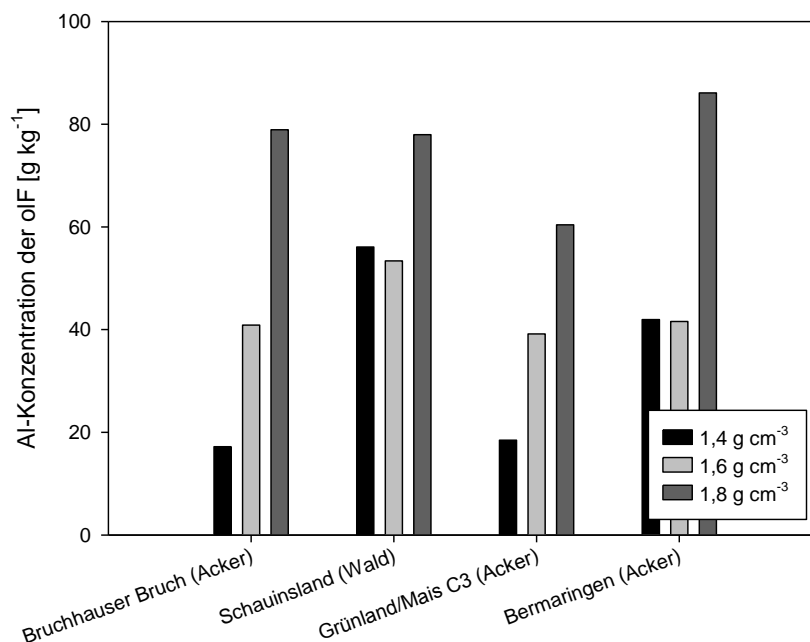


Abb. 17: Aluminiumkonzentration der oIF bei der Fraktionierung mit verschieden eingestellten Dichten der Dichtelösung

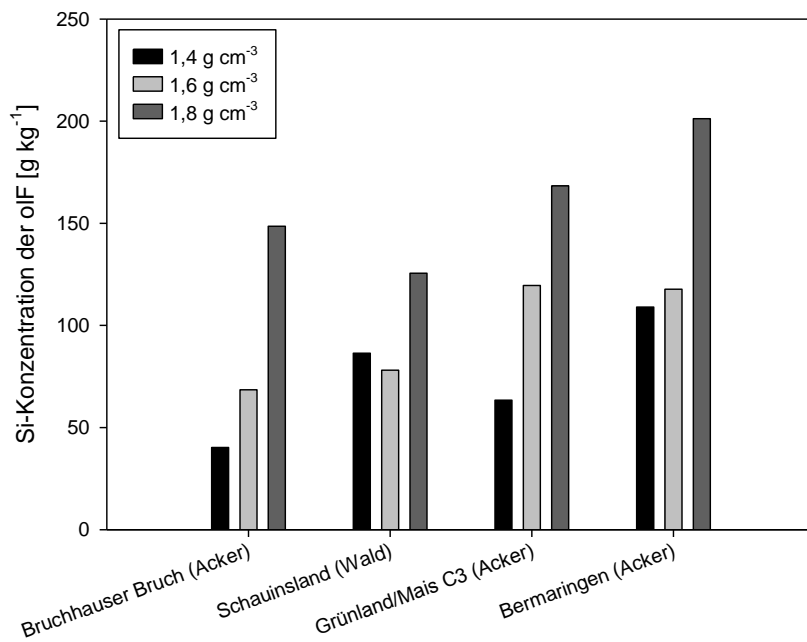


Abb. 18: Siliziumkonzentration der oIF bei der Fraktionierung mit verschiedenen eingestellten Dichten der Dichtelösung.

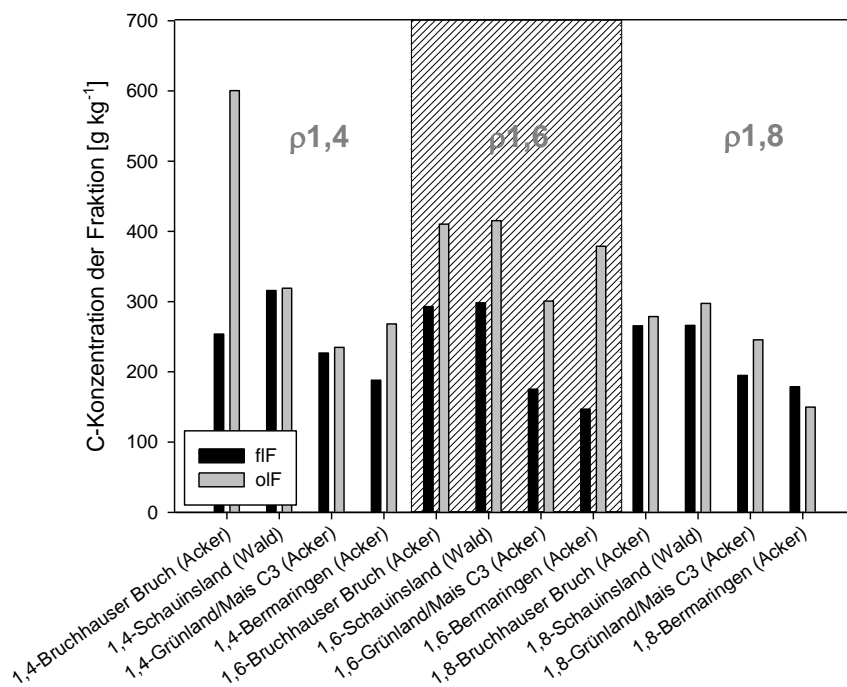


Abb. 19: Kohlenstoffkonzentrationen der leichten Fraktionen bei verschiedenen Trenndichten.

## 2.7 VARIATION DER ULTRASCHALLENERGIE

Für die Eingrenzung der idealen Ultraschallenergie zur Aggregatzerstörung wurden Fraktionierungen mit 20 J ml<sup>-1</sup>, 60 J ml<sup>-1</sup>, 175 J ml<sup>-1</sup> und 300 J ml<sup>-1</sup> verglichen. Die Trenndichte wurde aufgrund der in Kapitel 2.6 beschriebenen Ergebnisse auf 1,6 g cm<sup>-3</sup> festgelegt. Lediglich der Niedermoorboden (Bruchhauser Bruch, Acker) wurde mit einer Trenndichte von 1,4 g cm<sup>-3</sup> fraktioniert. Für die Testreihe mit 60 J ml<sup>-1</sup> konnte auf Daten der Versuchsreihe mit verschiedenen Trenndichten zurückgegriffen werden, da diese Energie dort auch Verwendung fand. Die anderen Ultraschallenergien wurden in einem Fraktionierungsversuch sequentiell an vier verschiedenen Proben (Bruchhauser Bruch (Acker), Schauinsland (Wald), Grünland/Mais C3 (Acker) und Bermaringen (Acker)) getestet. Dazu wurde nach Abtrennung der fIF zunächst mit der geringsten Energiestufe dispergiert und die entstandene Fraktion separiert. Anschließend wurde kumulativ bis zur nächsten Energiestufe dispergiert und die entstandene Fraktion separiert. Die Teilfraktionen ergaben anschließend kumulativ die oIF der jeweiligen Energiestufe. Da für Analysen sowohl Material mit vermahlenem Filter als auch zwingend filterfreies Material benötigt wird, wurde in diesem Durchlauf mit sechsfacher Wiederholung fraktioniert. Die anschließenden Messungen entsprachen dem in Kapitel 2.5 bereits beschriebenen Umfang. Die C<sub>org</sub>- und N<sub>t</sub>-Konzentrationen sowie die δ<sup>13</sup>C-Werte wurden an mindestens drei von sechs Wiederholungen mit vermahlenem Filter gemessen. Eine filterfreie Wiederholung wurde für REM-EDX Messungen verwendet, eine weitere für die <sup>14</sup>C-Datierungen.

Die jeweils applizierte Ultraschallenergie ist die entscheidende Steuergröße für Menge und Zusammensetzung der oIF. In der Literatur ist beschrieben, dass zu geringe Energien nicht alle Aggregate aufbrechen oder restliche anhaftende Mineralphase nicht gut genug von der aufschwimmenden oIF getrennt wird. Zu hohe Energien führen zu einer verstärkten Dispersion der Mineralphase, wodurch mineralische Partikel mit der oIF separiert werden (z.B. Cerli et al., 2012). Eine Ultraschallenergie, die eine realistische oIF erzeugt, darf nach diesen Erkenntnissen also weder zu hoch noch zu niedrig sein.

Diese Hypothese wird von den Kohlenstoffkonzentrationen (Abb. 20) der oIF bei verschiedenen Ultraschallenergien gestützt. Die höchste Kohlenstoffkonzentration liefert bei allen Standorten eine Ultraschallenergie von 60 J ml<sup>-1</sup>. Eine Energie von 20 J ml<sup>-1</sup> stellt sich als zu gering heraus, da die C<sub>org</sub>-Konzentration in der oIF für alle Standorte deutlich geringer ausfällt als bei 60 J ml<sup>-1</sup>. Es muss also von signifikanten Verunreinigungen der Fraktion oder unzureichendem Aufbrechen der Aggregate bei einer Dispersion mit 20 J ml<sup>-1</sup> ausgegangen werden. Die beiden höheren Energiestufen, 175 J ml<sup>-1</sup> und 300 J ml<sup>-1</sup>, weisen ebenfalls deutlich niedrigere C<sub>org</sub>-Konzentrationen auf. Dabei fällt die C<sub>org</sub>-Konzentrationen bei 300 J ml<sup>-1</sup> für alle Standorte nochmals geringer aus als bei 175 J ml<sup>-1</sup>. Dies ist ein eindeutiges Indiz dafür, dass mit zunehmender Energie zunehmend mehr Mineralphase dispergiert wird oder sogar abrasive Effekte in der Mineralphase auftreten. Die fein verteilte Mineralphase führt zunehmend zu einer Verunreinigung der oIF.

Gestützt wird diese Interpretation zudem von den Messungen der Aluminium- und Siliziumkonzentrationen in der oIF in Abhängigkeit der Ultraschallenergie (Abb. 21). Die Standorte Bruchhauser Bruch (Acker) und Grünland/Mais C3 (Acker) konnten leider nicht gemessen werden, da für eine Messung nicht genügend Material vom Filter getrennt werden konnte. Daher liegen leider nur Daten für die Standorte Schauinsland (Wald) und Bermaringen (Acker) vor. Beide Standorte weisen sowohl die geringsten Aluminium- als auch die geringsten Siliziumkonzentrationen bei einer Ultraschallenergie von 60 J ml<sup>-1</sup> auf. Dies ist ein klarer

Hinweis darauf, dass alle anderen Energien zu einer stärkeren Verunreinigung der oF mit Mineralphase führen.

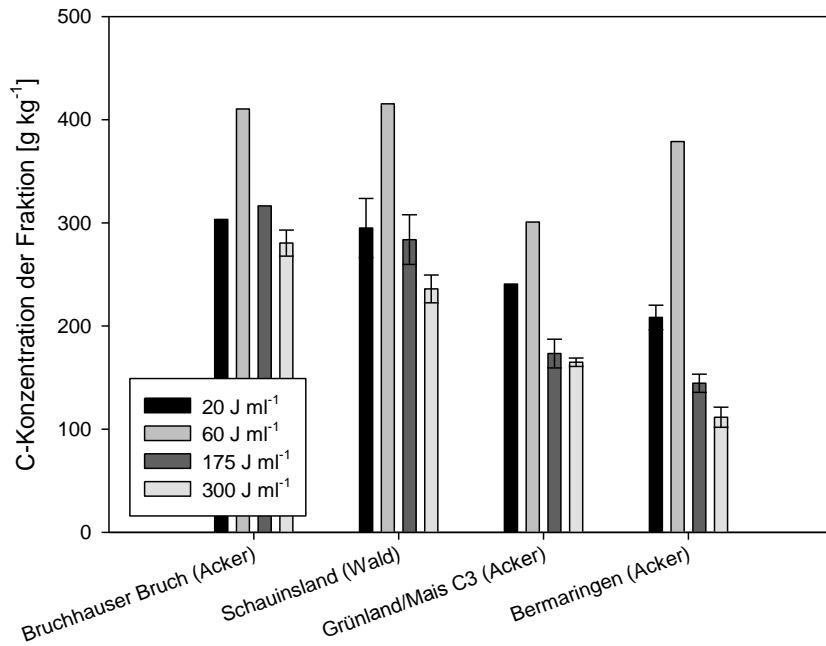


Abb. 20: Kohlenstoffkonzentration der oF in Abhängigkeit der Ultraschallenergie.

