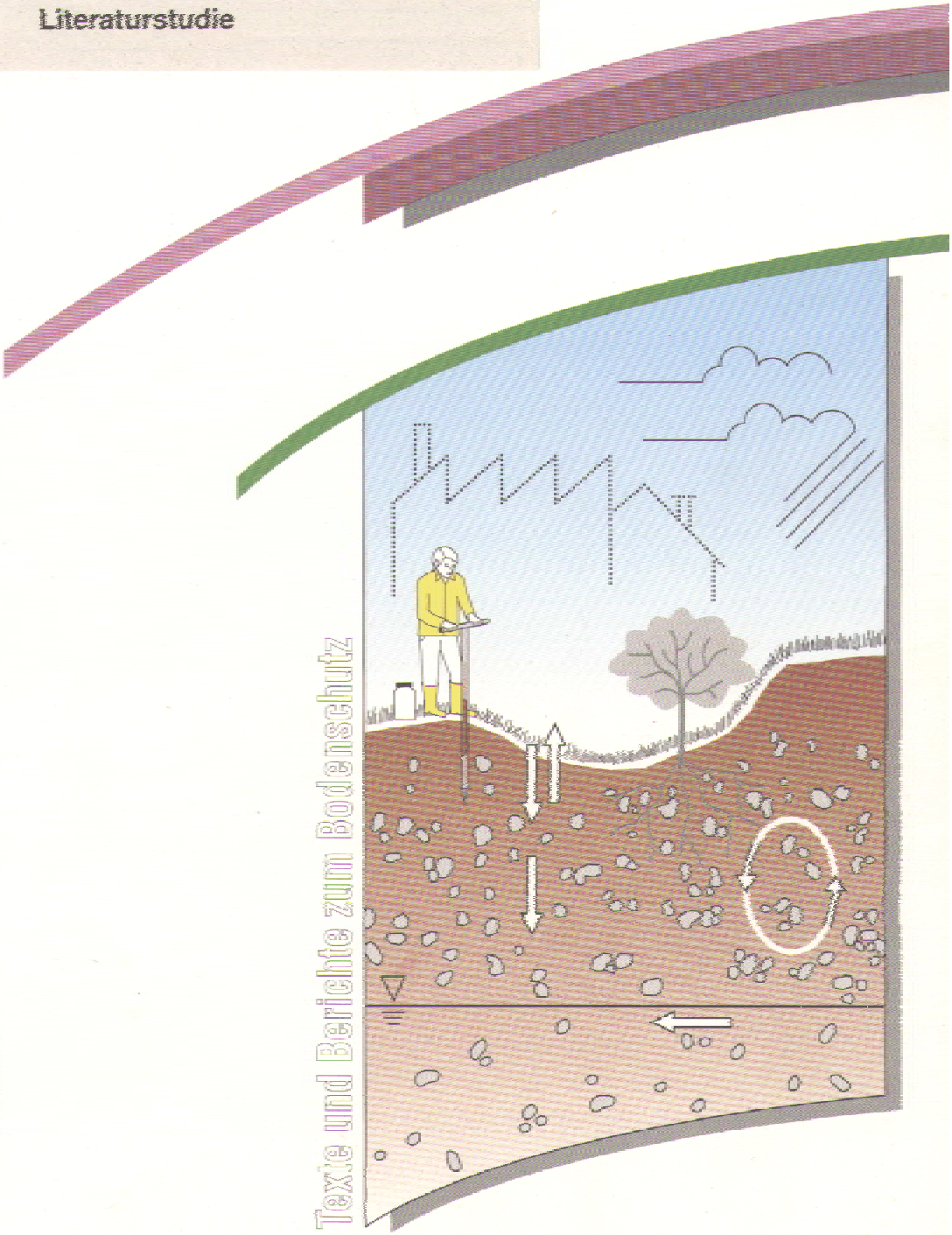
Zentraler Fachdienst Wasser - Boden - Abfall - Altlasten bei der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Handbuch Boden

Bodenversauerung

- Ursachen, Auswirkungen, Maßnahmen

Literaturstudie



Texte und Berichte zum Bodenschutz

LfU
Boden
Abfall
Altlasten

BofaWeb

Bodenschutzfachinformation im WWW

Bodenversauerung

Ursachen – Auswirkungen – Maßnahmen
Literaturstudie

Bei diesem Ausdruck handelt es sich um eine Adobe-Acrobat Druckvorlage. Abweichungen im Layout vom Original sind rein technisch bedingt. Der Ausdruck sowie Veröffentlichungen sind – auch auszugsweise – nur für eigene Zwecke und unter Quellenangabe des Herausgebers gestattet.

Anmerkungen des Herausgebers

Die Reihe **„Texte und Berichte zum Bodenschutz“** ergänzt die Veröffentlichungsreihe **„Materialien zum Bodenschutz“**. Sie dient der zeitnahen Weitergabe von Informationen und Arbeitshilfen, die von der Landesanstalt für Umweltschutz selbst oder in ihrem Auftrag druch Dritte erstellt werden.

In den **„Materialien zum Bodenschutz“** werden grundlegende Aspekte des Bodenschutzes systematisch und umfassend aufgearbeitet und dargestellt. Die Materialien sollen als Arbeits- und Handlungsgrundlage im Bereich Bodenschutz dienen.

Dem gegenüber behandeln die Veröffentlichungen in der Reihe **„Texte und Berichte zum Bodenschutz“** zumeist nur Teilaspekte von bodenschutzrelevanten Fragestellungen oder dokumentieren einen Zwischenstand zu einem bestimmten Themen- oder Untersuchungsbereich.

Impressum

Herausgeber Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

ISSN 0941-780 X (Zentraler Fachdienst Wasser, Boden, Abfall, Altlasten bei der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg).

0946-9032 Texte und Berichte zum Bodenschutz.

Verfasser R. Gryschko und D. Horlacher
Fa. Profil, Hornbachstr. 37, 70794 Filderstadt

gedruckt auf Recyclingpapier aus 100 % Altpapier, 80 g
Umschlagkarton aus 100 % Altpapier, 250 g

Bezug Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Referat 15 – Bibliothek
Postfach 21 07 52, 76157 Karlsruhe
Telefax 0721/983-1456

Preis 27,00 DM

Nachdruck – aus auszugsweise – nur mit Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

Karlsruhe 1997

1. EINFÜHRUNG 6

2. GRUNDLAGEN UND BEGRIFFSDEFINITIONEN 7

2.1 SÄURE/BASE-REAKTIONEN 7

2.2 IONEN IN DER BODENLÖSUNG 10

3.1 pH-WERTVERÄNDERUNGEN 11

3.2 VERÄNDERUNGEN DER AUSTAUSCHERBELEGUNG 16

3.3 VERSAUERUNG IM BEREICH DES STAMMABFLUSSES BEI BUCHE 18

3.4 SELEKTIVE VERÄNDERUNG DER AUSTAUSCHERBELEGUNG AN DEN AGGREGATOBERFLÄCHEN 20

4 DER PROZESS DER BODENVERSAUERUNG 21

5. PROTONENPRODUZIERENDE UND KONSUMIERENDE PROZESSE, VERSAUERUNGSRELEVANTE ELEMENTKREISLÄUFE IN BÖDEN UND URSACHEN DER BODENVERSAUERUNG 26