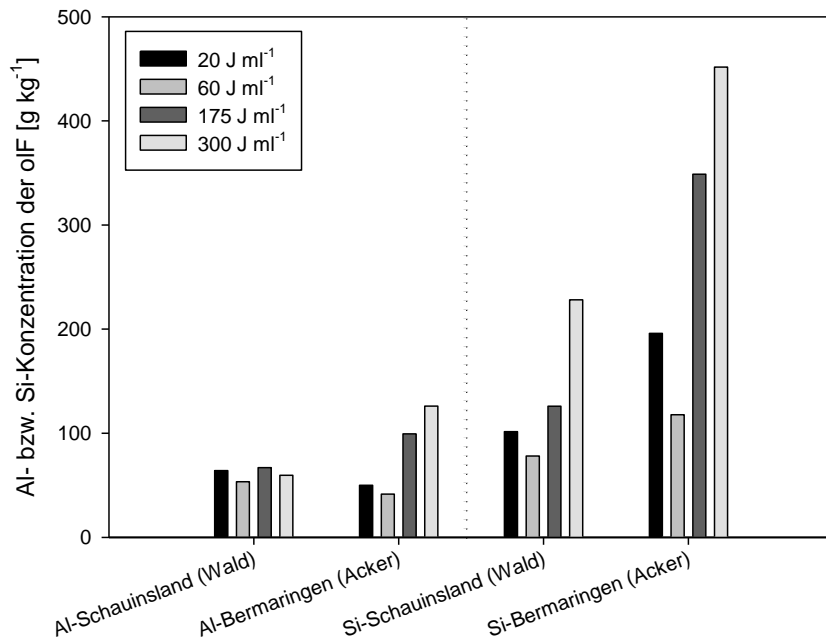


Abb. 21: Aluminium und Siliziumkonzentrationen der oF in Abhängigkeit der Ultraschallenergie.

Auch eine Betrachtung des C/N-Verhältnisses der oIF in Abhängigkeit der applizierten Ultraschallenergie (Abb. 22) stützt diese Interpretation. Die Mineralböden Schauinsland (Wald) und Bermaringen (Acker) zeigen bei hohen Energien ein engeres C/N-Verhältnis was für einen verstärkten Einfluss durch die MOM spricht. Lediglich der Niedermoorstandort (Bruchhauser Bruch (Acker)) spiegelt diesen Trend nicht wider. Es wird vermutet, dass hier in der MOM noch schwer abbaubare organische Partikel vorliegen die erst bei höheren Energien frei werden und in die oIF geraten. Aufgrund dieser Beobachtung muss hinterfragt werden, ob die gebildeten Fraktionen eines organischen Bodens überhaupt vergleichbar sind mit denen der Mineralböden. Insgesamt erscheint es fraglich, ob eine Dichtefraktionierung derartiger Böden sinnvoll ist.

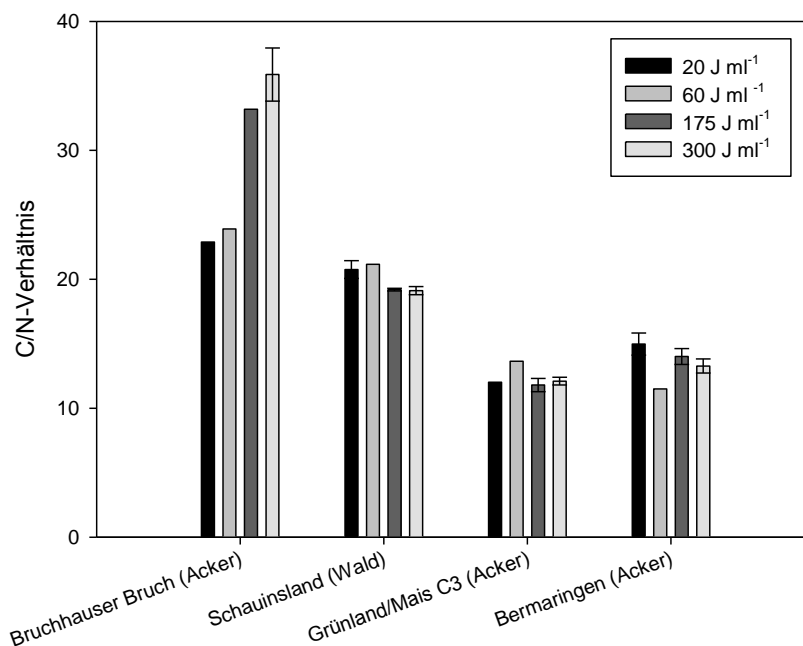


Abb. 22: C/N-Verhältnisse oIF in Abhängigkeit der Ultraschallenergie.

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der verschiedenen Fraktionen zeigen keinerlei Trend zwischen den verschiedenen Ultraschallenergien. Es wird wiederum vermutet, dass die mitgemessenen Filter die Messungen des IRMS beeinträchtigt haben und somit keine Aussagen zu Isotopieunterschieden möglich sind.

Auch bei diesem Optimierungsschritt lieferten die Datierungen der verschiedenen Fraktionen alle rezente Alter. Der Grund für die jungen Datierungen der leichten Fraktionen ist hier sicherlich ebenso in den verwendeten Glasfaserfiltern zu suchen wie bei den Datierungen der verschiedenen Trenndichten. Leider können deshalb auch hier keine Aussagen zu den Altern der jeweiligen Fraktionen getroffen werden.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann die Ultraschallenergie mit  $60 \text{ J ml}^{-1}$  eindeutig als geeignetste Ultraschallenergie empfohlen werden. Folglich wurden alle Böden des optimierten Fraktionierungsdurchlaufs mit dieser Energie dispergiert.

## 2.8 DISPERSION MIT GLASKUGELN

Als Alternative zur Ultraschalldispersion wurde die Dispersion mit Glaskugeln und variierenden Schüttelzeiten (2h, 12h, 24h) geprüft (John et al., 2005; Helfrich et al. 2006). Eine derartige Dispersionsmethode hätte den Vorteil, dass keine Ultraschallsonotrode benötigt werden würden und ein einfacher Laborschüttler ausreichen würde. Diese Untersuchung führten wir in Kooperation mit Frau Dr. Helfrich vom Institut für Agrarrelevante Klimaforschung am Johann Heinrich von Thünen-Institut in Braunschweig durch. Frau Dr. Helfrich hat Erfahrung mit dem Einsatz von Glaskugeln als Dispersionsmittel in der Dichtefraktionierung und hat uns daher ihre Hilfe angeboten. Die Fraktionierung der Proben wurde von Frau Dr. Helfrich in ihrem Institut durchgeführt. Die Gewinnung der Fraktionen wurde unter den gleichen Randbedingungen der bisherigen Fraktionierungsdurchläufe und parallel zu der Optimierung der Ultraschallenergie durchgeführt. Alle anderen Schritte bei der Dichtefraktionierung blieben unverändert. Als Trenndichten kamen  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$  für den Niedermoorboden und  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$  für alle anderen Böden zum Einsatz, wobei die gewonnenen Fraktionen aus den Filtern ausgeklopft wurden. Dadurch erhöhten sich zwar die Verluste der Fraktionen vor den Analysen, die Problematik durch vermahlene Filter wurde dadurch jedoch umgangen. Folgende Böden wurden zur Untersuchung dieser Methode herangezogen. Bruchhauser Bruch (Acker), Schauinsland (Grünland), Grünland/Mais C3 (Acker) und Bermaringen (Acker). Die Analyse der gespülten und getrockneten Fraktionen erfolgte wieder am Institut für Bodenkunde der Leibniz Universität Hannover. Dabei wurden an den gewonnenen Fraktionen jeweils C- und N-Konzentration sowie  $\delta^{13}\text{C}$  gemessen. Ebenso wurden bei diesem Fraktionierungsdurchlauf an ausgewählten Proben mit REM-EDX die Aluminium- und Siliziumkonzentrationen gemessen. Fraktionierungen und Messungen mittels EA-IRMS wurden mit drei Wiederholungen durchgeführt, die REM-EDX-Messungen erfolgten nur an einer Wiederholung. Nach einer ersten Betrachtung der Ergebnisse wurde darauf verzichtet,  $^{14}\text{C}$ -Datierungen an diesen Fraktionen durchzuführen.

Die Betrachtung der Massenverteilung auf die verschiedenen Fraktionen (Abb. 23) zeigt erwartungsgemäß mit zunehmender Schüttelzeit eine Zunahme der olF. Bei alleiniger Betrachtung der olF (Abb. 24) als relevante Fraktion wird dies besonders deutlich. Dadurch kann grundsätzlich bestätigt werden, dass die gewählten Schüttelzeiten in einem Bereich liegen, der die olF signifikant beeinflusst.

Die relativen Masseverluste durch die Fraktionierung (Abb. 25) zeigen eine abnehmende Tendenz mit zunehmender Schütteldauer. Eine Hypothese zur Erklärung dieser Beobachtung ist der zunehmende Abrieb der Glaskugeln mit der Schüttelzeit. Diese Hypothese kann jedoch nicht durch Frau Dr. Helfrichs bisherige Erfahrungen mit der Glaskugeldispersion gestützt werden und müsste durch umfangreichere Untersuchungen geprüft werden.

Die Kohlenstoffkonzentrationen  $C_{\text{org}}$ -Konzentrationen der olF (Abb. 26) sind in diesem Fall weniger artefaktbehaftet, da die Messungen ohne vermahlene Filter erfolgte. Keine der Schüttelzeiten zeigte ein signifikantes Konzentrationsmaximum, so dass der Reinheitsgrad der olF unabhängig von der Schüttelzeit zu werten ist.

Die Kohlenstoffkonzentrationen  $C_{\text{org}}$ -Konzentrationen der olF (Abb. 26) sind in diesem Fall weniger artefaktbehaftet, da die Messungen ohne vermahlene Filter erfolgte. Keine der Schüttelzeiten zeigte ein signifikantes Konzentrationsmaximum, so dass der Reinheitsgrad der olF unabhängig von der Schüttelzeit zu werten ist.



Auch die Konzentrationen von Aluminium und Silizium (Abb. 27) zeigen keinen klaren Zusammenhang mit der Schüttelzeit. Es kann keine Schüttelzeit identifiziert werden, die regelmäßig die geringsten Anteile an Mineralphase aufweist. Im Gegensatz zur Ultraschallmethodik erscheint die Dispersion mit Glaskugeln bei den vorliegenden Böden deutlich schlechter definiert zu sein.

Die  $\delta^{13}\text{C}$  Werte der verschiedenen Fraktionen zeigen nur bei einem Standort eine zunehmende Verunreinigung der oIF mit Mineral-assoziiertes organischer Substanz mit zunehmender Schüttelzeit (Abb. 28). Der Standort Schauinsland (Grünland) weist bei 2h und 12h vergleichbare  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für fIF und oIF auf, während für die MOM eine schwerere Isotopensignatur erkennbar ist. Bei 24h Schüttelzeit liegt der  $\delta^{13}\text{C}$  Wert der oIF zwischen dem der fIF und der MOM. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass bei diesem Standort bei 24h Schüttelzeit eine Verunreinigung der oIF durch Anteile der MOM stattfindet. Für alle anderen Standorte ist kein eindeutiger Trend zu erkennen.

Die Betrachtung der C/N-Verhältnisse der verschiedenen Fraktionen in Abhängigkeit der Schüttelzeit (Abb. 29) lässt nur erkennen, dass die MOM auch bei dieser Methode in allen Fällen das erwartungsgemäß engste C/N-Verhältnis aufweist. Einen erkennbaren Zusammenhang mit der Schüttelzeit gibt es jedoch nicht.

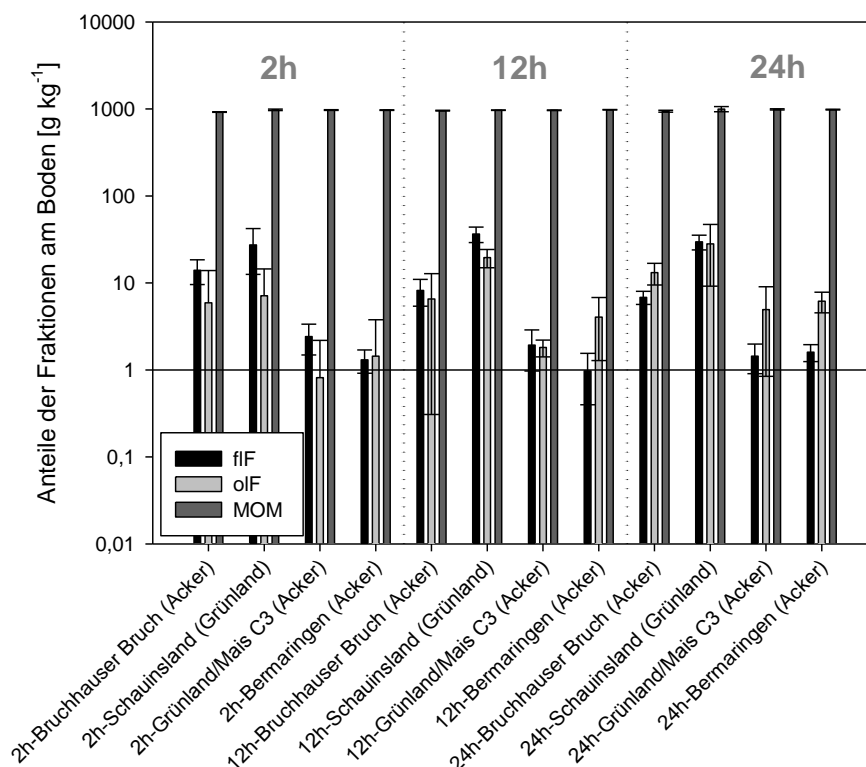


Abb. 23: Anteile der Fraktionen am Boden in Abhängigkeit der verschiedenen Schüttelzeiten.

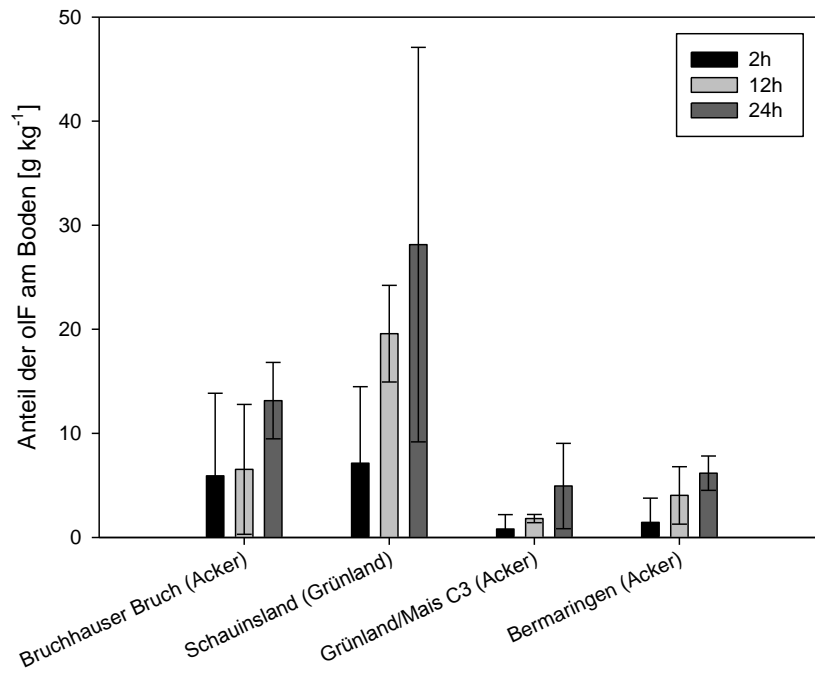


Abb. 24: Anteile der oF am Boden in Abhängigkeit der verschiedenen Schüttelzeiten

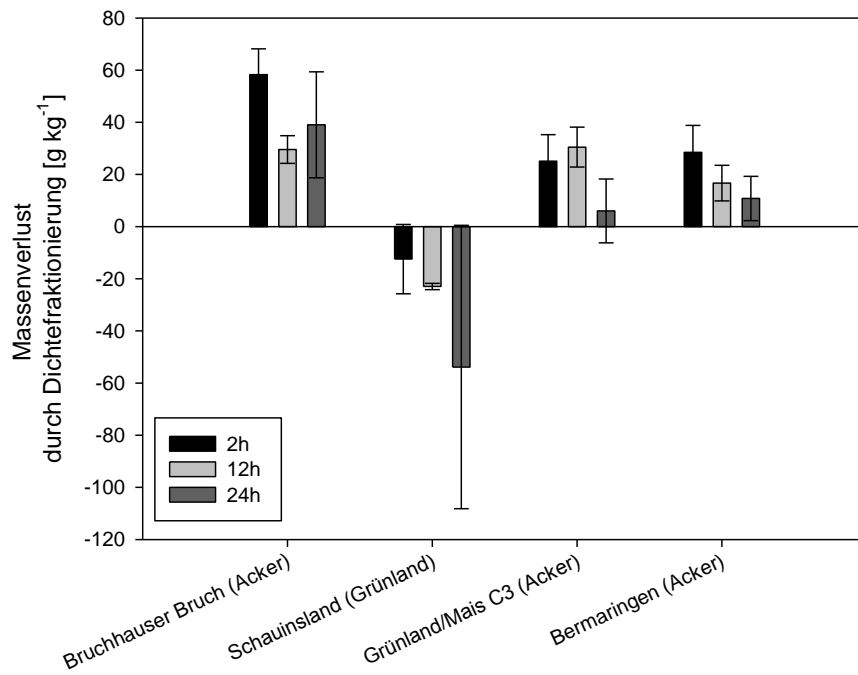


Abb. 25: Massenverlust durch Dichtefraktionierung in Abhängigkeit der verschiedenen Schüttelzeiten

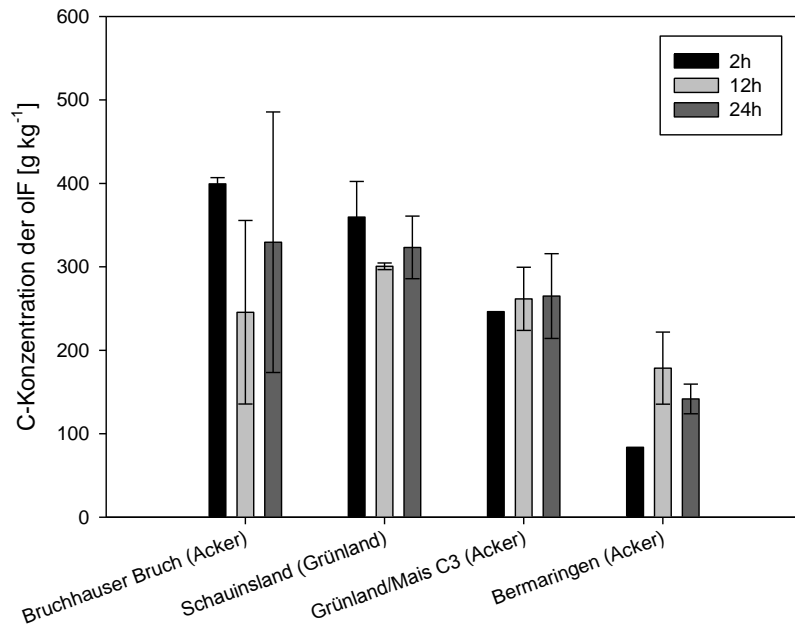


Abb. 26: Kohlenstoffkonzentration der oF in Abhängigkeit der verschiedenen Schüttelzeiten

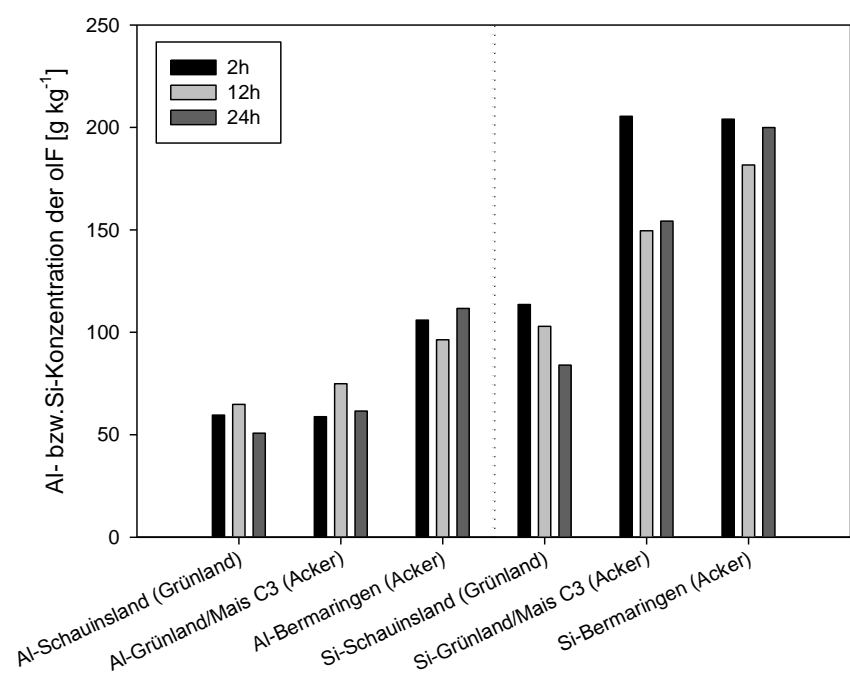


Abb. 27: Aluminium und Siliziumkonzentrationen der oF in Abhängigkeit der verschiedenen Schüttelzeiten.

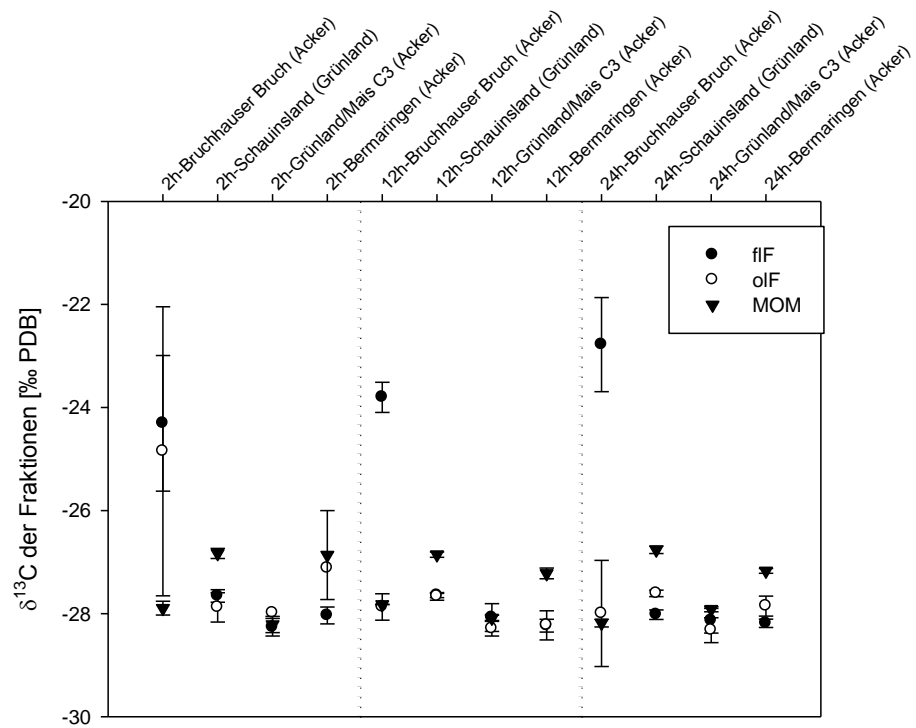


Abb. 28:  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der verschiedenen Fraktionen in Abhängigkeit der Schüttelzeiten.