5.1 PROTONEN-PRODUZIERENDE UND -KONSUMIERENDE PROZESSE 27

5.2 ÖKOSYSTEM-INTERNE UMSETZUNGEN: VERSAUERUNGSRELEVANTE ELEMENT-KREISLÄUFE 31

5.2.1 KOHLENSTOFF-KREISLAUF 31

5.2.2 SCHWEFEL-KREISLAUF 33

.c.5.2.2SCHWEFEL-KREISLAUF 33

5.2.3 STICKSTOFF-KREISLAUF 36

5.2.4 KATIONEN-KREISLAUF 40

5.2.5 SCHLUßBETRACHTUNG DER ELEMENT-KREISLÄUFE 41

5.3 URSACHEN DER BODENVERSAUERUNG 42

5.3.1 ATMOGENE DEPOSITIONEN 42

.c.5.3.1 ATMOGENE DEPOSITIONEN 42

5.3.1.1 ATMOSPHÄRISCHE SCHWEFEL-QUELLEN 43

.c.5.3.1.1 ATMOSPHÄRISCHE SCHWEFEL-QUELLEN 43

5.3.1.2 ATMOSPHÄRISCHE STICKSTOFF-QUELLEN 44

.c.5.3.1.2 ATMOSPHÄRISCHE STICKSTOFF-QUELLEN 44

5.3.1.3 DEPOSITIONSPROZESSE 46

.c.5.3.1.3 DEPOSITIONSPROZESSE 46

5.3.1.5 IMMISSIONEN (LUFT) UND DEPOSITIONEN IN BADEN-WÜRTTEMBERG 49

5.3.2 AUSWASCHUNG VON MOBILEN ANIONEN AUS DEM C- UND N-KREISLAUF VON BÖDEN (IN VERBINDUNG MIT METALLISCHEN KATIONEN) 57

5.3.2.1 AUSWASCHUNG VON HYDROGENCARBONAT 57

.c.5.3.2.1 AUSWASCHUNG VON HYDROGENCARBONAT 57

.5.3.2.2 AUSWASCHUNG ORGANISCHER ANIONEN 60

5.3.2.3 NITRAT-AUSWASCHUNG 62

5.3.3 KATIONENÜBERSCHUßAKKUMULATION IN BIOMASSE UND AUFLAGEHUMUS....63

6. PROTONEN-BILANZEN VON WALDÖKOSYSTEMEN....66

7. NATÜRLICHE UND ANTHROPOGENE BODENVERSAUERUNG....73

8. PUFFERUNG DER PROTONENEINTRÄGE....83

8.1 DER VORGANG DER PUFFERUNG....83

8.2 PUFFERREAKTIONEN IN BÖDEN....85

8.3 PUFFERKAPAZITÄT VON BÖDEN UND GESTEINEN....90

8.4 SILIKATVERWITTERUNGSRATEN VON BÖDEN UNTERSCHIEDLICHER AUSGANGSGESTEINE....93

9. AUSMAß UND URSACHEN DER BODENVERSAUERUNG IN BADEN-WÜRTTEMBERG....96

9.1 STANDORTE SAURER BÖDEN BADEN-WÜRTTEMBERGS....96

9.1.1 SCHWARZWALD....99

9.1.2 SÜDWESTDEUTSCHES ALPENVORLAND....101

10. AUSWIRKUNGEN DER BODENVERSAUERUNG....103

10.1 AUSWIRKUNGEN DER BODENVERSAUERUNG AUF TONMINERALBILDUNG UND SILIKATVERWITTERUNG....103

10.2 HUMUSVERÄNDERUNGEN UND VERÄNDERUNGEN DER BODENFAUNA UND -FLORA....106

10.2.1 HUMUSKÖRPER....106

10.2.2 VERÄNDERUNGEN DER BODENFAUNA- UND FLORA 110

10.3 SCHWERMETALLE 116

10.3.1 BINDUNG UND VERFÜGBARKEIT VON SCHWERMETALLEN 116

10.3.2 SCHWERMETALLBILANZEN IN WALDÖKOSYSTEMEN 119

10.4 GEWÄSSERVERSAUERUNG 120

10.4.1 DEFINITION UND ALLGEMEINE CHARAKTERISIERUNG VON GEWÄSSERVERSAUERUNG 120

10.4.2 GEWÄSSERVERSAUERUNG IN BADEN-WÜRTTEMBERG 123

10.4.2.1 OBERFLÄCHENGEWÄSSER 123

10.4.2.2 GRUNDWASSERVERSAUERUNG 128

10.5 'NEUARTIGE WALDSCHÄDEN' 134

10.5.1 WURZELSCHÄDEN 135

10.5.2 NÄHRSTOFFMANGEL 138

10.5.2.1 NÄHRSTOFFVERSORGUNG VON WÄLDERN IN BADEN-WÜRTTEMBERG UND ZEITLICHE VERÄNDERUNG DER NÄHRSTOFFVERSORGUNG 138

10.5.2.2 BEZIEHUNGEN ZWISCHEN BODEN- UND NADELGEHALTEN 142

10.5.3 NÄHRSTOFFBILANZEN SAURER WÄLDER 145

10.5.4 SCHWERMETALLE 149

11. MAßNAHMEN 150

11.1 CRITICAL LOADS 150

11.2 FORSTWIRTSCHAFTLICHE MAßNAHMEN 153

11.2.1 BEWIRTSCHAFTUNGSMAßNAHMEN ZUR VERMINDERUNG EXTERNER SÄUREQUELLEN 153

11.2.2 BEWIRTSCHAFTUNGSMAßNAHMEN ZUR VERMINDERUNG INTERNER SÄURE-ENTSTEHUNG 153

11.2.2 DÜNGUNG 154

12 ZUSAMMENFASSUNG 157

13. LITERATURVERZEICHNIS 161

1. EINFÜHRUNG

Bodenversauerung ist in Böden des humiden Klimas ein natürlicher Prozeß. Durch den 'sauren Regen', als Folge der durch die Industrialisierung zunehmenden Freisetzung großer Mengen von Säurenbildnern aus fossilen Energiequellen wurde der natürliche Prozeß der Bodenversauerung beschleunigt. Zahlreiche Indizien belegen eine zunehmende Versauerung von Böden Mittel- und Nordeuropas. Erste Auswirkungen dieser Bodenversauerung wurden in Südskandinavien auf basenarmen Gesteinen in der weiträumig ansteigenden Gewässerversauerung und dem Absterben von Fischpopulationen sichtbar (HAUHS & WRIGHT, 1990). Die zunehmende Bodenversauerung wird zudem als mögliche Ursache für die 'neuartigen Waldschäden' angesehen. Aufgrund der weitreichenden Auswirkungen einer zunehmenden Bodenversauerung wird im Rahmen dieser Literaturstudie der derzeitige Forschungsstand zum Thema Bodenversauerung unter besonderer Berücksichtigung der Situation in Baden-Württemberg erörtert. Zunächst werden einige Grundlagen zum Verständnis der Bodenversauerung und Hinweise für eine zunehmende Bodenversauerung dargestellt. Anschließend werden die Ursachen der Bodenversauerung und die Pufferung der Säureeinträge durch Puffersysteme erläutert, sowie Auswirkungen und mögliche Maßnahmen gegen eine schnell fortschreitende Bodenversauerung dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine bereits im Jahr 1991 erstellte Literaturstudie zum Thema Bodenversauerung (GRYSCHKO, 1991) überarbeitet und aktualisiert. Insgesamt wurden ca. 1000 Literaturstellen ausgewertet, wovon 340 zitiert sind.

2. GRUNDLAGEN UND BEGRIFFSDEFINITIONEN

2.1 SÄURE/BASE-REAKTIONEN

Nach Broensted ist eine Säure eine Substanz, die in Lösung H^+-Ionen abgibt (Protonendonator), während eine Base Protonen zu binden vermag (Protonenakzeptor) (Gl. 1). Das Lösungsmittel H_2O ist somit selbst eine Säure (Gl. 2).

(Gl. 1) $$HA \leftrightarrow H^+ + A^-$$

(Gl. 2) $$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$

Säure/Basen-Reaktionen stellen Gleichgewichtsreaktionen dar, die mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes beschrieben werden können (Gl. 3). K_S wird als Dissoziationskonstante oder Säurekonstante der Säure HA bezeichnet. Starke Säuren, die ganz oder weitgehend dissoziert sind, haben große Säurekonstanten, schwache Säuren kleine Säurekonstanten.

(Gl. 3) $$\frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = K_S$$

$[x]$[1] bedeutet Konzentration von x in mol/l

Da die Säurekonstanten der Säuren über viele Zehnerpotenzen variieren, wird für K_S häufig auch der negative dekadische Logarithmus verwendet (4).

(Gl. 4) $$pK_S = -\log_{10}(K_S)$$

In Tab. 1 sind die Dissoziationskonstanten für einige wichtige Säuren bei 25 °C aufgeführt.

[1] Die Begriffe Konzentration und Aktivität werden im Folgenden als äquivalent betrachtet, da von hinreichend verdünnten (wässrigen) Lösungen ausgegangen wird.

Tab. 1: Dissoziationskonstanten für einige Säuren[2] bei 25 °C.

Säure	**HA**	**A⁻**	**Ks**	**pKs**
Wasser[3]	H_2O	OH^-	$1{,}8 \cdot 10^{-16}$	15,76
Bicarbonat-Ion	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$5{,}6 \cdot 10^{-11}$	10,25
Orthokieselsäure	H_4SiO_4	H_3SiO_4	$3{,}2 \cdot 10^{-10}$	9,50
Ammonium-Ion	NH_4+	NH_3	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$	9,25
Schwefelwasserstoff	H_2S	HS^-	$9{,}1 \cdot 10^{-8}$	7,04
Kohlensäure *	H_2CO_3	HCO_3^-	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$	6,37
Aluminium-Ion	$[Al(H_20)_6]^{3+}$	$[Al(H_20)_5(OH)]^{2+}$	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	4,90
Essigsäure	CH_3-COOH	CH_3-COO^-	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Eisen (III)-Ion	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$	2,2
Hydratisiertes Proton	H^+ (aq.)	H_2O (Solvens)	1,0	0,00
Salpetersäure	HNO_3	NO_3^-	praktisch vollständig dissoziert	
Schwefelsäure	H_2SO_4	SO_4^{2-}	H^+-Konz. entspricht in verdünnten	
Salzsäure	HCl	Cl^-	Lösungen der Säurekonzentration	

* Gesamt-CO_2 (aq.)

Eine Beurteilung der Wirkung verschiedener Säuren in einem natürlichen Gleichgewichtssystem im Boden ist allerdings auf Grundlage von Tab. 1 nur bedingt möglich. Aufschlußreicher ist hierfür die in Gl. 6 dargestellte Beziehung zwischen Dissoziationsgrad (Gl. 3) und pH-Wert (Gl. 5), die sich aus den Gleichungen (1), (3), (4) und (5) ableiten läßt.

(Gl. 5) $$pH = - \log_{10} [H^+]$$

(Gl. 6) $$\log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]} = pH - pK_S$$

Die Dissoziation von HA, ausgedrückt durch das molare Verhältnis von dissoziierter Broensted-Base A^- zur protonierten Form HA ist abhängig vom Verhältnis der Größen pH und pK_S. Die undissoziierte Form HA überwiegt dann, wenn $pK_S > pH$ ist.

2 HA ist die Säureform, A^- ist konjugierte Base

3 K_S-Wert des Wassers für $[H_2O] = 55{,}5$ mol·l^{-1}

Ist das pH gleich dem pK_S liegt 50 % der Säure dissoziiert vor. Eine Säurezugabe wirkt unter diesen Bedingungen demnach zu 50 % versauernd, denn $[A^-] = [HA]$. Ist der pH-Wert des Bodens sehr viel kleiner als das pK_S der zugegebenen Säure, liegt die zugegebene Säure nahezu vollständig in ihrer undissoziierten Form vor und beeinflußt somit den pH-Wert nicht.

Für die Bodenversauerung ist die Abhängigkeit des Dissoziationsgrads vom pH der Bodenlösung insbesondere bei relativ schwachen organischen Säuren und bei der Kohlensäure von Bedeutung. In Abb. 1 ist der Dissoziationsgrad der Kohlensäure in Abhängigkeit vom pH-Wert bei unterschiedlichen CO_2-Partialdrücken dargestellt.

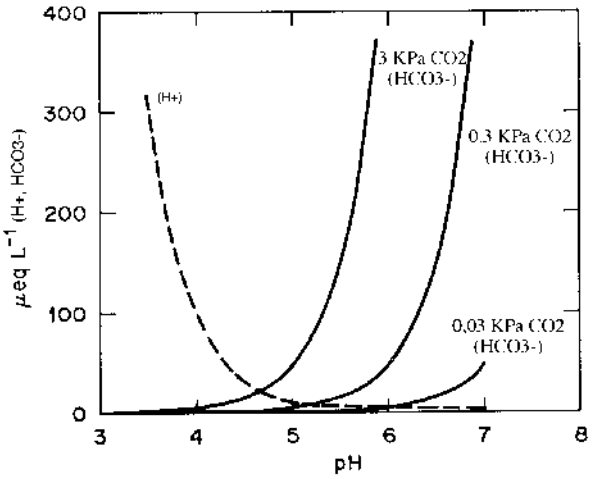


Abb. 1: Aktivität der H^+-Ionen (gestrichelte Linie) und HCO_3^--Ionen als Funktion des pH-Wertes bei unterschiedlichen CO_2-Partialdrücken (0,03; 0,3; 3 kPa) (REUß & JOHNSON, 1986).

Wie zu erkennen, liegt die Kohlensäure bei einem CO_2-Gehalt von 3 kPa und < pH 5,0 nur noch zu einem geringen Teil dissoziiert vor. CO_2 wirkt somit selbst bei Gehalten von 3 kPa in der Bodenluft - die in Böden während der Vegetationsperiode vorkommen können (vgl. z. B. FEDERER & STICHER, 1994) - demnach nur oberhalb pH 5 in bedeutenden Ausmaß versauernd. Im Gegensatz dazu liegen starke Säuren wie H_2SO_4, HNO_3 in der Bodenlösung unabhängig vom pH-Wert vollständig dissoziiert vor und wirken somit bei unvollständiger Pufferung pH-absenkend (vgl. Tab.1).