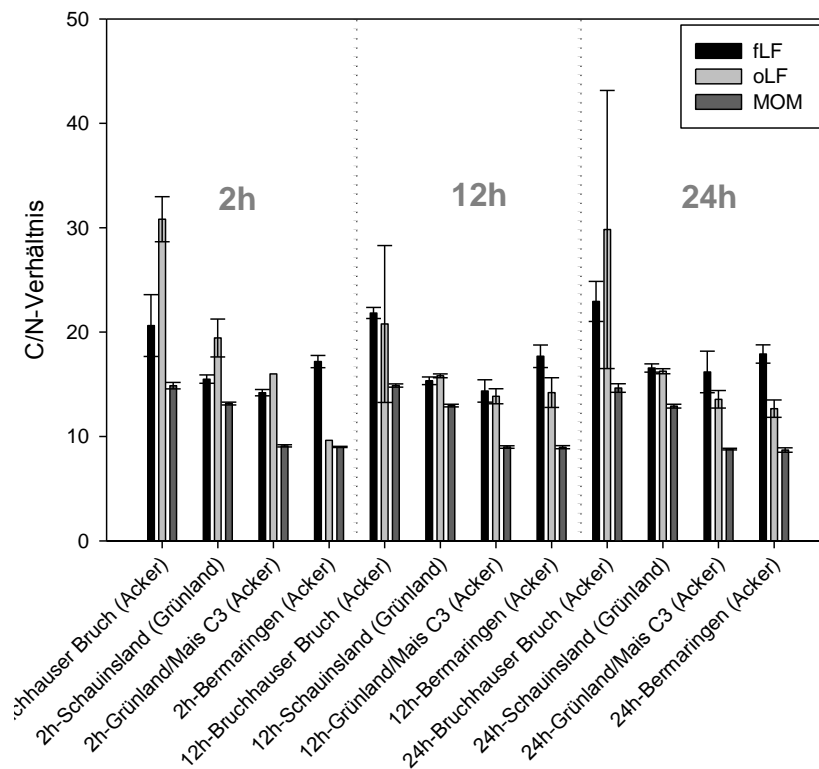


Abb. 29: C/N-Verhältnisse der verschiedenen Fraktionen in Abhängigkeit der Schüttelzeiten.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es zwar möglich ist, mit Glaskugeln und unterschiedlichen Schüttelzeiten Einfluss auf den Massenanteil der oIF zu nehmen, die Reinheit der Fraktion lässt sich aber nicht so gut steuern wie bei der Dispersion mit einer Ultraschallsonotrode. Die Separation einer realistischen oIF ist daher mit der Ultraschallmethode besser möglich. Aus diesem Grund wird für die spätere Fraktionierung mit optimierten Parametern auch die Ultraschalldispersion gewählt.

## 2.9 VERGLEICH MIT MITTLERER INFRAROTSPEKTROSKOPIE (MIR)

Da die Dichtefraktionierung nach der hier untersuchten Methode mit einem deutlichen Arbeitsumfang im Labor verbunden ist, liegt es nahe nach alternativen Methoden zu suchen, die eine schnellere Abschätzung der verschiedenen Fraktionen zulassen. Eine grundsätzlich vielversprechende Methode stellt hier die mittlere Infrarotspektroskopie (MIR) dar (Bornemann et al., 2010). Für einen Vergleich war es daher vorgesehen, jeweils ein Aliquot der beprobten Böden in Kooperation mit dem Institut für Nutzpflanzenwissenschaften und Ressourcenschutz der Universität Bonn mit MIR untersuchen zu lassen. In Gesprächen mit Herrn Dr. Welp (Institut für Nutzpflanzenwissenschaften und Ressourcenschutz, Universität Bonn) stellte sich heraus, dass eine sinnvolle Messung und Abschätzung der funktionalen Fraktionen mittels MIR im vorliegenden Fall leider nicht möglich war. Dies wurde damit begründet, dass die Anzahl an ähnlichen Böden im vorliegenden Fall viel zu gering für eine Kalibrierung des MIR-Systems wäre. Messungen mit verlässlichen Ergebnissen waren mit dem gegebenen Probenumfang daher leider nicht möglich.

## 2.10 ERPROBUNG ALTERNATIVER FILTER

Bislang wurden zur Filtration und Waschung der leichten Fraktionen Glasfaserfilter (Whatman, GF6, 55mm) verwendet. Aufgrund der rauen Oberfläche ließ sich die jeweils anhaftende Fraktion für weitere Analysen auch nach der Gefriertrocknung niemals vollständig von Filter trennen. Stichprobenartige Messungen einiger ausgeklopfter Filter ergaben  $C_{\text{org}}$ -Konzentrationen in den Filtern von 2%. Aufgrund dieser Tatsache hielten wir die Gefahr einer Fraktionierung zwischen ausgeklopftem Anteil und im Filter verbleibenden Anteil für gegeben. Für die  $C_{\text{org}}$ -,  $N_{\text{t}}$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ -Messung wurden daher alle gewonnenen leichten Fraktionen mit Filter vermahlen und gemessen. Anschließend wurde der Messwert rechnerisch um die Filtermasse korrigiert. Dieses Messprinzip war jedoch für die REM-EDX Messungen und die  $^{14}\text{C}$ -Datierung nicht möglich. Hierfür musste zwingend auf filterfreies, also ausgeklopftes, Material zurückgegriffen werden (siehe 2.4). Zudem erwies sich die C/N-Messung mit vermahlenem Filtermaterial als problematisch. Durch die Verdünnung waren für die Analyse größere Einwaagen nötig. Dabei stellte sich jedoch der hohe Anteil an silikatischem Filtermaterial als problematisch heraus, da dieser durch Schmelzbildung im Pyrolyserohr des EA die Gasentwicklung hemmen und so die Messung beeinflussen konnte. Dies zeigte sich in einer ungleichmäßigen Form des  $\text{CO}_2$ -Peaks bei der Messung. Wenn die Einwaage jedoch kleinstmöglich gewählt wurde, waren in den meisten Fällen trotzdem realistische C/N-Messungen möglich. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Messung war weitaus sensibler und führte so in keinem Fall zu verwertbaren Ergebnissen. Durch diese Problematik, die sich leider erst nach den Variationsdurchläufen von Trenndichte und verschiedenen Energien abzeichnete, wurde die Notwendigkeit alternativer Filter deutlich. Daher wurden für die folgenden Fraktionierungen (alle Böden mit optimaler Trenndichte und Ultraschallenergie, Fraktionierung von trocken gesiebttem Material) Polyethersulfonfilter (Pall Corporation, Supor®-450, 0,45 $\mu\text{m}$ , 90mm) verwendet. Diese Filter haben den Vorteil, dass sich durch ihre glatte Oberfläche (Abb. 30) die gewonnene Fraktion nahezu rückstandsfrei überführen lässt, was bei den rauen Glasfaserfiltern (Abb. 31) nicht der Fall ist. Außerdem wird durch den definierten Porendurchmesser

von  $0,45\mu\text{m}$  eindeutig zwischen POM und DOM differenziert. Abbildung 32 zeigt den Vergleich des im Filter verbleibenden Materials am Beispiel einer oIF.

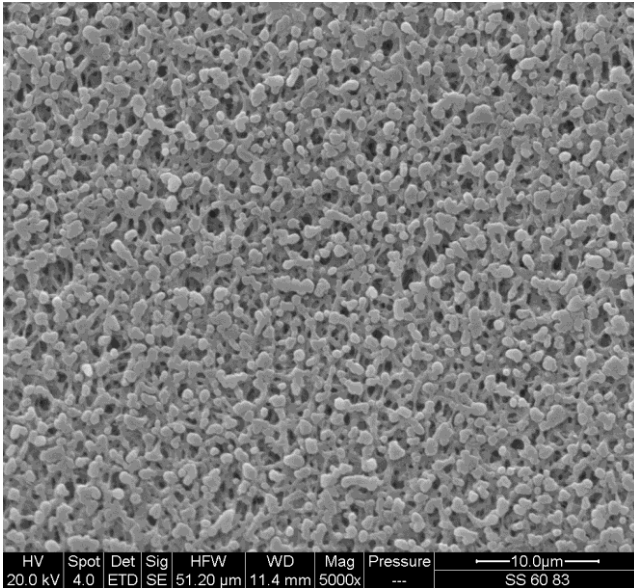


Abb. 30: REM-Aufnahme eines Polyethersulfonfilters

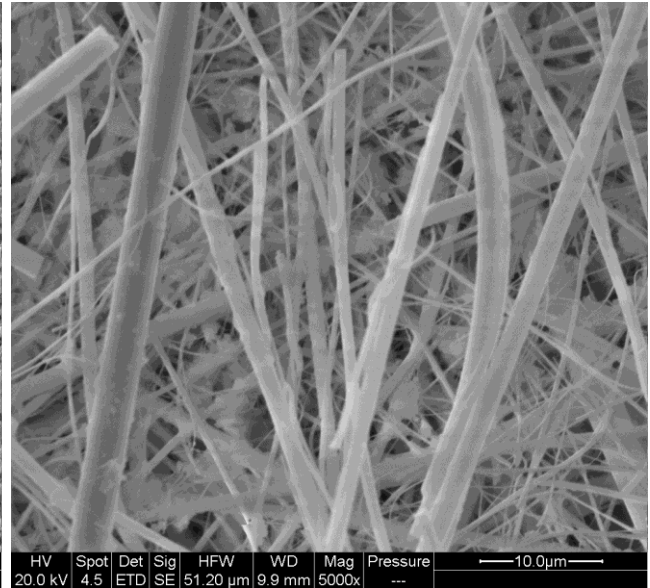


Abb. 31: REM-Aufnahme eines GF6 Glasfaserfilters



Abb. 32: Links ein Glasfaserfilter nach dem Ausklopfen der gefriergetrockneten oIF, rechts ein Polyethersulfonfilter nach dem Abspülen der gewonnenen Fraktion.

## 2.11 UNTERSUCHUNG DER SPÜLLÖSUNG

Weiteren Untersuchungsbedarf sahen wir bei der Frage inwiefern die Dichtelösung sowie die Spüllösungen zu den Verlusten während Fraktionierung beitragen. Insbesondere die Frage nach  $C_{org}$ - und  $N_T$ -Verlusten durch eventuelle Wechselwirkungen mit der Dichtelösung sowie Auswaschungen durch die spätere Spülung der MOM hielten wir für wichtig. Dazu wurden bei einigen Proben nach Abtrennung der leichten Fraktionen jeweils 20 ml der Dichtelösung und 20 ml des Spülwassers jedes Spüldurchgangs der MOM in zweifacher Wiederholung entnommen. Nach erfolgter Gefriertrocknung der gefrorenen Lösungen wurde der Trockenrückstand quantifiziert und die  $C_{org}$ - und  $N_T$ -Konzentrationen am Elementaranalysator gemessen. Im Anschluss daran wurden die Gesamtgehalte der Dichtelösung und der jeweiligen Spüldurchgänge berechnet und die kumulative Gesamtmasse an ausgespültem Kohlenstoff und Stickstoff bestimmt.

In Abb. 33 sind die kumulativen absoluten  $C_{org}$ - und  $N_T$ -Gehalte der Dichte- und Spüllösungen zusammen mit den absoluten  $C_{org}$ - und  $N_T$ -Verlusten während der gesamten Fraktionierung dargestellt. Im Fall von Stickstoff fällt auf, dass die kumulativen Gehalte der Spüllösung den Gesamtverlusten während der Fraktionierung entsprechen oder sogar größer sind als diese. Es wird also deutlich, dass sich die  $N_T$ -Verluste allein mit der Auswaschung durch die Dichtelösung und den Spüllösungen erklären lassen. Auch im Fall von Kohlenstoff werden signifikante Anteile mit der Dichte- und den Spüllösungen ausgewaschen. Da die Gesamtverluste allerdings deutlich variabler sind, ist eine Abschätzung des ausgewaschenen Anteils schwieriger.

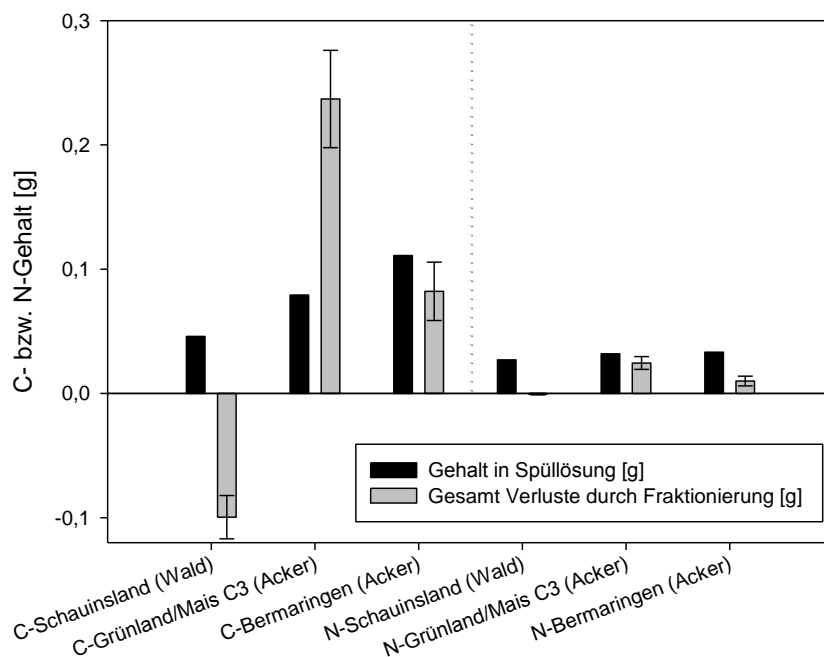


Abb. 33: Absolute C- und N-Verluste durch die Fraktionierung sowie kumulative C- und N-Gehalte der verwendeten Lösungen eines Fraktionierungsdurchgangs.