2.2 IONEN IN DER BODENLÖSUNG

Die Ionen in der Bodenlösung werden im Hinblick auf ihrer versauernde bzw. puffernde Wirkung in sog. 'basische' Kationen (= M_B[4]-Kationen: hauptsächlich Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) und Kationensäuren (= M_A[4]-Kationen: hauptsächlich Al^{x+}, Fe^{x+}, Mn^{x+}) eingeteilt. Diese Einteilung ist im pH-Bereich der meisten Böden anwendbar, irreführend ist jedoch der Begriff 'basische Kationen', da diese Kationen nicht die Eigenschaft von Broensted-Basen - Protonen zu binden - haben. Der Begriff 'basische Kationen' bezieht sich vielmehr auf die Eigenschaften der Hydroxide dieser Metall-Ionen, die starke Basen sind (z. B. $Ca(OH)_2$[5], während die Hydroxide der Kationensäuren schwache Basen sind (z. B. $Al(OH)_3$). Kationensäuren sind Metall-Kationen, die in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung aus ihrer Hydrathülle H^+-Ionen abgeben können (vgl. pks-Wert, Tab. 1) und somit eine Tendenz zur Bildung von Hydroxo-Komplexen haben (Gl. 7).

(Gl. 7) $$\left[Me(H_2O)_m\right]^{n+} + H_2O \leftrightarrow \left[Me(H_2O)_{m-1}(OH)^-\right]^{(n-1)+} + H^+ + H_2O$$

Die Kationensäuren sind echte Säuren - nach der Definition von Broensted -, da sie durch Hydrolysereaktionen Protonen (H^+) bilden können.

4 M steht für die Kennzeichnung der Metalleigenschaften dieser Elemente, die Indices A und B für 'Acid' und 'Base'.

5 die sogenannten basischen Kationen sind daher eigentlich sehr schwache Säuren.

3. HINWEISE FÜR EINE ZUNEHMENDE BODENVERSAUERUNG

Eine zunehmende Bodenversauerung wurde in vielen Gebieten durch zeitliche und räumliche Veränderung folgender Bodenkennwerte dokumentiert:

- Abnahme der pH-Werte
- Veränderungen der Austauscherbelegung (z.B. durch Abnahme der Basensättigung)
- selektive Versauerung im Bereich des Stammabflusses bei Buche
- selektive Veränderung der Austauscherbelegung an den Aggregatoberflächen

3.1 pH-WERTVERÄNDERUNGEN

Messungen der pH-Wertveränderungen von Böden im Zeitverlauf der letzten Dekaden wurden in fast allen europäischen Ländern durchgeführt. BÉRDEN et al. (1987) trugen verschiedene Untersuchungen zur Veränderung der pH-Werte von Böden zusammen. Für Zeiträume von 10 - 30 Jahren sind die pH-Wert-Veränderungen von Oberböden aus Österreich, Schweden und der BRD in Abb. 2 dargestellt.

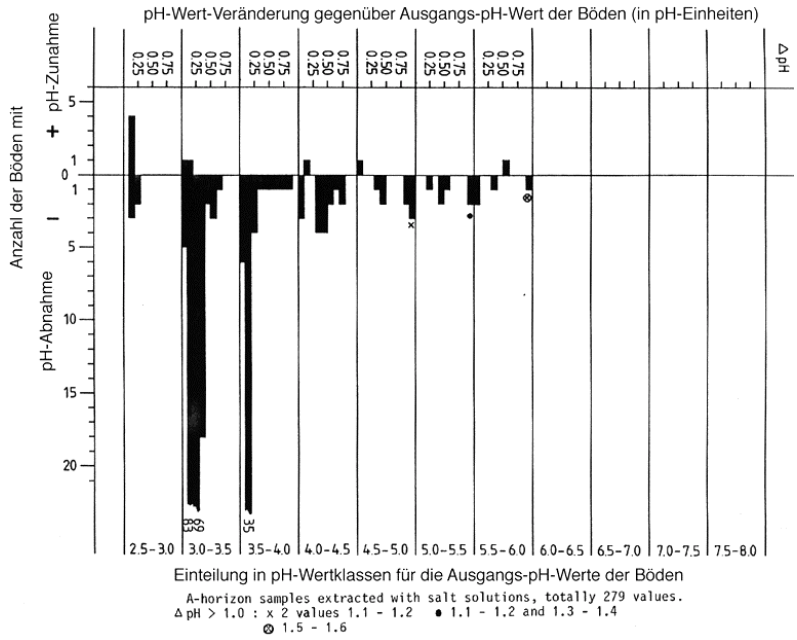


Abb. 2: pH-Wertveränderungen der A-Horizonte von Böden (BRD, Östereich, Schweden) gegenüber den Ausgangs-pH-Werten im Zeitraum von 10 - 30 Jahren (Extraktion mit KCl oder $CaCl_2$; nach BÉRDEN et al., 1987).

Bis auf wenige Ausnahmen nahmen die pH-Werte in den A-, B- und C-Horizonten der untersuchten Böden in den Untersuchungszeiträumen deutlich ab. Die pH-Abnahmen waren bei den Böden mit höheren Ausgangs-pH-Werten meist größer als bei den Böden mit niedrigen Ausgangs-pH-Werten. Vereinzelt wurden auch Zunahmen der Ausgangs-pH-Werte festgestellt, für die neben der räumlichen und zeitlichen Variabilität der pH-Werte auch häufig anthropogene Beeinflussungen (z. B. Staubeinträge durch Kalk- und Zementwerke, Düngung, Kalk-beschotterte Wege; WITTMANN & FETZER, 1982) verantwortlich waren.
In Baden-Württemberg wurden Untersuchungen der Veränderungen der pH-Werte von Waldböden auf langjährigen mit mittelalten Fichten und Fichten-Tannenbeständen bestockten Düngungsversuchsflächen durchgeführt (Tab. 2 - 4).

Tab. 2: Vergleich älterer und jüngerer pH-Wert-Untersuchungen von Waldböden unbehandelter Parzellen verschiedener Düngungsversuche auf Buntsandstein-Schwarzwald (EVERS, 1983).

Düngungs-versuch (DV)	Jahr	pH (KCl) 0 - 4 cm	Δ-pH	pH (KCl) 4 - 10 cm	Δ-pH
DV 6	1970 1982	3,10 2,65	- 0,45	nicht bestimmt	
DV 58	1969 1982	2,80 2,55	- 0,25	3,10 2,70	- 0,40
DV 59	1965 1982	3,10 2,65	- 0,45	3,30 2,90	- 0,40
	1965 1982	3,00 2,60	- 0,40	3,40 2,95	- 0,45
DV 91	1968 1982	2,90 2,45	- 0,45	2,80 3,10	- 0,30
DV 97	1966 1982	3,90 3,35	- 0,55	3,40 3,20	- 0,20
mittlere Differenz			- 0,43		- 0,35

Tab. 3: Vergleich älterer und jüngerer pH-Wert-Untersuchungen von Waldböden unbehandelter Parzellen verschiedener Düngungsversuche im Südwestdeutschen Alpenvorland (EVERS, 1983).

Düngungs-versuch (DV)	Jahr	pH (KCl) 0 - 4 cm	Δ-pH	pH (KCl) 4 - 10 cm	Δ-pH
DV 44	1966 1982	2,90 2,70	- 0,20	3,50 3,20	- 0,30
DV 68	1958 1968 1982	3,00 2,85 2,90	- 0,15 + 0,05	3,30 3,50	- 0,20
DV 94	1966 1982 1965 1982	3,00 2,90 3,00 2,70	- 0,10 - 0,30	3,60 3,40 3,40 3,30	- 0,20 - 0,10
mittlere Differenz			- 0,14		- 0,20

Tab. 4: Vergleich älterer und jüngerer pH-Wert-Untersuchungen von Waldböden unbehandelter Parzellen verschiedener Düngungsversuche auf Feuersteinlehmen der Ostalb (EVERS, 1983).

Düngungs-versuch (DV)	Jahr	pH (KCl) 0 - 4 cm	Δ-pH	pH (KCl) 4 - 10 cm	Δ pH
DV 321	1966 1982 1966 1982	2,70 2,60 2,70 2,70	- 0,10 0	3,10 2,80 3,20 3,10	- 0,30 - 0,10
DV 322	1966 1982 1966 1982	2,60 2,70 2,80 2,85	+ 0,10 + 0,05	3,20 3,30 3,40 3,20	+ 0,10 - 0,20
DV 323	1966 1982	2,80 2,75	- 0,05	3,10 0,00	- 0,10
DV 333	1966 1982 1966 1982	2,80 2,90 3,00 2,85	+ 0,10 - 0,15	3,60 3,40 3,50 3,10	- 0,20 - 0,40
mittlere Differenz			- 0,01		- 0,17

Die mittlere Abnahme der pH-Werte auf den ungedüngten Parzellen des Oberen Buntsandstein (Tab. 2) betrug für einen Zeitraum von 12 (17) Jahren 0,43 (0,35) pH-Einheiten. Dies entspricht einer Zunahme der H^+-Gehalts um das 2,7 (2,2)-fache. Die Abnahme der pH-Werte dieser in relativ immissionsgeschützten Lagen liegenden Standorte des Oberen Buntsandsteins ist deutlich über dem natürlichen Schwankungsbereich.
Eine deutliche Abnahme der pH-Werte über die natürliche Bodenversauerung hinaus belegen auch die in Abb. 3 aufgeführten Häufigkeitsverteilungen der pH-Werte in Ah-Horizonten von Böden aus Buntsandstein in Baden-Württemberg.

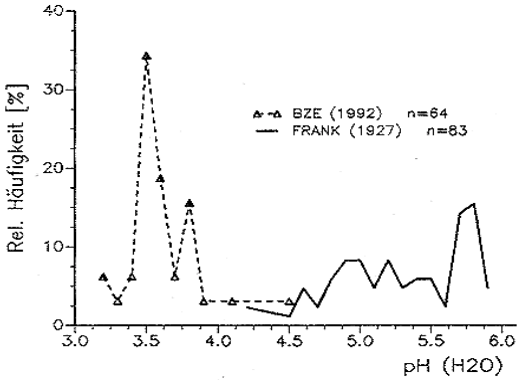


Abb. 3: Häufigkeitsverteilung der pH-Werte im A_h-Horizont von Böden aus Buntsandstein in Baden-Württemberg der Jahre 1927 und 1992 (HILDEBRAND, 1994).

Deutliche geringere pH-Wert-Abnahmen wurden bei lehmig-kiesigen Standorten im Südwestdeutschen Alpenvorland (Tab. 3) und bei Standorten auf Feuersteinlehmen der Ostalb (Tab. 4) ermittelt. Bei dem Standort auf der Ostalb wurden in der Humusauflage (Daten nicht aufgeführt) und in 0 - 4 cm Bodentiefe keine pH-Wert-Veränderungen festgestellt, während der Mineralboden in 4 - 10 cm Bodentiefe mit 0,17 pH-Einheiten geringe pH-Wert-Abnahmen aufwies. Im Südwestdeutschen Alpenvorland sind auf Grund der höheren Lehm-Gehalte und der geringeren Säure-Einträge die pH-Abnahmen der untersuchten Böden geringer. Bei den Böden der Ostalb sind vermutlich die geringen Ausgangs-pH-Werte für die im Zeitverlauf nur geringen pH-Abnahmen verantwortlich.

Tab. 5: Vergleich älterer und jüngerer pH-Wert-Untersuchungen von Waldböden gedüngter Parzellen der Düngungsversuchsfläche Dornstetten-Hörschweiler im Buntsandstein-Schwarzwald (EVERS, 1983).

Düngungs-versuch (DV)	Düngung	Jahr	pH (KCl) 0 - 4 cm	Δ-pH	pH (KCl) 4 - 10 cm
DV 91	CaPN -->	1956			
		1958	4,65	- 0,35	2,90
		1968	4,30	- 1,50	n. b.
		1982	2,80		n. b.
	CaPN -->	1956			
		1957	3,75	- 0,05	3,00
		1968	3,70	- 0,85	n. b.
		1982	2,85		n. b.
	ungedüngt	1968	2,90	- 0,45	
		1982	2,45		

n. b. = nicht bestimmt

Wie Tab. 5 zeigt, sind selbst auf gekalkten Flächen ca. 25 Jahre nach der Düngung die Ausgangs-pH-Werte der ungedüngten Variante wieder erreicht. Zudem kann nach EVERS (1983) bei diesem Düngungsversuch (Tab. 5) auf eine raschere Abnahme der pH-Werte in den letzten Jahren geschlossen werden.

Auf Grund der räumlichen und insbesondere auch zeitlichen Variabilität von pH-Wert-Messungen sind die Ergebnisse von Einzelmessungen nur bedingt interpretiertbar. So fanden RIEBLING & SCHÄFER (1984) sowie EVERS (1983) selbst bei niedrigen Ausgangs-pH-Werten (pH < 3,0) in Abhängigkeit von der pH-Bestimmungsmethode jahreszeitliche Schwankungen von 0,3 Einheiten (0,1 n KCl) bis 0,4 Einheiten (0,01 m $CaCl_2$). MATZNER (1988) stellte im Solling bei mehrjährigen Wiederholungsmessungen unter Buche ebenfalls ähnliche pH-Wert-Schwankungen (0,01 m $CaCl_2$) fest. Insgesamt zeigt jedoch die überwiegende Mehrzahl der Unterschungen eine mehr oder weniger deutliche Abnahme bei den pH-Werten, so daß in den letzten Jahrzehnten von einer deutlichen Bodenversauerung auszugehen ist .

3.2 VERÄNDERUNGEN DER AUSTAUSCHERBELEGUNG

Durch den Einfluß von Säureeinträgen (Baseneinträge), säurebildende (basenbildende) Prozesse sowie durch Pufferreaktionen verändert sich die Austauscherbelegung der Böden. Dies belegen z. B. Vergleiche zwischen archivierten und neu gezogenen Bodenproben von zwei Düngungsversuchsflächen im Buntsandstein des Schwarzwaldes und des Odenwaldes. Wie aus Abb. 4 zu entnehmen, nimmt bei den gedüngten Flächen (Feld 1: CaP, Ca) der Anteil der 'basischen' Kationen zugunsten der 'sauren' Kationen (Al^{3+}, Fe^{3+}, H^{+}) innerhalb von 15 Jahren stark ab. Auf den ungedüngten Parzellen (Feld 2, Feld 3) wurden Umverteilungen der Anteile der einzelnen Kationensäuren an der Austauscherbelegung festgestellt. Der Al^{3+}-Anteil nahm zugunsten der Fe^{3+}- und H^{+}-Anteile ab. Mn^{2+} war bei den ungedüngten Varianten an Austauscheroberflächen bereits zu Versuchsbeginn nicht nachweisbar (Feld 2) bzw. wurde fast vollständig von den Austauscheroberflächen verdrängt (Feld 3).

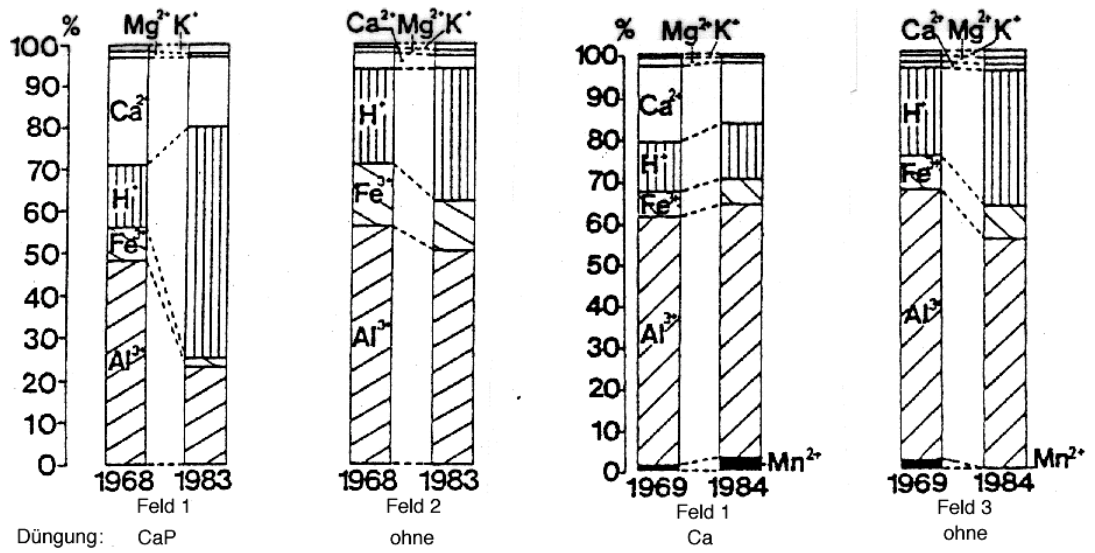


Abb. 4: Veränderungen des Ionenbelags im Oberboden (0 - 6 cm) auf alten Düngungsparzellen im Oberen Buntsandsteim des Odenwaldes (Forstbezirk Heidelberg) und des Schwarzwaldes (Forstbezirk Pfalzgrafenweiler) (HILDEBRAND, 1987).

In der Oberpfalz fanden GRIMM & REHFUESS (1986) für den Zeitraum zwischen 1974/76 - 1984 eine deutliche Abnahme der Gehalte an austauschbarem Ca und Mn, bei gleichzeitigem Anstieg von austauschbarem Al, für das austauschbare Mg und K konnten keine Veränderungen festgestellt werden. In nordwestdeutschen Mittelgebirgsböden stellte ZEZSCHWITZ (1985) annähernd eine Halbierung des austauschbaren Ca in einem Zeitraum von 20 Jahren fest. Auch im Auflagehumus verschiedener Waldstandorte wurde ein Absinken der Austau-

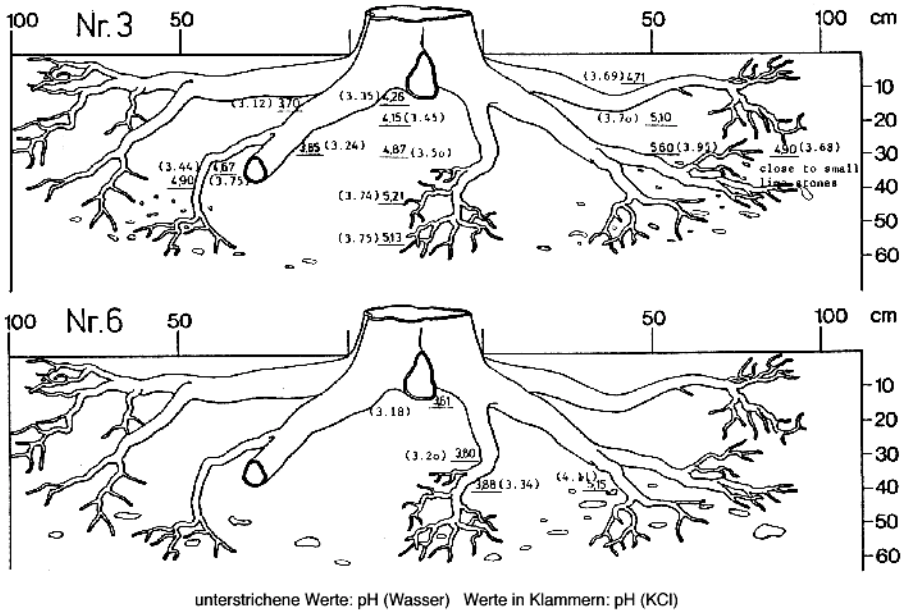
scherbelegung mit 'basischen Kationen' festgestellt. So berichtet LOCHMANN (1981) von einem deutlichen Rückgang des austauschbaren Ca im Auflagehumus unter Fichte bei einem Standort in Nordböhmen in den Jahren 1974 - 1980. TROEDSSON (1980) ermittelte im südlichen Mittelschweden im Auflagehumus ein signifikantes Absinken des austauschbaren K und Mg im Zeitraum von 1961/63 - 1971/73

Die Untersuchungen zur zeitlichen Veränderung der Kationenbelegung der Austauscher bestätigen die Ergebnisse der Untersuchungen zur zeitlichen Veränderung der pH-Werte. Mit Abnahme der pH-Werte werden 'basische' Kationen von den Austauschern verdrängt und ausgewaschen, so daß die Basen-Sättigung abnimmt. Die desorbierten basischen Kationen unterliegen dann der Auswaschung. Auf stark versauerten Böden treten dann nur mehr Veränderungen in der Austauscherbelegung zwischen den Kationensäuren auf, wobei Al^{3+} zugunsten von Fe^{3+} und H^{+} abnimmt.

Allerdings treten wie bei den pH-Werten auch bei den Vorräten an austauschbaren Kationen witterungsbedingte und/oder jahreszyklische Schwankungen der Austauscherbelegung insbesondere im Oberboden auf (LIU, 1988), die durch die Variabilität von Elementaufnahme, Wurzelumsätze und Rückführung von Streu verursacht sind (JOHNSON, 1987). Daher sollte bei der Interpretation der Ergebnissse vergleichender Untersuchungen der Austauscherbelegung diese Variabilität mit berücksichtigt werden.

3.3 VERSAUERUNG IM BEREICH DES STAMMABFLUSSES BEI BUCHE

Die selektive Verarmung der Aggreagatoberflächen an 'basischen' Kationen sowie die im Vergleich zum Zwischenstammbereich niedrigeren pH-Werte im Stammabflußbereich der Buchen, weisen auf eine immissionsbedingte Versauerung hin. Die Verarmung der Aggregatoberflächen und die niedrigeren pH-Werte im Stammfußbereich der Buche sind darauf zurückzuführen, daß dort ein Großteil der immissionsbelasteten Niederschläge in den Boden einsickert. Der hohe Stammablauf ist eine für die Buche charakteristische Eigenschaft, die auf die nach oben stehenden Äste und die glatte Rinde zurückzuführen ist (PAPRITZ, 1987). Dies führt in immissionsbelasteten Gebieten zu einer deutlichen pH-Erniedrigung im Stammfußbereich (Abb. 5).



unterstrichene Werte: pH (Wasser) Werte in Klammern: pH (KCl)

Abb. 5: pH-Werte im Stammfußbereich von Buchen auf Kalkstein-Boden (ULRICH, 1983b)

Mit der pH-Absenkung einhergehend sind auch die austauschbaren Mg- und Ca-Gehalte im Stammfußbereich erniedrigt, während die austauschbaren K-Gehalte im Boden - bedingt durch die hohe Blattauswaschung des Kaliums - häufig erhöht sind. Bei geringen austauschbaren Mg-Gehalten im Boden ist teilweise ebenfalls eine Erhöhung des austauschbaren Mg-Gehalts im Stammfußbereich durch atmogene Einträge feststellbar. Das austauschbare Al ist je nach pH-Wert des Bodens hoch bzw. niedrig (PAPRITZ, 1987).
Die Unterschiede zwischen stammnahen und stammfernen Bereichen bei Buchen in den pH-Werten und der Austauscherbelegung sind von der Höhe der Säure- und anderer Stoffeinträge

sowie von der Sensitivität der Böden abhängig (GLAVAC & KOENIES, 1986). In unbelasteten Gebieten sind diese Unterschiede - im Gegensatz zu belasteten Gebieten - nur geringfügig ausgeprägt (PAPRITZ, 1987).