## 2.12 ZUSAMMENFASSUNG: ABLAUF DER OPTIMIERTEN DICHTEFRAKTIONIERUNG

### 2.12.1 PROBENVORBEREITUNG

Die Methode sollte aus Gründen der Vergleichbarkeit immer mit vergleichbar vorbehandeltem Bodenmaterial durchgeführt werden. Da 2 mm gesiebtes Material eine etablierte Standardgröße darstellt, empfiehlt es sich, diese Siebung zu verwenden. Größere Siebungen haben zwar keinen Einfluss auf die Funktionalität der Methode, können aber durch den höheren Skelettanteil zu Verschiebungen in der Verteilung auf die Fraktionen führen. Ebenso empfiehlt sich die Verwendung von luftgetrockneten Proben, da so keine größeren Mengen an Bodenwasser mit zusätzlichem Natriumpolywolframat ausgeglichen werden müssen. Eine zusätzliche Bestimmung des aktuellen Restwassergehalts ist allerdings auch bei luftgetrockneten Proben unerlässlich, um später die tatsächliche Trockeneinwaage berechnen zu können.

### 2.12.2 HERSTELLUNG DER NATRIUMPOLYWOLFRAMAT-LÖSUNG

Um eine Dichte von knapp  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$  zu erzielen werden zunächst 1725 g Natriumpolywolframat in 2000 ml vollentsalztem Wasser gelöst. Anschließend erfolgt die exakte Einstellung durch wiegen definierter Volumina und vorsichtiger Zugabe von wenigen g weiteren Natriumpolywolframats. Genauigkeiten von  $\pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$  sind so einfach einzustellen und ausreichend.

### 2.12.3 VORBEREITUNG UND BEDARF VON LABORMATERIALIEN

- Pro durchgeführte Fraktionierung wird ein transparenter Zentrifugenbecher benötigt (250 ml). Dieser Becher muss beschriftet und gewogen sein.
- Pro Fraktionierung werden zwei Polyethersulfonfilter ( $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ , 90 mm) in je einem verschließbaren 20 ml Probenröhrchen benötigt (1x für fIF, 1x für oIF). Die Röhrchen mit Filter müssen beschriftet und gewogen sein.
- Eine großvolumige Kolbenhubpipette muss mit einer abgeschnittenen Spitze versehen werden (dient zum Absaugen aufschwimmender leichter Fraktion).
- Die tatsächliche Ausgangsleistung der Ultraschallsonotrode muss bekannt sein. Dazu benötigen falls in mehreren Kalibrierreihen die tatsächliche Ausgangsleistung bestimmen. Die Kalibration erfolgt jeweils kalorimetrisch über die Erwärmung eines definierten Wasservolumens in einem Dewargefäß. Dabei ist auf eine konstante Eintauchtiefe der Sonotrode von 1,5cm zu achten. Die Leistung ergibt sich dann aus:  $P [\text{J s}^{-1}] = \frac{4,182 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \times m(\text{Wasser})[\text{kg}] \times \Delta T [\text{K}]}{\Delta t [\text{s}]}$ .
- Vorratsflasche mit Natriumpolywolframat
- Spritzflasche mit Natriumpolywolframat
- Absaugapparatur mit passenden Büchnertrichtern für die Polyethersulfonfilter
- Zentrifuge bis 6000g
- Gefriertrocknung
- Feinmaschige Nylongaze zum Abdecken der Proben während der Gefriertrocknung
- Glasstäbe
- Leitfähigkeitsmessgerät



#### 2.12.4 DURCHFÜHRUNG DER FRAKTIONIERUNG

1. Etwa 25 g der Bodenprobe in einen Zentrifugenbecher einwiegen. Wenn zu erwarten ist, dass der Anteil der leichten Fraktionen sehr gering ausfällt und für weiterführende Fraktionierungen sonst nicht genügend Material zu Verfügung steht, kann auch mehr Material eingewogen werden. Um eine saubere Fraktionierung zu gewährleisten, sollten 50 g jedoch nicht überschritten werden.
2. 125 ml Natriumpolywolframatlösung hinzugeben und vorsichtig mit einem Glasstab rühren. Dabei darauf achten, dass die komplette Bodenprobe mit der Dichtelösung benetzt wird, keine Luftblasen eingeschlossen sind und auch große Partikel frei aufschwimmen können. Nicht zu stark rühren um verfrühte Aggregatzerstörung zu vermeiden. Den Glasstab und die Wandung der Flasche mit Dichtelösung aus der Spritzflasche über der Probe spülen um Verluste zu vermeiden.
3. Die Probe solange ruhen lassen bis die Dichtelösung wieder deutlich klarer wird und die Trennung der meisten Partikel nach optischem Befund abgeschlossen ist. Dies kann mehrere Stunden dauern.
4. Die Probe bei 2000 g für 20 min zentrifugieren, um auch eine Trennung der feinsten Partikel zu ermöglichen. Danach sollte die Probe nochmals klarer und der Bodensatz gefestigt sein.
5. Den gewogenen Filter für die fIF in den Büchnertrichtern auf die Absaugapparatur setzen und Vakuumpumpe einschalten.
6. Aufgeschwommene fIF mit Kolbenhubpipette absaugen und auf den Filter transferieren. Darauf achten, dass die gesamte aufgeschwommene fIF überführt wird. Falls nötig, nochmals etwas Dichtelösung in den Zentrifugenbecher geben, um auch Reste zu überführen. Dabei darauf achten, dass der Bodensatz nicht mit überführt wird. Alternativ kann die Probe bei stabilem Bodensatz auch dekantiert werden.
7. Die abgesaugte Natriumpolywolframatlösung wieder in den Zentrifugenbecher überführen. Dabei darauf achten, dass das anfängliche Volumen nicht überschritten wird, da durch zwischenzeitliches Spülen jetzt mehr Dichtelösung zur Verfügung steht.
8. Die auf den Filter überführte fIF solange mit vollentsalztem Wasser spülen, bis die Leitfähigkeit des durchlaufenden Wassers kleiner  $50 \mu\text{S cm}^{-1}$  ist. Anschließend den Filter mit der Fraktion in das entsprechende ausgewogene Probenröhrchen überführen. Eventuell im Büchnertrichter verbliebenes Material mit vollentsalztem Wasser ebenfalls in das Probenröhrchen überspülen. Probenröhrchen verschließen und einfrieren.
9. Den im Zentrifugenbecher verbliebenen Boden mit der Dichtelösung aufschütteln bis dieser vollkommen suspendiert ist.
10. Die suspendierte Bodenprobe mit der Ultraschallsonotrode disaggregieren. Dabei eine Eintauchtiefe der Sonotrode von 1,5 cm gewährleisten und eine Energie von  $60 \text{ J ml}^{-1}$  anwenden. Die applizierte Gesamtenergie wird über die Beschallungsdauer gesteuert und berechnet sich über die anfangs bestimmte tatsächliche Ausgangsleistung der Ultraschallsonotrode nach:  $t[\text{s}] = V[\text{ml}] \frac{E[\text{J ml}^{-1}]}{P[\text{J s}^{-1}]}$   
Das Volumen setzt sich dabei aus dem Volumen der Dichtelösung und dem Volumen des festen Bodenanteils zusammen. Für die Bestimmung des Volumens des festen Bodenanteils kann eine pauschale Dichte der Festsubstanz von  $2,5 \text{ g cm}^{-3}$  angenommen werden.
11. Nach erfolgter Disaggregation die Probe mehrere Stunden stehen lassen, um eine Separation der Fraktionen zu ermöglichen.
12. Die Probe bei 2000 g für 20 min zentrifugieren, um auch eine Trennung der feinsten Partikel zu ermöglichen. Danach sollte die Probe nochmals klarer und der Bodensatz gefestigt sein.

13. Aufgeschwommene oIF mit Kolbenhubpipette absaugen und auf den Filter transferieren. Darauf achten, dass die gesamte aufgeschwommene oIF überführt wird. Falls nötig, nochmals etwas Dichtelösung in den Zentrifugenbecher geben, um auch Reste zu überführen. Dabei darauf achten, dass der Bodensatz nicht mit überführt wird. Alternativ kann die Probe bei stabilem Bodensatz auch dekantiert werden.
14. Die abgesaugte Natriumpolywolframatlösung wird verworfen und dem Recycling zugeführt.
15. Die auf den Filter überführte oIF solange mit vollentsalztem Wasser spülen, bis die Leitfähigkeit des durchlaufenden Wassers kleiner  $50 \mu\text{S cm}^{-1}$  ist. Anschließend den Filter mit Fraktion in das entsprechende ausgewogene Probenröhrchen überführen. Eventuell im Büchnertrichter verbliebene Fraktion mit vollentsalztem Wasser ebenfalls in das Probenröhrchen überspülen. Probenröhrchen verschließen und einfrieren.
16. Der verbliebene Bodensatz ist nun frei von leichter Fraktion. Noch enthaltenes organisches Material liegt Mineral-assoziiert vor. Den Zentrifugenbecher nun mit vollentsalztem Wasser füllen und das verbliebene Bodenmaterial aufschütteln. Anschließend die Probe bei 6000 g für 30 min zentrifugieren und die Leitfähigkeit im Überstand messen. Danach den Überstand verworfen.
17. Schritt 16 solange wiederholen, bis die Leitfähigkeit im Überstand kleiner als  $50 \mu\text{S cm}^{-1}$  ist. Anschließend die Probe im Zentrifugenbecher einfrieren.
18. Die gefrorenen Fraktionen mit feiner Nylongaze abdecken und anschließend gefriertrocknen.
19. Nach vollständigem Wasserentzug die gewonnenen Fraktionen mit Behältern rückwiegen, um Verluste zu vermeiden. Anschließend die Nettogewichte berechnen und die Massenbilanz erstellen.

## 3 Anwendung der optimierten Methode

Der eigentliche Vergleich der verschiedenen Standorte hinsichtlich klimatischer und nutzungsbedingter Einflüsse auf die verschiedenen Fraktionen wurde erst nach Abschluss der Methodenüberprüfung mit der optimierten Dichtefraktionierung durchgeführt.

### 3.1 MATERIAL UND METHODEN

Entsprechend der in Abschnitt 2 dargestellten Ergebnisse wurden für die abschließende Fraktionierung 2mm gesiebte Proben mit vorheriger Restwassergehaltsbestimmung verwendet. Die Fraktionierung erfolgte mit einer Trenndichte von  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$  und einer Ultraschallenergie von  $60 \text{ J ml}^{-1}$ . Als Filter wurden erstmals die unter 2.10 beschriebenen Polyethersulfonfilter verwendet. Um Aussagen über klimatische Einflüsse treffen zu können, wurden nicht nur ausgewählte Proben fraktioniert sondern nahezu das gesamte Probenset. Nicht fraktioniert wurden die beiden Niedermoorböden (Bruchhauser Bruch, Grünland und Acker), da sie sich im Laufe der Methodenoptimierung als prinzipiell ungeeignet für diese Methode herausstellten. Außerdem wurde die Probe vom Standort Waldbuckhof nicht fraktioniert, da dieser einen signifikanten Kohlenstoffgehalt aufwies. Dadurch wäre in diesem Fall eine Entkarbonatisierung notwendig gewesen, die eine Vergleichbarkeit mit anderen Proben erschwert hätte.

### 3.2 ERGEBNISSE DER OPTIMIERTEN FRAKTIONIERUNG

Die Kohlenstoffanteile der Fraktionen am Gesamtkohlenstoff sind in (Abb. 34) dargestellt. Besonders deutlich wird, dass die MOM bei allen Standorten trotz ihrer geringen Konzentrationen (Abb. 35) den größten  $C_{org}$ -Anteil des Bodens beinhaltet, und somit den wichtigsten C-Pool darstellt. Dieser Sachverhalt erklärt sich durch die meist nur sehr geringen Anteile der leichten Fraktionen bei den meisten Mineralböden. Nur die sehr  $C_{org}$ -reiche Braunerde (Schauinsland) speichert nennenswerte C-Anteile in den leichten Fraktionen.

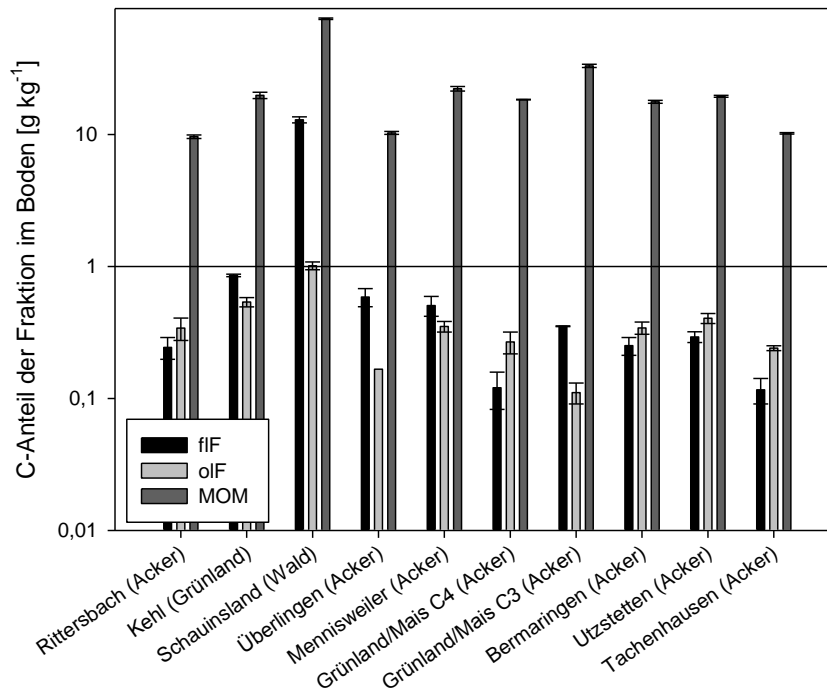


Abb. 34: Kohlenstoffanteil der Fraktionen am Gesamtkohlenstoff im Boden.

Verschiedene Bewirtschaftungsformen zeigen allerdings einen unterschiedlichen Effekt in den einzelnen Fraktionen. Vor allem gilt das für Pflanzen mit C4-Signatur (Mais) gegenüber anderen Feldfrüchten mit C3-Signatur. Dazu eignet sich vor allem der Vergleich der beiden Standorte Grünland/Mais C4 (Acker) und Grünland/Getreide C3 (Acker). C4-Pflanzen wie Mais bauen schwereren Kohlenstoff bevorzugter in die Biomasse ein als C3-Pflanzen. Der C4 Standort war zum Zeitpunkt der Probenahme mit jungen Maispflanzen bewachsen und nach den vorliegenden Informationen auch in den Vorjahren mit Mais bestellt. Der  $\delta^{13}C$ -Wert der dort wachsenden Maispflanzen betrug  $-12,54\text{‰} \pm 0,34 \text{‰}$ . Der C3-Vergleichsstandort auf dem benachbarten Feld war zum Zeitpunkt der Beprobung mit jungem Getreide bestellt. Der  $\delta^{13}C$ -Wert des Getreides betrug  $-27,71\text{‰} \pm 0,18\text{‰}$ . Diese Werte decken sich mit Angaben in der Literatur (C4-Pflanze, Spannweite  $-9$  bis  $-19\text{‰}$ , häufigster Wert  $-12\text{‰}$ ; C3-Pflanze, Spannweite  $-23$  bis  $-40\text{‰}$ , häufigster Wert  $-27\text{‰}$ ; Golchin et al., 1995).

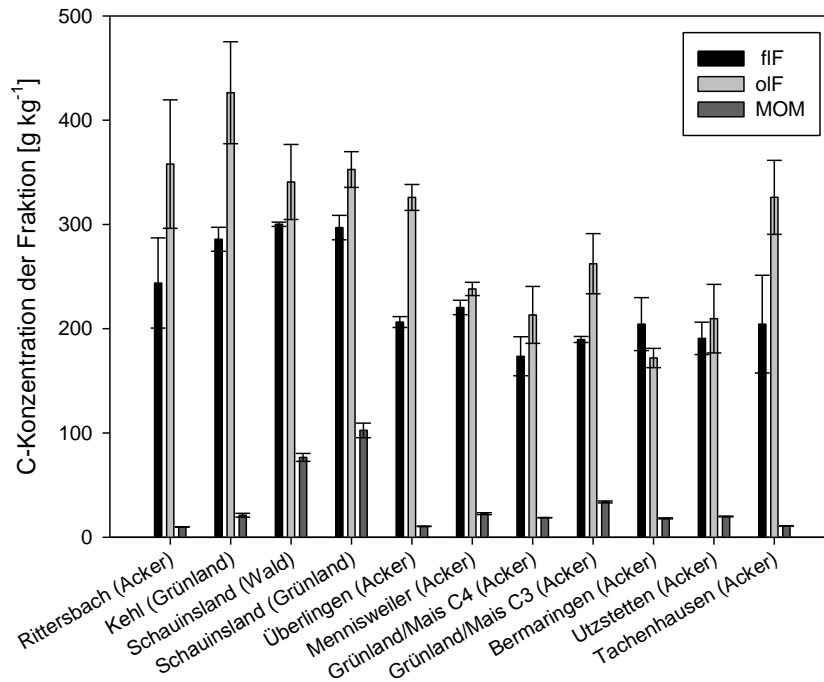


Abb. 35: Kohlenstoffkonzentrationen der verschiedenen Fraktionen.

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der einzelnen Fraktionen der Standorte sind in Abb. 36 dargestellt. Der Standort Grünland/Mais C4 (Acker) zeigt in der flF einen signifikant erhöhten  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, der bereits einen deutlichen Einfluss des Mais auf die flF zeigt. Die olF und die MOM des C4-Standortes zeigen verglichen mit olF und MOM des C3-Standortes nur eine geringe Anreicherung von  $^{13}\text{C}$ . Der Einfluss der Maisbepflanzung ist bei diesen Fraktionen daher deutlich geringer. Aus der rascheren Inkorporation von jungem, Mais-bürtigen Kohlenstoff in die flF als in die beiden anderen Fraktionen ist auf einen schnelleren Umsatz dieser Fraktion zu schließen. Der Standort Ritterbach (Acker) war zwar nicht explizit als C4-Standort ausgewählt, jedoch zum Zeitpunkt der Beprobung auch mit jungen Maispflanzen bestellt. Die Tatsache, dass bei diesem Standort alle Fraktionen eine deutliche C4-Beeinflussung durch schwerere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen, ist ein Indiz dafür, dass hier schon seit längerer Zeit Mais angebaut wurde. Der Standort Kehl (Grünland) zeigt dagegen Anzeichen für einen historischen Maisanbau. Hier weist die olF einen deutlich höheren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert als flF und MOM auf. Da es sich bei dem in Kehl beprobten Bodenmaterial um einen reliktschen Ap-Horizont handelt, ist diese Interpretation durchaus gerechtfertigt. Die rezente Nutzung als Grünland erklärt außerdem die C3-typische Signatur der flF. Alle anderen Standorte zeigen keine nutzungsinduzierten Variationen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Nutzungsunabhängig tendieren einige Standorte (Tachenhausen (Acker), Bermaringen (Acker), Schauinsland (Grünland) und Schauinsland (Wald)) zu einer Anreicherung schwereren Kohlenstoffs von der flF über die olF zur MOM. Dies resultiert aus der Tatsache, dass beim Abbau der organischen Substanz bevorzugt leichtes C abgebaut wird (Gleixner et al., 1993). Klimatische Auswirkungen zeigen sich in den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten nicht. Weder der Vergleich der Standortpaarung „warm, trocken“ (Überlingen, Acker) und „kühl, feucht“ (Mennisweiler, Acker) noch die Standorte des Höhengradienten (Bermaringen (640 m), Utzstetten (510 m), Tachenhausen (340 m), Rittersbach (160m)) zeigen einen Zusammenhang zwischen klimatischen Parametern und den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten ihrer Fraktionen.

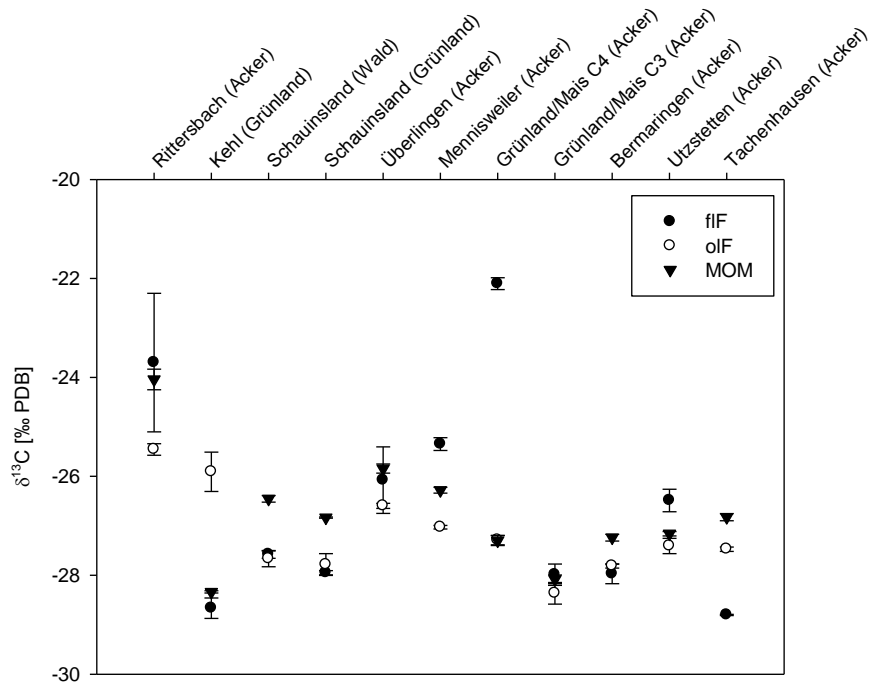


Abb. 36:  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der einzelnen Fraktionen verschiedener Standorte.

Die Darstellung der C/N-Verhältnisse (Abb. 37) zeigt vor allem erwartungsgemäß einen grundsätzlichen Trend: Die fIF hat das weiteste C/N-Verhältnis, die MOM das engste, während die olF durch ein mittleres C/N-Verhältnis charakterisiert ist. Dieser Trend ist bis auf eine nicht signifikante Ausnahme (Grünland/Mais C4, Acker) bei allen Standorten ersichtlich, was auf eine erfolgreiche Optimierung der Methode zur Fraktionierung in Fraktionen unterschiedlicher Zusammensetzung zu werten ist. Dieser Trend ist mit der von der fIF über die olF zur MOM zunehmenden mikrobiellen Aktivität zu erklären. Ein Einfluss klimatischer Parameter ist aber auch im Falle des C/N-Verhältnisses nicht feststellbar. Weder für die Paarung „warm, trocken“ und „kühl, feucht“ noch für die Standorte des Höhengradienten ist ein Trend zu erkennen.

Ein möglicher Einfluss der klimatischen Bedingungen zeigt sich allerdings im Kohlenstoffanteil der leichten Fraktionen (Abb. 38). Unter warmen trockenen Bedingungen (Überlingen, Acker) ist der Kohlenstoffanteil der leichten Fraktionen höher als unter kühlen feuchten Bedingungen (Mennisweiler, Acker). Diese Beobachtung wird durch die Ergebnisse des Höhengradienten gestützt. Hier zeigt sich der Effekt vor allem in der olF. Mit abnehmender Höhe des Standortes nimmt der Kohlenstoffanteil der olF zu. In der fIF ist dieser Effekt weniger deutlich zu erkennen. Andere nicht klimatische Ursachen für diesen Trend scheinen eher unwahrscheinlich zu sein. Bei allen Standorten handelt es sich um Ackerstandorte auf Parabraunerden. Beprobt wurde jeweils Ap-Horizont und die Texturen der Standorte des Höhengradienten sind sehr ähnlich (Abb. 1). Dieses Ergebnis klingt zunächst überraschend, da generell mit einem Humusvorratsabbau durch steigende Temperaturen gerechnet wird (Conant et al., 2011). Die beobachteten höheren  $C_{\text{org}}$ -Vorräte in der olF weisen auf eine zunehmende Bedeutung der physikalischen Stabilisierung der organischen Substanz im Inneren von Aggregaten hin. In Oberböden spielt hierbei die biologische Aktivität im Zusammenhang mit dem Aufbau eines Krümelgefüges eine Rolle, und diese steigt mit zunehmender Temperatur. Diese Hypothese müsste jedoch mit weiteren gezielten Untersuchungen zur Klimaabhängigkeit der biogenen Aggregation und der Konsequenzen für die  $C_{\text{org}}$ -Stabilisierung durch Einschluss in den Aggregaten gestützt werden.