3.4 SELEKTIVE VERÄNDERUNG DER AUSTAUSCHERBELEGUNG AN DEN AGGREGATOBERFLÄCHEN

Einen weiterer Hinweis für eine zunehmende Versauerung bedingt durch saure Immissionen gibt die selektive Verarmung der Aggregatoberflächen an austauschbaren 'basischen' Kationen. Aggregatoberflächen die Hohlräume (Makroporen) von fließendem Wasser umgeben weisen in der Regel intensivere Versauerungsmerkmale (niedrigere pH-Werte, geringere Basensättigung der Austauscher) auf als das Aggregatinnere oder Aggregatoberflächen die Hohlräume mit nur geringer Wasserbewegung umschließen. Ursache hierfür ist sowohl die im (Bestandes)niederschlag enthaltene Azidität die zuerst von Makroporen-bildenden Aggregatoberflächen abgepuffert wird als auch die vor allem an diesen Aggregatoberflächen stattfindende überschüssige Kationenaufnahme des Wurzelsystems. Die selektive Verarmung an austauschbaren 'basischen Kationen' ist in Abb. 6 für einen Standort im Schwarzwald auf Buntsandstein dargestellt.

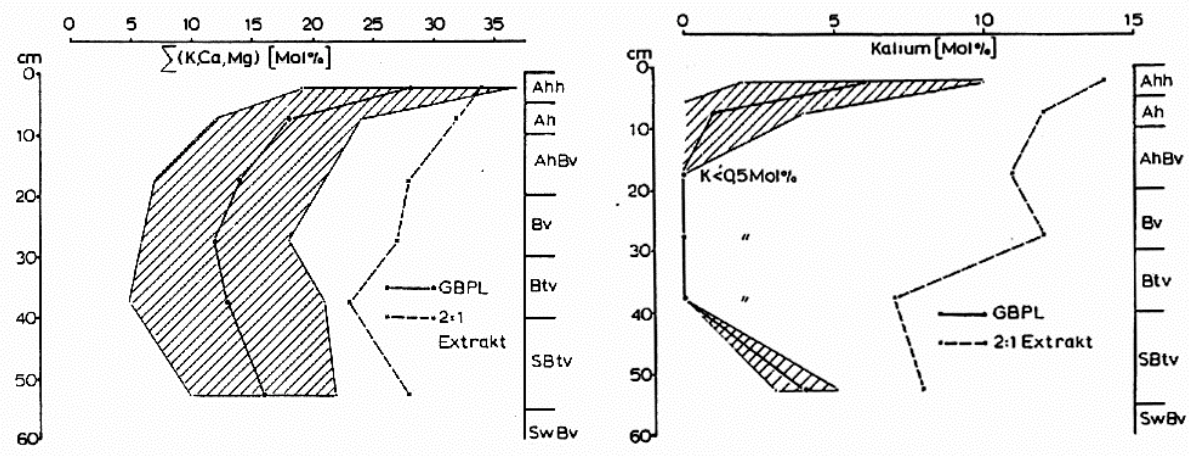


Abb. 6: Tiefenfunktion der Elementgehalte einer Gleichgewichtsbodenporenlösung[6] und einer homogenisierten Bodenprobe (2:1-Extrakt) des Untersuchungsstandortes Pfalzgrafenweiler im Buntsandstein-Schwarzwald (Abb. links: Mol-Prozente an K+Ca+Mg; Abb. rechts: Mol-Prozente an K; HILDEBRAND, 1986b).

[6] Zur Herstellung der Gleichgewichtsbodenporenlösung perkoliert die Extraktionslösung hauptsächlich in den Makroporen (0,6 < pF < 1,8) durch die ungestörte Stechzylinderprobe, während für die Gewinnung des 2: 1-Extraktes die Bodenprobe vollständig homogenisiert wird.

4 DER PROZESS DER BODENVERSAUERUNG

Werden Protonen durch atmogene Einträge oder interne Stoffumsetzungen in den Boden eingetragen bzw. gebildet, reagieren diese teilweise mit Puffersubstanzen. Die Pufferkapazität des Mineralbodens beruht vor allem auf Carbonaten, Silikaten (incl. Tonmineralen), Mn-, Al- und Fe-Oxiden bzw. Hydroxiden. Bei der Reaktion von H^+-Ionen mit den Puffersubstanzen werden die anionischen Gruppen protoniert. Als Endprodukt der Pufferreaktion entstehen letzlich SiO_2, H_2O und CO_2. Die ursprünglich an die anionischen Gruppen gebundenen metallischen Kationen werden in die Bodenlösung freigesetzt und können ausgewaschen werden. Die Reaktion wird durch Gl. 8 schematisch allgemein beschreiben.

(Gl. 8) $$\frac{n}{2} \cdot M_{\frac{2}{n}} \left[O^{2-}, CO_3^{2-}, 1/2 \cdot SiO_4^{4-} \right] + n \cdot H^+ \leftrightarrow \frac{n}{2} \cdot M^n \left[H_2O, n \cdot HCO_3^-, 1/2 \cdot H_4SiO_4 \right]$$

Verwitterung bzw. Neubildung von Oxiden, Carbonaten, Silikaten

Die verschiedenen Puffersubstanzen sind meist in bestimmten pH-Bereichen als Puffer wirksam und können nach diesen pH-Bereichen in Puffersysteme eingeteilt werden (z. B. Carbonat-, Silikat-, Aluminium-Puffersystem; siehe Kap.8). In Folge der Pufferreaktionen im Boden nimmt der pH-Wert bei gleicher H^+-Ionenzugabe um so langsamer ab, je besser der Boden (in einem bestimmten Pufferbereich) gepuffert ist (Abb. 7). Die pH-Abnahme ist von der Reaktionskinetik und der vorhandenen Menge, der in bestimmten Pufferbereichen wirkenden Puffersubstanzen abhängig.

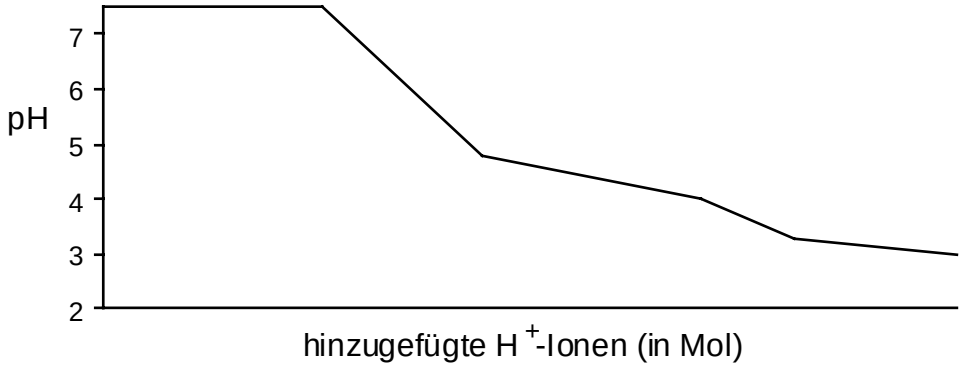


Abb. 7: Hypothetische Titrationskurve für einen kalkhaltigen Boden mit Versickerung unter oxidativen Bedingungen und konstanten CO_2-Partialdruck der durch Zugabe einer starken Säure auf den pH-Wert 3 titriert wird (nach VAN BREEMEN et al., 1983).

So führt z. B. in einem carbonathaltigen Boden die Abnahme der Carbonatgehalte (Abb. 7, oberstes Plateau) bis zu deren nahezu vollständigen Auflösung zu keiner pH-Wert-Veränderung und keiner Abnahme der Basensättigung der Austauscher. Daraus kann abgeleitet werden, daß die Erfassung der zeitlichen Veränderung des pH-Wertes oder der Basensättigung der Austauscher zur quantitativen Beschreibung von Bodenversauerungsvorgängen ungeeignet ist.

Zur Charakterisierung der Bodenversauerung führte VAN BREEMEN et al. (1983, 1984) daher das Konzept der Kapazitäts- und Intensitätsfaktoren ein, das eine quantitative Beschreibung der Versauerung ermöglicht. Bei diesem Konzept werden als Kapazitätsparameter der Bodenversauerung die Säureneutralisationskapazität (SNK) bzw. als Kapazitätsparameter der Bodenalkalisierung die Basenneutralisationskapazität (BNK) verwendet. SNK und BNK sind von der Menge der Puffersubstanzen im Boden abhängig und stellen ein quantitatives Maß für die Pufferkapazität von Böden gegenüber Säuren bzw. Basen dar. Die SNK ist die Menge (z. B. in mol H^+) an starken Säuren die benötigt wird um den pH-Wert eines (Boden)Systems auf einen Referenz-pH-Wert zu erniedrigen, während die Basenkapazität quantitativ die Menge an starken Basen darstellt, die benötigt wird um den pH-Wert eines (Boden)Systems auf einen Referenz-pH-Wert zu erhöhen. Mit zunehmender Versauerung - d. h. Verlust an SNK - baut sich also BNK auf. Nach der BNK bemißt sich z. B. die Menge an Kalk als Base die notwendig ist um die bei der Versauerung gebildete Bodenacidität zu neutralisieren und so den pH-Wert anzuheben (Kalkbedarf). Allerdings ist zu beachten, daß eine Vielzahl der Puffe-

rungsreaktionen irreversibel sind, da die Reaktionsprodukte der Pufferreaktion z. B. durch Auswaschung aus dem Boden entfernt werden, so daß die Zunahme an BNK geringer ist als die Abnahme an SNK.
Die hypothetische Titrationskurve eines Bodens (Abb. 7) veranschaulicht das Konzept der Intensitäts- und Kapazitätsfaktoren. Die Abzisse stellt den Kapazitätsfaktor dar (z. B. in Mol hinzugefügte H^+-Ionen), die Ordinate den Intensitätsfaktor (z. B den pH-Wert oder die Basensättigung am Austauscherkomplex).