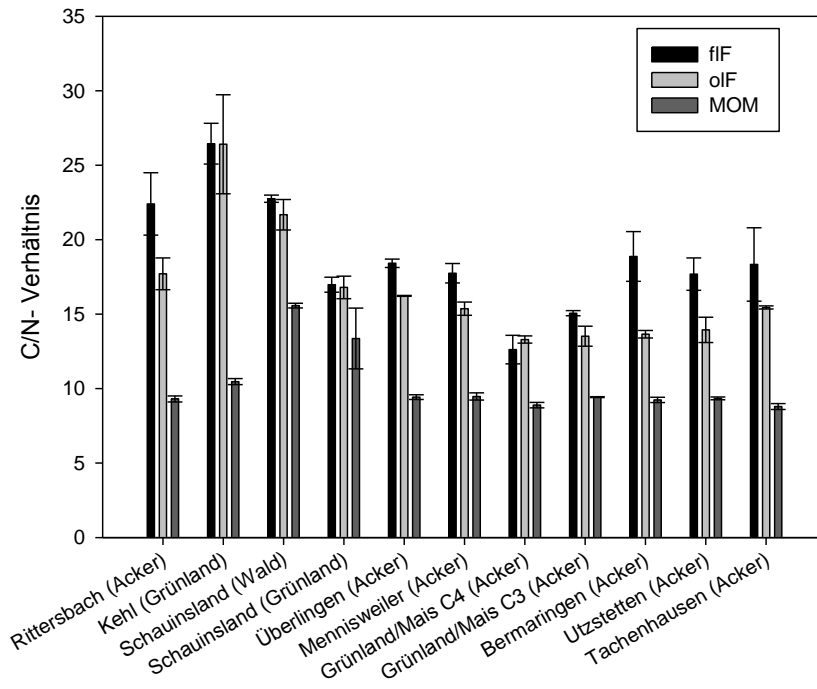


Abb. 37: C/N-Verhältnis der einzelnen Fraktionen verschiedener Standorte.

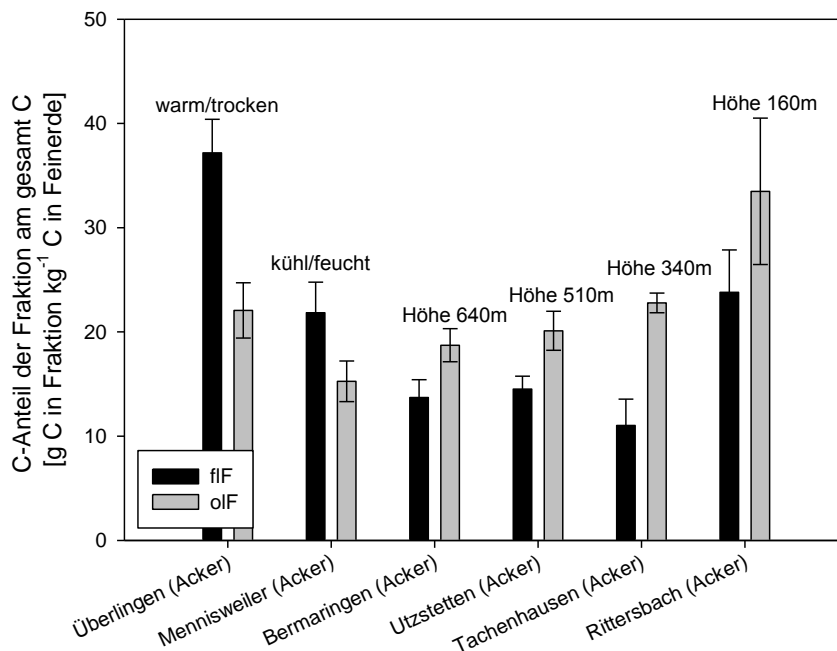


Abb. 38: Kohlenstoffanteile der Fraktionen am Gesamtkohlenstoff der klimabezogen ausgewählten Standorte

Die Datierungen der Fraktionen der verschiedenen Standorte (Tabelle 4) zeigen die höchsten Alter für die fIF des Standorts Ritterbach (Acker) und die fIF und oIF des Standorts Kehl (Grünland). Diese hohen Alter werden auf vermutlich vorhandenes Black Carbon zurückgeführt, wodurch das gemessene  $^{14}\text{C}$ -Alter verfälscht wird (Rethemeyer et al., 2005). Diese Standorte werden daher nicht für die weitere Diskussion der Fraktionsalter herangezogen. Die meisten anderen Standorte (Überlingen, Mennisweiler, Grünland/Mais C4, Grünland/Mais C3, Bermaringen Utzstetten, Tachenhausen; alles Acker) besitzen jeweils eine rezente oder sehr junge fIF und ebenso eine rezente oder sehr junge MOM. Die oIF bildet jeweils die älteste Fraktion. Dies widerlegt die Hypothese, dass das Alter der Fraktion mit zunehmender Zersetzung des organischen Materials zunimmt. Demnach hätte die MOM die älteste Fraktion darstellen müssen.

Das sehr junge Alter der MOM in diesen Oberböden liefert Hinweise darauf, dass diese Fraktion im Durchschnitt einen offenbar schnellen Kohlenstoffumsatz aufweist. Der Abbauweg von organischem Material muss jedoch nicht zwangsläufig von frischer Pflanzenstreu über die oIF zu MOM geschehen. Vielmehr scheint ein bedeutender Anteil direkt von der fIF in die MOM verlagert zu werden und so zu den jungen Altern der MOM führen. Frische organische Substanz besitzt eine recht hohe Löslichkeit und die gebildete gelöste organische Substanz kann an die Mineralphasen sorbiert werden (Guggenberger und Kaiser, 2003). Mikroorganismen, welche die Streu rasch verwerten, synthetisieren mikrobiellen Kohlenstoff. Mit der Zelllyse geht ein Teil des mikrobiellen Kohlenstoffs in Lösung und sorbiert ebenfalls an Mineralphasen (Schöning et al., 2005). Und letztlich sitzen die meisten Mikroorganismen, welche zumeist junge organische Substanz verwerten, auf Mineraloberflächen (Chenu und Stotzky, 2002). All diese Prozesse tragen dazu bei, dass zumindest im Oberboden, wo ein steter Eintrag an jungem Kohlenstoff durch oberirdische Streu und Rhizodeposition erfolgt, die Mineral-assoziierte organische Substanz jung ist. Ebenso muss eine langfristige Stabilisierung des Kohlenstoffs in der MOM bei den untersuchten Oberböden angezweifelt werden. Dies ist mit dem hohen Belegungsgrad der Minerale im Oberboden zu begründen. Nach Guggenberger und Kaiser (2003) werden nur diejenigen Moleküle der organischen Substanz effektiv gegenüber Abbau stabilisiert, welche als erstes und somit am stärksten an die Minerale binden. Demgegenüber sind später und schwächer gebundene organische Verbindungen bei einem hohen Belegungsgrad der Minerale mit organischer Substanz relativ leicht für mikrobiellen Abbau zugänglich.

Im Oberboden scheint entgegen der anfänglichen Hypothese nicht die MOM sondern die oIF am stärksten gegenüber mikrobiellem Abbau stabilisiert zu sein. Im Gegensatz zu den anderen Standorten weisen in den Böden Schauinsland (Wald und Grünland) alle Fraktionen rezente Alter auf. Dies ist ein mögliches Indiz für instabile Aggregate mit geringer Schutzwirkung bzw. einen schnellen Aggregatumsatz. Instabile Aggregate ermöglichen dann einen schnelleren Austausch auch mit Partikeln der oIF, was zu geringeren Altern dieser Fraktion führen würde. Andererseits könnte auch eine unsaubere Trennung der Fraktionen zu einem einer jüngeren Datierung geführt haben.

Tabelle 4: Datierungsergebnisse der Fraktionen. Die dargestellten Abweichungen resultieren aus Messwiederholungen.

Standort	Fraktion	Alter [y]	±[y]
Rittersbach (Acker)	fIF	2217	25
	oIF	358	24
	MOM	rezent	-
Kehl (Grünland)	fIF	2564	25
	oIF	5745	29
	MOM	248	36
Schauinland (Wald)	fIF	rezent	-
	oIF	rezent	-
	MOM	rezent	-
Schauinland (Grünland)	fIF	rezent	-
	oIF	rezent	-
	MOM	rezent	-
Überlingen (Acker)	fIF	rezent	-
	oIF	241	27
	MOM	rezent	-
Mennisweiler (Acker)	fIF	rezent	-
	oIF	963	27
	MOM	27	26
Grünland/Mais C4 (Acker)	fIF	rezent	-
	oIF	145	24
	MOM	rezent	-
Grünland/Mais C3 (Acker)	fIF	76	26
	oIF	575	27
	MOM	rezent	-
Bermaringen (Acker)	fIF	rezent	-
	oIF	240	24
	MOM	rezent	-
Utzstetten (Acker)	fIF	rezent	-
	oIF	269	26
	MOM	rezent	-
Tachenhausen (Acker)	fIF	190	24
	oIF	1130	25
	MOM	rezent	-



### 3.3 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Anwendung der optimierten Methode an mehreren Standorten zeigte grundsätzlich gute Fraktionierungsergebnisse. Die Differenzierung der verschiedenen Fraktionen ist für die meisten der vorliegenden Böden möglich. Es sollte jedoch stets berücksichtigt werden sein, dass nie eine vollständige Trennung der Fraktionen möglich ist und grundsätzlich immer eine Kontamination der Fraktion mit Fremdfraktion in geringem Umfang unvermeidbar ist. Die durchgeführte Methodenoptimierung konnte jedoch für die meisten Böden zu akzeptablen Fraktionierungsergebnissen führen. Für organische Böden erscheint die Methode der Dichtefraktionierung allerdings ungeeignet.

Es konnte gezeigt werden, dass sich Nutzungsänderungen in den verschiedenen Fraktionen unterschiedlich widerspiegeln können. Ein C3/C4-Wechsels infolge der angebauten Feldfrüchte wirkt sich unterschiedlich schnell in den einzelnen Fraktionen aus. Diese Beobachtung anhand der  $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur wird durch die  $^{14}\text{C}$ -Altersdatierungen gestützt. Die oIF als älteste Fraktion weist auch am längsten nach einem C3/C4-Wechsel die Isotopie der Ursprungsvegetation auf.

Der Einfluss klimatischer Variationen zeigt sich in dem untersuchten Probenkollektiv vor allem in der oIF. Dies ist wahrscheinlich auf eine unterschiedliche Aggregatstabilität als Folge der variierenden Bioaktivität im Boden zurückzuführen. Die MOM als weitaus größter C-Pool zeigt für diese Böden keine Abhängigkeiten von klimatischen Parametern. Da die MOM der untersuchten Oberböden zudem durch ihr junges Alter eine weitaus geringere Nachhaltigkeit in der Kohlenstoffspeicherung aufzuweisen scheint, ist ihre Rolle als langfristiger Kohlenstoffspeicher im Oberboden anzuzweifeln. Das geringe Alter der MOM des Oberbodens ist vermutlich durch eine schnelle mikrobielle Transformation der organischen Substanz aus der jungen fIF zu erklären. Die gebildeten mikrobiellen Metabolite finden sich v.a. in der Mineral-assoziierten Fraktion (Baldock et al., 1992). Bei der im Oberboden üblichen hohen Belegung der Mineralphasen mit organischer Substanz, ist deren Schutzeffekt hinsichtlich der Stabilisierung jungen Kohlenstoffs nur sehr gering (Kaiser und Guggenberger). Der fIF und der MOM können im Oberboden also keine grundlegend unterschiedlichen Stabilität in der Kohlenstoffspeicherung im Oberboden zugemessen werden. Es ist hingegen bekannt, dass die MOM des Unterbodens aufgrund der geringen Belegung der Minerale mit organischer Substanz diese wesentlich effektiver gegenüber mikrobiellem Abbau geschützt ist (z.B. Guggenberger und Kaiser, 2003; Kaiser und Guggenberger, 2003). Eine entsprechend größere Rolle wird die MOM des Unterbodens in der langfristigen Kohlenstoffspeicherung spielen. Im Oberboden konnte die nachhaltigste Kohlenstoffspeicherung für die oIF festgestellt werden. Die zum Teil sehr hohen Alter sprechen sogar für einen sehr guten Schutz durch die Aggregate und heben die Bedeutung einer hohen Aggregatstabilität für die Kohlenstoffspeicherung hervor. Durch den nur sehr geringen Gesamtanteil der oIF am Boden wird die Bedeutung des Speichervermögens dieser Fraktion jedoch relativiert. Unter Berücksichtigung eines schnellen und günstigen Verfahrens zum Humusmonitoring im Oberboden kann also in Erwägung gezogen werden, den Kohlenstoff fraktionsübergreifend zu beobachten. Eine Dichtefraktionierung zum Kohlenstoffmonitoring im Oberboden ist daher nicht zwingend erforderlich. Sehr wohl trägt sie aber zu einem besseren Prozessverständnis bei.