Da die Reaktiongeschwindigkeit von Puffersubstanzen insbesondere der 'Silikate' häufig sehr langsam ist und daher bei der Bestimmung der Pufferungskapazität durch Titration mit starken Säuren (Abb. 7) nur ein geringer Teil der gesamten Pufferungskapazität erfaßt wird, ist diese nur zur Bestimmung einer schnell wirkenden Pufferkapazität geeignet.
Nach Gl. 8 beruht die Pufferkapazität (SNK) auf anionischen Gruppen, die mit metallischen Kationen verbunden sind und in vorzufindenden pH-Bereichen von Böden in Höhe der Äquivalentsumme der metallischen Kationen protoniert werden können. Die protonierten Anionen bilden schwache Säuren (H_4SiO_4, H_2CO_3, H_2O) bzw. deren Anhydride (SiO_2, CO_2), die bereits oberhalb > pH 5,0 undissoziiert vorliegen und daher nicht zu einer pH-Abnahme bis zum Referenz-pH (z. B. 3,0) beitragen können. Anionen starker Säuren liegen dagegen nach Freisetzung in die Bodenlösung (z. B. nach Mineralverwitterung, Gl. 9) vollständig dissoziiert vor und können demnach eine pH-Abnahme bis zum Referenz-pH-Wert mit verursachen.

(Gl. 9) $$FeS + \tfrac{5}{2}H_2O + \tfrac{9}{2}O_2 \leftrightarrow Fe(OH)_3 + SO_4^{2-} + 2H^+$$

Verwitterung von Pyrit

Die gesamte SNK eines Bodens (Gl. 10) ist somit definiert als die (Äquivalent-)Summe der metallischen Kationen abzüglich der Äquivalentsumme der Anionen starker Säuren (pK_{HA} < Referenz-pH) der anorganischen Komponenten[7] des Mineralbodens (Bodenpartikel, Bodenlösung, adsorbierte Ionen) (VAN BREEMEN et al., 1983, 1984):

(Gl. 10) $$SNK_{(Mineralboden,\ Ref.\text{-}pH\ =\ 3{,}0)} = 6\,(Al_2O_3) + 2(CaO) + 2(MgO) + 2(K_2O) + 2(Na_2O) + 4(MnO_2) + 2(MnO) + 6(Fe_2O_3) + 2(FeO) - 2(SO_3) - 2(P_2O_5) - 1(HCl)$$

(die Klammern stehen für Konzentrationen in Mol)

[7] durch die organische Substanz, wird den anorganischen Komponenten des Mineralbodens in der Regel SNK entzogen. Da die Elementgehalte des Humus und der mineralischen Festsubstanz im Boden analytisch nicht zu trennen sind, wird in der Regel vereinfachend die tote und lebende organische Substanz des Mineralbodens unberücksichtigt gelassen und als Bodenversauerung nur die Anreicherung oberhalb des Mineralbodens im Auflagehumushorizont angesehen. Da die an der organischen Substanz gebundenen metallischen Kationen mit abnehmenden pH-Wert an Pufferreaktionen teilnehmen ist der Fehler bei niedrigem Referenz-pH-Wert gering.

Nitrat als Anion einer starken Säure wird bei der Säureneutralisationsgleichung nicht mitberücksichtigt, da es im Boden nur in geringen Konzentrationen vorliegt und der Stickstoff überwiegend in der organischen Substanz gebunden ist und dort nicht als starke Säure vorliegt.

Die Bodenversauerung selbst ist nach VAN BREEMEN et al. (1983, 1984) definiert als die Abnahme der SNK des Mineralbodens im Zeitverlauf (= Δ SNK) und kann durch Entfernung von metallischen Kationen aus dem Mineralboden und/oder durch Zufuhr starker Säuren (z. B. durch atmogene Einträge) erfolgen.

Kurzfristige pH-Veränderungen durch bodeninterne Stoffumsetzungen (z. B. durch jahreszeitlich erhöhte Nitrifikationsraten oder Kohlensäurebildung z. B. durch Förderung der Mineralisation organischer Substanz) bewirken keine Bodenversauerung, da die meisten Pufferreaktionen solange reversibel sind, wie keine Fortfuhr der Reaktionsprodukte erfolgt. Eine Abnahme der Säureneutralisationskapazität und damit ('eine irreversible') Bodenversauerung findet nur dann statt, wenn die in die Bodenlösung freigesetzten Kationen aus dem Mineralboden entfernt werden. Die Fortfuhr der freigetzten Kationen kann durch Auswaschung erfolgen, wofür aus Gründen des Ladungsgleichgewichts verlagerbare (mobile) Anionen (vor allem HCO_3^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, organische Säureanionen) erforderlich sind. Da Pflanzen im allgemeinen höhere Äquivalentmengen an metallischen Kationen als Anionen starker Säuren aus dem Mineralboden (Kationenüberschuß) ($\left[\sum Ca, Mg, K, Na\right] \geq \left[\sum Cl, SO_4, H_2PO_4\right]$) aufnehmen und Humusauflagen in der Regel einen Kationenüberschuß aufweisen, der durch die Pflanzen aus den Mineralboden entfernt wurde, bewirkt neben der Kationenauswaschung auch die Pflanzenaufnahme und Auflagehumusakkumulation eine Bodenversauerung in Höhe der Kationenüberschußaufnahme (-akkumulation). Da im humidem Klimabereich die freigesetzten Kationen durch Auswaschung - in Verbindung mit mobilen Anionen - fortgeführt werden, nehmen sowohl die SNK als auch der pH-Wert allmählich ab.

Die Definition des Prozesses der Bodenversauerung mit Hilfe der Abnahme der SNK hat nach Matzner (1989) folgende Vorteile:

- die Raten der Bodenversauerung (in $kmol \cdot IÄ \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$) können direkt aus Stofflußbilanzen (s. Kap.6) abgeleitet werden.

- es können kausale Betrachtungen über die Ursachen der Bodenversauerung (depositionsbedingte und/oder nicht depositionsbedingte Protonenbelastung eines Bodens) angestellt werden.

Allerdings kann durch die Bestimmung der Veränderung des 'Summenparameters' SNK keine Aussage über die Qualtität der Veränderungen im Boden als Folge der Versauerung getroffen werden. Für eine ökologische Interpretation müssen daher die Messungen der Veränderungen der SNK durch die Bestimmung weiterer Kapazitäts- und Intensitätsparameter (z. B. BNK, H^+-/Basen-Sättigung der effektiven Austauschkapazität; pH) ergänzt werden (MATZNER, 1989).

5. PROTONENPRODUZIERENDE UND KONSUMIERENDE PROZESSE, VERSAUERUNGSRELEVANTE ELEMENTKREISLÄUFE IN BÖDEN UND URSACHEN DER BODENVERSAUERUNG

In diesem Kapitel wird zuerst ein Überblick über Protonenproduzierende und -konsumierende Prozesse gegeben und dann die für die Versauerung relevanten Elementkreisläufe beschrieben. Mit Hilfe der Elementkreisläufe wird aufgezeigt, wie durch eine Bilanzierung der in den Boden ein- und ausgetragenen Anionen und Kationen die Protonenflüsse gemessen und ein Protonenbudget erstellt werden kann, wodurch die in die Bodenversauerung eingreifenden Prozesse ermittelt werden können. Das Ausmaß der Bodenversauerung ergibt sich dann aus der mit den Protonenflüssen verbundenen Abnahme der SNK. Die Abnahme der SNK entspricht der Veränderung der Äquivalentsumme der Anionen starker Säuren minus der Veränderung der Äquivalentsumme der metallischen Kationen (nach Gl. 10). Im letztem Teilkapitel wird auf die Ursachen der Bodenversauerung eingegangen, die zu einer Abnahme der SNK führen.

5.1 PROTONEN-PRODUZIERENDE UND -KONSUMIERENDE PROZESSE

Einen umfassenden Überblick der wichtigsten Protonen-produzierenden und -konsumierenden Prozesse in Böden geben VAN BREEMEN et al. (1983, 1984) und DE VRIES & BREEUWSMA (1987). In Abb. 8 sind die wichtigsten im Boden ablaufenden H^+-produzierenden bzw. H^+-konsumierenden Reaktionen bzw. Vorgänge aufgeführt.

Atmosphärische Einträge von H^+
und potentiell sauren Stoffen
nasse und trockene Deposition:

H^+, NH_4^+
CO_2, N_2, NH_3,
NO_x, $(NH_4)_2SO_4$,
SO_2, H_2S

Austrag von potentiell sauren Gasen
N_2, NH_3, SO_2, H_2S, CO_2

H^+-Quellen Oxidations-Prozesse	**H^+-Senken** Reduktions-Prozesse	
Kationen-Aufnahme Anionen-Mineralisierung	Kationen-Freisetzung (Mineralisierung) Anionen-Aufnahme	Aufnahme in lebende und tote Biomasse
Bindung von Kationen durch Mineralbildung (reverse weathering) Verwitterung von SO_3, P_2O_5 Kationen-Adsorption Anionen-Desorption Dissoziation von CO_2 und organischen Säuren Komplexierung von Metall-Ionen	Freisetzung von Kationen durch Verwitterung (weathering) Mineralbildung aus SO_3, P_2O_5 Kationen-Desorption Anionen-Adsorption Assoziation von CO_2 und organischen Säuren Dekomplexierung von Metall-Ionen	

Auswaschung von H^+

Abb. 8: H^+-produzierende und H^+-konsumierende Prozesse im Kompartiment 'Mineralboden' (verändert, nach VAN BREEMEN et al., 1983)

Wie aus Abb. 8 zu entnehmen, stellen externe H^+-Quellen Einträge an Säuren, Säurenbildnern (z. B. SO_2) und potentiell sauren Substanzen (z. B. H_2S), H^+-Senken das Entweichen von potentiell sauren Gasen (z. B. NO_x) und die Fortfuhr von H^+ mit dem Sickerwasser dar. Außerdem können durch Boden-interne Umsetzungen (z. B. Pflanzenaufnahme von Kationen etc.) H^+-Ionen produziert bzw. konsumiert werden. Die Boden-internen Umsetzungen werden im folgenden näher erläutert.

Um die Elektroneutralität in der Pflanze als auch in der sie umgebenden Lösung (Bodenlösung, Benetzungswasser) beizubehalten, muß die Aufnahme eines Kations mit einer äquivalenten Aufnahme an Anionen oder äquivalenten Abgabe von Kationen (z. B. H^+) aus der Pflanze verbunden sein. Dies bedeutet, daß eine überschüssige Kationen-Aufnahme zur Versauerung, eine überschüssige Anionen-Aufnahme zur Alkalisierung führt. Da in der lebenden Biomasse und im Auflagehumus (tote Biomasse) in der Regel ein Kationenüberschuß ($\left[\sum \mathrm{Ca, Mg, K, Na}\right] \geq \left[\sum \mathrm{Cl, SO_4, H_2PO_4}\right]$) herrscht, bewirkt die Akkumulation von Biomasse und Auflagehumus eine Versauerung des Bodens in Höhe des Kationenüberschusses.

Theoretisch ist die durch die Ionenaufnahme bedingte Versauerung bzw. Alkalisierung in einem geschlossenen Nährstoffkreislauf nur temporär, da bei der Mineralisation die organisch adsorbierten Metall-Kationen unter Verbrauch von H^+-Ionen (Gl. 11), die organisch gebundenen Anionen unter Entstehung von H^+-Ionen (bzw. Verbrauch von OH^-) (Gl. 12) wieder freigesetzt werden. Dies setzt jedoch den Verbleib der gesamten Biomasse auf dem jeweiligen Standort voraus.

(Gl. 11)
$$\mathrm{R-COOM + 2O_2 + H^+ \rightarrow CO_2 + 2H_2O + M^+}$$
Freisetzung organisch gebundener Kationen

(Gl. 12)
$$\mathrm{CH_2(NH_2)COOH + 1\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O + NH_3}$$
$$\mathrm{NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+ (pH < 9) \qquad NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+}$$
Mineralisierung und Nitrifikation von organisch gebundenem Stickstoff

$$\mathrm{R - H_2PO_4 + H_2O \rightarrow R - OH + H_2PO_4^- + H^+}$$
Freisetzung von gebundenem Phosphat (formal)

$$\mathrm{Cystein - SH + H_2O \rightarrow H_2S + NH_3 + CH_3 - CO - COOH}$$
$$\mathrm{H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+}$$
Mineralisierung und Oxidation von organisch gebundenem Schwefel

Auch Oxidations- und Reduktionsprozesse von anorganischen Verbindungen in Böden führen zu Freisetzung bzw. zum Verbrauch von H^+-Ionen. Bei Oxidationsprozessen werden H^+-Ionen produziert, während bei Reduktionsprozessen H^+-Ionen verbraucht werden. Reduktionsprozesse sind insbesondere in hydromorph geprägten Böden bedeutsam. Beispiele für Reduktionsreaktionen im Boden bei denen gasförmige Endprodukte entweichen können sind die Denitrifikation und die Sulfatreduktion.

(Gl. 13) $$2NO_3^- + 2H^+ \rightarrow \uparrow N_2 + O_2 + 5H_2O$$

Denitrifikation

(Gl. 14) $$SO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow \left((\uparrow H_2S) \text{ und / oder } (\downarrow FeS)\right) + 2O_2$$

Sulfatreduktion

Redoxprozesse sind - wenn keine Verluste von Redoxpartnern durch Ausgasung oder Auswaschung auftreten - voll reversibel und führen somit temporär zu einer H^+-Ionenproduktion bzw. Verbrauch.

Weitere H^+-Ionenquelle stellen die Verwitterung von Mineralien mit Anionen potentiell starker Säuren und Kationen potentiell schwacher Basen (z. B. FeS = Pyrit; Gl. 15) sowie die Anionensorption (Gl. 16) dar.

(Gl. 15) $$FeS + \tfrac{5}{2}H_2O + \tfrac{9}{2}O_2 \leftrightarrow Fe(OH)_3 + SO_4^{2-} + 2H^+$$

Verwitterung von Pyrit

Sulfidhaltige Gesteine sind jedoch selten, so daß die Oxidation des Sulfids (S^{2-}) normalerweise unbedeutend ist.

(Gl. 16) $$\left|\begin{matrix}\text{Austauscher}\\ \text{z.B Fe}-\text{Oxide}\end{matrix}\right| = SO_4^{2-} + 2\cdot OH^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + \begin{matrix}HO^- -\\ HO^- -\end{matrix}\left|\begin{matrix}\text{Austauscher}\\ \text{z.B. Fe}-\text{Oxide}\end{matrix}\right|$$

Anionensorption

Bei der Anionensorption (von SO_4^{2-}) werden H^+-Ionen durch Freisetzung von OH^--Ionen verbraucht, während bei der Rückreaktion - der Anionendesorption - H^+-Ionen produziert werden.

Carbonate und Silikate haben in Böden die größte Kapazität zum Verbrauch von H^+-Ionen und stellen damit die wichtigsten Puffersubstanzen dar. Die Verwitterung dieser Minerale führt zu einem Protonen-Verbrauch. Sie läßt sich durch Gl. 17 schematisch allgemein beschreiben.

(Gl. 17) $$\tfrac{n}{2}\cdot M_{\frac{2}{n}}\left[O^{2-}, CO_3^{2-}, 1/2\cdot SiO_4^{4-}\right] + n\cdot H^+ \leftrightarrow \tfrac{n}{2}\cdot M^n\left[H_2O, n\cdot HCO_3^-, 1/2\cdot H_4SiO_4\right]$$

Verwitterung bzw. Neubildung von Oxiden, Carbonaten, Silikaten

Die Neubildung von Silikaten führt im Gegensatz zur Verwitterung zu einer H^+-Ionen-Bildung.

Zu den Protonen-produzierenden bzw. Protonen-konsumierenden Prozessen gehören ebenfalls die Kationenadsorption bzw. -desorption (Gl. 18) sowie Lösung bzw. Ausfällung von Metalloxiden (Gl. 19).

(Gl. 18)
$$\underset{\text{Kationensorption}}{[\text{Austauscher}]-H_n + Me^{n+}} \leftrightarrow \underset{\text{Kationendesorption}}{n \cdot H^+ + Me - [\text{Austauscher}]}$$

Bei der Kationen-Sorption werden H^+-Ionen freigesetzt, während bei der Kationen-Desorption H^+-Ionen durch Sorption an die Austauscher verbraucht werden (G. 18).

(Gl. 19)
$$Me^{n+} + \frac{n}{2} \cdot H_2O \leftrightarrow \frac{n}{2} \cdot (Me)_{\frac{2}{n}} O + n \cdot H^+$$

Bei der Fe-,Al-, Mn-Oxid(Hydroxid)-Bildung werden H^+-Ionen poduziert, bei deren Lösung werden H^+-Ionen konsumiert.

Ist die Summe der internen H^+-produzierenden Reaktionen (H^+-Quellen) größer als die Summe der H^+-konsumierenden Reaktionen (H^+-Senken) im betrachteten Kompartiment (z. B. Mineralboden, Wassereinzugsgebiet) kann die Intensitätsgröße pH-Wert - für den Mineralboden - in der Bodenlösung absinken. Die Kapazitätsgröße SNK bleibt jedoch unverändert, solange diese Prozesse nicht zu einer Entfernung von Kationenüberschuß aus dem Mineralboden führen.

5.2 ÖKOSYSTEM-INTERNE UMSETZUNGEN: VERSAUERUNGSRELEVANTE ELEMENT-KREISLÄUFE

Eine umfassende Zusammenstellung der wichtigsten Elementkreisläufe bzw. deren Reaktionen, bei denen H^+-Transfervorgänge stattfinden und die somit den H^+-Haushalt z. B. von Waldökosystemen beeinflußen, geben BINKLEY & RICHTER (1987). Hier werden nur die wichtigsten Elementkreisläufe mit deren bedeutsamsten Reaktionen kurz behandelt.

Für die Bodenversauerung ist vor allem der C- und N- und S-Kreislauf bedeutsam, da dort mobile Anionen gebildet werden können (HCO_3^-, organische Säuren, NO_3^-, SO_4^{2-}). Steigt nämlich die Anionenkonzentration in der Bodenlösung unter Protonenbildung an, werden durch Pufferreaktionen metallische Kationen gelöst. Die Auswaschung von Kationen kann wegen der Aufrechterhaltung der Elektroneutralität nur in Assoziation mit mobilen Anionen erfolgen. Erfolgt die Anionenauswaschung in Verbindung mit metallischen Kationen führt dies zu einer Verarmung des Bodens an diesen Kationen (evtl. Nährstoffverarmung) und bei Abnahme der SNK zur Bodenversauerung. Mit Hilfe von Kationen-Anionen-Bilanzen kann, wie im folgenden gezeigt wird eine Bilanzierung der H^+-Quellen und H^+-Senken erfolgen.

5.2.1 KOHLENSTOFF-KREISLAUF

Kohlenstoffverbindungen stellen die Hauptmasse der Biomasse z. B. von Waldökosystemen dar und folglich haben die Umsetzungsvorgänge von Kohlenstoffverbindungen einen großen Einfluß auf den H^+-Haushalt von Ökosystemen. Die wichtigsten Reaktionen bzw. Prozesse des Kohlenstoffkreislaufs sind in Abb. 9 dargestellt.

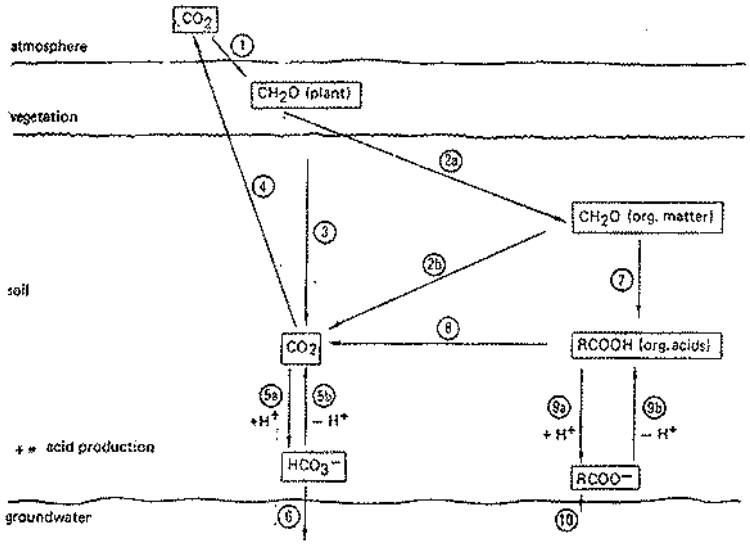


Abb. 9: Schematische Darstellung des Kohlenstoff-Kreislaufs (De VRIES & BREEUWSMA, 1987): 1 Photosynthese; 2a Akkumulation von organischem C; 2b Mineralisierung von organischem C; 3 Atmung; 4 CO_2-Diffusion; 5a CO_2-Dissoziation; 5b Protonierung von Hydrogencarbonat; 6 Auswaschung von Hydrogencarbonat; 7 Bildung von organischen Säuren; 8 Oxidation von organischen Säuren; 9a Dissoziation von organischen Säuren; 9b Protonierung von organischen Säuren; 10 Auswaschung von organischen Säuren.

Eine H^+-Produktion kann im Kohlenstoff-Kreislauf durch die Prozesse der CO_2-Dissoziation - hauptsächlich des Ökosystem-intern durch Mineralisierung der organischen Substanz und aus der Wurzelatmung stammenden CO_2 (siehe Kap. 5.3.2.1) - und der Dissoziation von gebildeten organischen Säuren erfolgen (in Abb. 9: Prozesse 5, 9). Ein H^+-Verbrauch ist dagegen durch Protonierung von Hydrogencarbonat und von organischen Säureanionen verursacht. Die aktuelle Netto-H^+-Produktion im Boden durch die Dissoziation von CO_2 und von organischen Säuren - läßt sich daher durch Bilanzierung von Input zu Output der Hydrogencarbonat und/oder organische Säureanionen berechnen (Gl. 20).