Die Untersuchungen lassen folgende Schlussfolgerungen hinsichtlich der Eignung der Dichtefraktionierung als Instrument zur Früherkennung von Humusveränderungen in typischen Böden Baden-Württembergs zu:

- 1) Eine Standardisierung der Methode erscheint problematisch. Eine unterschiedliche Aggregatstabilität (bedingt v.a. durch Substrateigenschaften wie Textur und mineralogische) erfordert eine unterschiedli-

che Ultraschallenergie zur Dispergierung der Aggregate, was jeweils in Vorversuchen geklärt werden muss. Ein Vergleich von Böden mit ähnlicher Textur ist möglich.

- 2) Nach erfolgter Methodenoptimierung für einzelne Substrate ist jedoch die Methode sehr gut geeignet, Fragestellungen insbesondere bezüglich der Landnutzung und des Bodenmanagements zu bearbeiten.
- 3) Kritischer schaut es aus, mögliche Einflüsse des Klimas auf die Humus-Konzentrationen in und Verteilung auf die verschiedenen Fraktionen zu identifizieren. Diese sind, zumindest auf den Zeitraum von wenigen Jahren betrachtet, zu gering, so dass mögliche Veränderungen im Fehlerbereich der Methode untergehen
- 4) Ein Vorteil der Methode ist jedoch deren Unempfindlichkeit gegenüber Trocknung und Siebung <2mm der Bodenproben (siehe (4) Nachuntersuchung). Insofern ist die Dichtefraktionierung sehr gut zur vergleichenden Untersuchung archivierter Proben geeignet. Dies eröffnet eine Möglichkeit zur Analyse klimatisch bedingter Veränderungen der Humusvorräte im Zeitraum von Dekaden.
- 5) Zukünftige Untersuchungen zu Humusvorräten in landwirtschaftlichen Böden Baden-Württembergs und der Veränderungen durch Landnutzung und Klimawandel sollten den Unterboden berücksichtigen.

## 4 Nachuntersuchung: Möglichkeit der Trockensiebung

### 4.1 MATERIAL UND METHODEN

Nach Vorlage des Zwischenberichts äußerte der Auftraggeber den Wunsch noch zu untersuchen, inwiefern getrocknete ungesiebte Rückstellproben für eine Dichtefraktionierung geeignet wären. Im Falle solcher Proben wäre es nötig, das getrocknete Material zu Zwecken der Vergleichbarkeit ebenfalls auf 2 mm zu sieben. Zu klären wäre also inwiefern eine Trockensiebung im Gegensatz zu einer Siebung feldfrischen Materials durch verstärkte Aggregatzerstörung den Anteil der freien leichten Fraktion sowie den Anteil des darin enthaltenen Kohlenstoffs erhöht. Dazu wurde 8 mm feldfrisch gesiebt Material getrocknet und auf 2 mm gesiebt. Daran wurde die Fraktionierung einer Auswahl von Böden in dreifacher Wiederholung durchgeführt. Folgende Böden wurden für diese Untersuchung verwendet: Rittersbach (Acker), Kehl (Grünland), Schauinsland (Wald), Mennisweiler (Acker), Grünland/Mais C3 (Acker) und Utzstetten (Acker). Zum Einsatz kam die optimierte Fraktionierungsmethode, um später die Ergebnisse mit den Daten des optimierten Fraktionierungsdurchlaufs vergleichen zu können.

#### 4.2 ERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN DER FRAKTIONIERUNG MIT TROCKEN GESIEBTEM MATERIAL

Der Vergleich der Massenanteile der fIF zwischen archivierten, trocken gesiebten Proben und feldfrisch gesiebten Proben zeigt für die Trockensiebung jeweils höhere Anteile der fIF (Abb. 39). Außerdem wurden bei den trocken gesiebten Böden für alle Standorte mehr  $C_{org}$  in der fIF fraktioniert (Abb. 40). Diese Beobachtung kann dadurch erklärt werden, dass durch die Siebung der getrockneten Böden deutlich mehr Aggregate zerstört werden und mehr organisches Material bereits bei der Abtrennung der fIF aufschwimmt.

Der unmittelbare Vergleich von Böden, die erst im trockenen Zustand auf 2 mm gesiebt wurden, mit Böden die bereits im feldfrischen Zustand gesiebt wurden ist daher nicht zu empfehlen. Werden jedoch alle Böden des zu vergleichenden Probensets einer Siebung im trockenen Zustand unterzogen, ist eine Vergleichbarkeit sicherlich gegeben. Allerdings sollte bei der Interpretation der daraus gewonnenen Daten die weniger aggregatschonende Siebung berücksichtigt werden.

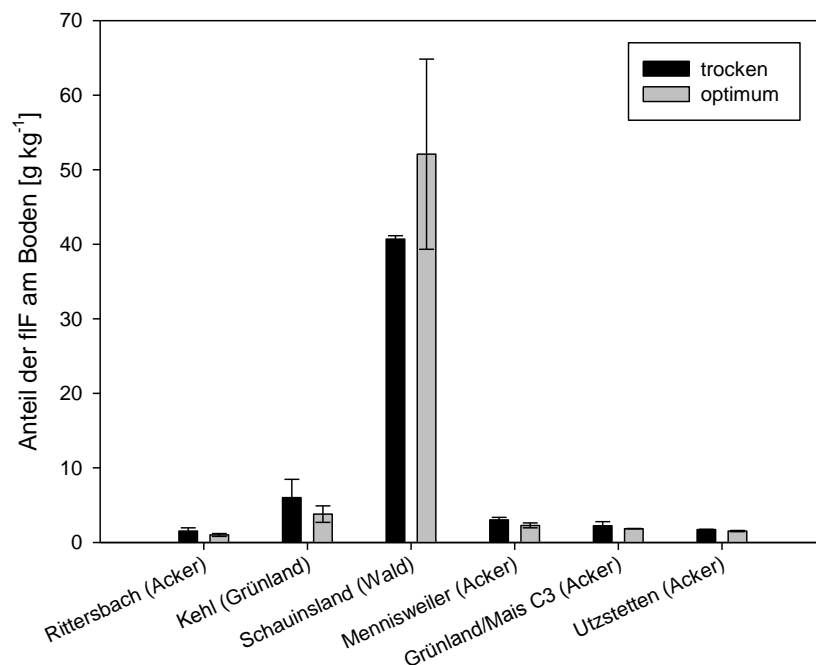


Abb. 39: Anteile der fIF am Boden in Abhängigkeit verschiedener Trocknungsgrade beim Sieben.

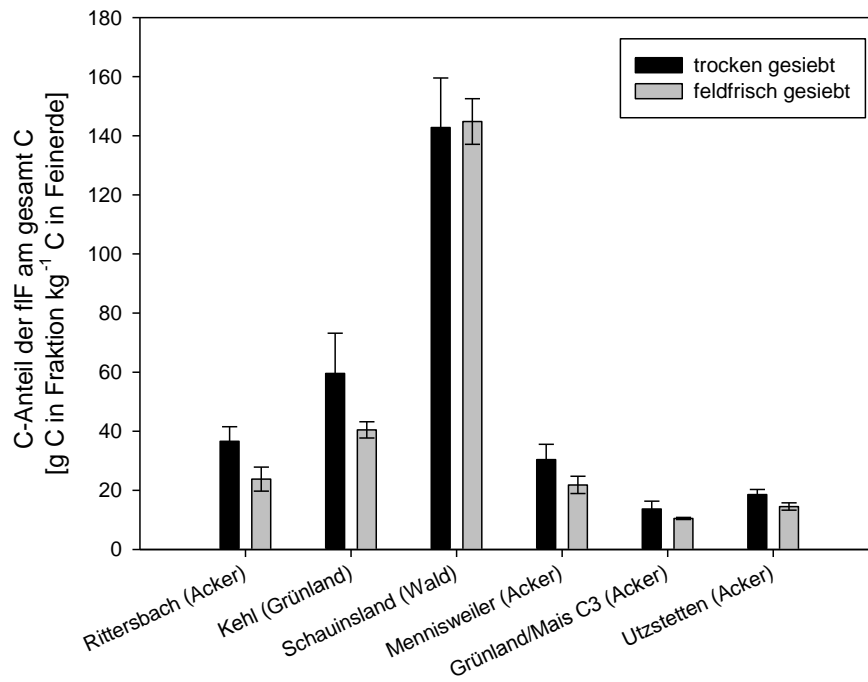


Abb. 40: Kohlenstoffanteile der fIF am Gesamtkohlenstoff in Abhängigkeit verschiedener Trocknungsgrade beim Sieben.

## 5 Literatur

- Baldock JA, Oades JM, Waters AG, Peng X, Vassallo AM, Wilson MA (1992) Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. *Biogeochemistry* 16, 1-42.
- Beyer L, Deslis K, Vogt B (1998) Estimation of Soil Organic Matter Composition According to a Simple Thermoanalytical Approach. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 29, 1277-1297.
- Bornemann L, Welp G, Amelung W (2010) Particulate organic matter at the field scale: Rapid acquisition using mid-infrared spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal* 74, 1147-1156.
- Bornemann L, Welp G, Brodowski S, Rodionov A, Amelung W (2008) Rapid assessment of black carbon in soil organic matter using mid infrared spectroscopy. *Organic Geochemistry* 39, 1537-1544.
- CarboEurope-IP (2009) An Assessment of the European Terrestrial Carbon Balance (Hrsg.: E-D Schulze, J Gash, A Freibauer, S Luyssaert, P Ciais). [www.carboeurope.org](http://www.carboeurope.org)
- Cerli C, Celi L, Kalbitz K, Guggenberger G, Kaiser K (2012) Separation of light and heavy organic matter fractions in soil – Testing for proper density cut-off and dispersion level. *Geoderma* 170, 403-416.
- Chenu C, Stotzky G (2002) Interactions between microorganisms and soil particles: an overview. In: Huang PM, Bollag J-M, Senesi N (Hrsg.). *Interactions between Soil Particles and Microorganisms*. Im-

fact on the Terrestrial Ecosystem. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems. Volume 8. John Wiley & Sons, Chichester, England, S. 3-40.

- Conant RT und 19 andere (2011) Temperature and soil organic matter decomposition rates synthesis of current knowledge and a way forward. *Global Change Biology* 17, 3392–3404
- Gleixner G, Danier HJ, Werner RA, Schmidt HL (1993) Correlations between the C-13 content of primary and secondary plant-products in different cell compartments and that in decomposing basidiomycetes. *Plant Physiology* 102, 1287-1290.
- Golchin A, Oades JM, Skjemstad JO, Clarke P (1995) Structural and dynamic properties of soil organic matter as reflected by <sup>13</sup>C natural abundances, pyrolysis mass spectroscopy and solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy in density fractions of an Oxisol under forest and pasture. *Australian Journal of Soil Research* 33, 59-76.
- Guggenberger G, Kaiser K (2003) Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. *Geoderma* 113, 293–310.
- Helfrich M, Ludwig B, Buurman P, Flessa H (2006) Effect of land use on the composition of soil organic matter in density and aggregate fractions as revealed by solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *Geoderma* 136, 331-341.
- John B, Yamashita T, Ludwig B, Flessa H (2005) Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use. *Geoderma* 128, 63–79.
- Kaiser K, Guggenberger G (2003) Mineral surfaces and soil organic matter. *European Journal of Soil Science* 54, 219–236.
- Rethemeyer J, Grootes PM, Bruhn F, Andersen N, Nadeau MJ, Kramer C, Gleixner G (2004) Age heterogeneity of soil organic matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 223–224, 521–527
- Schöning I, Knicker H, Kögel-Knabner K (2005) Intimate associations between O/N-alkyl carbon and iron oxides in clay fractions of forest soils. *Organic Geochemistry* 36, 1378-1390
- Wynn JG (2007) Carbon isotope fractionation during decomposition of organic matter in soils and paleosols: Implications for paleoecological Interpretations of paleosols. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 251, 437–448