(Gl. 20) $$H^+ - \text{Produktion} = \left(HCO_3^- + RCOO^-\right)_{Out} - \left(HCO_3^- + RCOO^-\right)_{in}$$

Da der atmogene Input von Hydrogencarbonat und $RCOO^-$ im allgemeinen vernachlässigbar gering ist, ist für die H^+-Produktion der Output - quantifizierbar durch Messung der Konzentrationen und der Auswaschungsrate - entscheidend (De VRIES & BREEUWSMA, 1987).
In den weniger sauren Böden ist Hydrogencarbonat die wichtigste H^+-Quelle, in stark versauerten Böden sind die organischen Säureanionen bedeutsamer. Ein Prozeß der auf die versauernde Wirkung von organischen Säuren zurückzuführen ist, ist z. B. die Podsolierung (Sauerbleichung). Organische Säuren infiltrieren aus dem Auflagehumus in den Mineralboden und können dort durch Komplexierung von Fe und Al und anschließender Verlagerung dieser

Komplexe versauernd wirken. Fe, Al und die löslichen organischen Säuren werden größtenteils im Bereich des B-Horizontes ausgefällt oder lateral ausgewaschen.

5.2.2 SCHWEFEL-KREISLAUF

Eine Übersicht über die Prozesse des Schwefel-Kreislaufs gibt Abb. 10. Der Schwefel des Bodens stammt letzlich aus der Verwitterung von Gesteinen (z. B. aus Sulfidgesteinen oder humosen Sedimentgesteinen wie Posidonienschiefer) und aus atmosphärischen Einträgen.

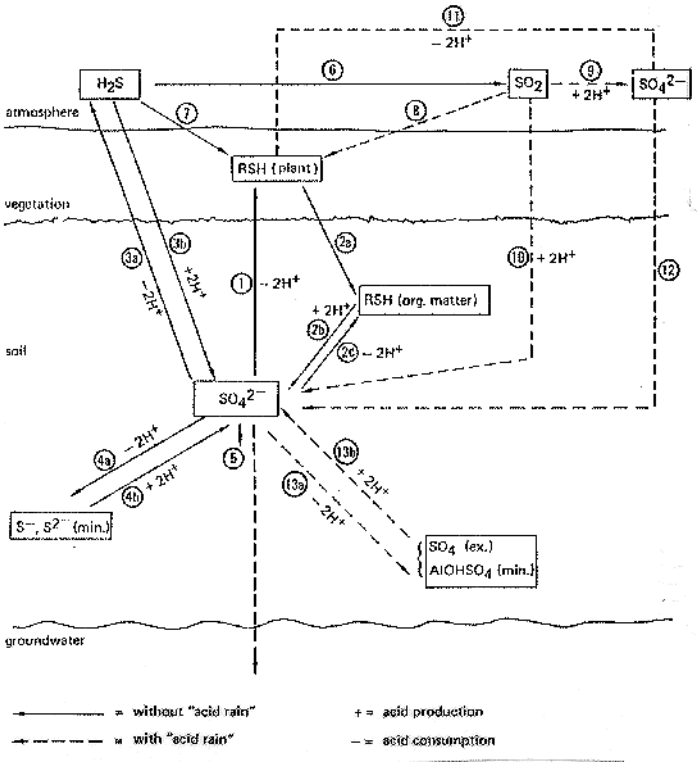


Abb. 10 Schematische Darstellung des Schwefelkreislaufs (De VRIES & BREEUWSMA, 1987): 1 Aufnahme von Sulfat; 2a Akkumulation von organischem S; 2b Mineralisation von organischem S; 2c Einbau von Sulfat zu organischem S; 3a Reduktion von Sulfat zu H_2S; 3b Oxidation von H_2S zu Sulfat; 4a Reduktion von Sulfat zu FeS, FeS_2; 4b Oxidation von FeS, FeS_2 zu Sulfat; 5 Sulfat-Auswaschung; 6 Oxidation von H_2S zu SO_2; 7 Absorption von H_2S; 8 Absorption von SO_2; 9 Oxidation von SO_2; 10 Deposition und Oxidation von SO_2; 11 Absorption von Sulfat; 12 Deposition von Sulfat; 13a Adsorption (Ausfällung) von Sulfat; 13b Desorption (Auflösung) von Sulfat (Sulfaten).

Nach ULRICH (1986a) ist die Schwefel-Freisetzung aus der Verwitterung und der natürliche atmosphärische Schwefeleintrag in der Regel sehr gering. Der natürliche atmosphärische Schwefeleintrag liegt bei ca. 0,1 kmol $S \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$ (=3,2 kg $S \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$) (ULRICH, 1986b). Die Schwefelgehalte der Böden Süddeutschlands liegen normalerweise zwischen 400 - 4000 kg S/ha, wobei Gips-haltige Horizonte höhere S-Gehalte aufweisen. Der Schwefelbedarf von

Wäldern liegt bei ca. 5 kg $S \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$, während die aktuelle Aufnahme des jährlichen Zuwachs bei 5 - 25 kg $S \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$ liegt (REUß & JOHNSON, 1986). Die atmogenen Schwefeleinträge sind die wichtigsten Schwefelquellen der (Wald)Böden. Der atmogene S-Eintrag übersteigt heute allerdings deutlich den biologischen Bedarf. So betragen nach FISCHER (1988) die atmogenen Schwefel-Einträge in Süddeutschland ca. 15 - 46 kg $S \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$.
Im S-Kreislauf wird durch Oxidation von SO_2 zu SO_3 in der Atmosphäre oder im Boden und Lösung von SO_3 in Wasser H_2SO_4 und damit Protonen gebildet. Eine S-Speicherung bewirkt eine Pufferung der Säure (vgl. Abb. 10, Prozesse: 1, 2c, 4a, 13a); bei einer Reduktion von SO_4^{2-} zu H_2S und dem gasförmigen Entweichen von H_2S werden Protonen verbraucht. Eine Speicherung kann durch Adsorption, Fällung als Aluminiumhydroxosulfat, Reduktion und Fällung als Sulfid[8] oder durch den Einbau in organische Substanz (tote und/oder lebendige) sowie durch mikrobielle S-Immobilisierung (SIMON et al., 1989, FEGER et al., 1990) erfolgen. Bei der Freisetzung von SO_4^{2-} in die Bodenlösung werden Protonen gebildet. Die mit S-Umsetzungen verbundene Protonenproduktion kann deshalb durch folgenden Eintrag/Austrag-Bilanzierungsansatz quantifiziert werden[9] (Gl. 21).

(Gl. 21) $$H^+\text{-Produktion} = SO_4^{2-}{}_{out} - SO_4^{2-}{}_{in}$$

Der Schwefelsäure-Eintrag stellt heute für saure Böden oftmals die bedeutenste Säurequelle dar. Zwischen dem S-Input und S-Output stellt sich in natürlichen Systemen ohne Fortfuhr von S durch Biomasseernte mittel- bis langfristig ein Gleichgewicht mit annähernd ausgeglichener S-Bilanz ein. In diesem Fall kann der S-Eintrag als Versauerungspotential bewertet werden. Die Zeitspanne bis zur Einstellung eines Gleichgewichts ('steady-state-Bedingungen') kann allerdings in Abhängigkeit von den Bodeneigenschaften wenige Wochen bis Jahrzehnte dauern (REUß & JOHNSON, 1986). In Böden liegen meist 60 bis 95 % des gesamten Schwefels im organischen S-Pool gebunden vor (PRIETZEL, 1992). Eine Überschuß-Mineralisation von organischer Substanz im Mineralboden, wie sie z. B. am tiefgründig humosen Standort 'Schluchsee' im Südschwarzwald nach Baumartenwechsel von tiefwurzelnden Buchen/Tannwald zu flachwurzelnden Fichtenwald vorgefunden wurde, kann dann für einen Nettoaustrag von SO_4^{2-} verantwortlich sein (FEGER, 1993). In humusarmen B-Horizonten von Böden erfolgt die Speicherung hauptsächlich in anorganischer Form, während in humus-

[8] Verbindungen mit reduzierten Schwefel haben normalerweise in Böden keine große Bedeutung. Lediglich in einem Teil von hydromorph beeinflußten Horizonte haben Verbindungen mit reduziertem Schwefel größere Anteile an der Gesamtschwefel-Menge (FISCHER, 1988).

[9] ist der Sulfataustrag aus einem Bodenkompartiment (z.B. Bv-Horizont) größer als der Sulfateintrag in ein Bodenkompartiment (z. B. aus Ah-Horizont), bedeutet dies, daß im Bv-Horizont Protonen durch Nettomineralisation von Sulfat im Bv-Horizont gebildet wurden.

reicheren Horizonten die organisch-gebundenen Schwefelformen überwiegen (SINGH, 1980; FISCHER, 1988). Ursache für die Hemmung der Sulfatadsorption in humusreicheren Horizonten ist vermutlich die Blockierung der anorganischen Austauscherplätze durch organische Anionen (JOHNSON & TODD, 1983; FEGER, 1989).

Die Sulfat-Adsorption nimmt mit steigender Sulfat-Konzentration in der Bodenlösung zu (= Sulfat-Adsorptions-Isotherme) (CHAO et al., 1962), wobei die Sulfat-Adsorptionskapazität wiederum von der Menge der potentiellen Austauscherplätze abhängig ist. Die Sulfat-Adsorptionkapazität steigt z. B. mit dem Gehalt an kristallinem Fe (JOHNSON & TODD, 1983; KURTH et al., 1989). In Folge der Adsorption von Sulfat im Boden erfolgt somit - bis zu einem gewissenen Grad - eine temporäre Pufferung der $(H_2)SO_4$-Einträge. Bei sinkenden Sulfat-Konzentrationen in der Bodenlösung (z. B. durch abnehmende Sulfat-Einträge) findet eine Sulfat-Desorption statt (REUß & JOHNSON, 1986). Allerdings kann - vermutlich auf Grund mangelnder und/oder erschöpfter Sorptionskapazitäten - trotz zunehmender Sulfat-Konzentrationen in der Bodenlösung teilweise keine Erhöhung der S-Speicherung festgestellt werden. So wurde bei Perkolationsversuchen mit einer typischen Pseudogley-Braunerde auf Oberem Buntsandstein des Nordschwarzwaldes nach $MgSO_4$- und K_2SO_4-Düngung keine Sulfat-Immobilisierung beobachtet (HILDEBRAND, 1988a).

Neben der Adsorption stellt die Ausfällung von Al-Hydroxysulfaten eine sehr effektive Retentionsmöglichkeit für Sulfat in sauren Böden dar. Allerdings ist - wie in Abb. 11 dargestellt - die Stabilität bzw. Bildung der Al-Hydroxosulfate in unterschiedlichem Maße vom pH-Wert, der Konzentration an Al^{3+}-Ionen und der Sulfat-Konzentration der Bodenlösung abhängig.

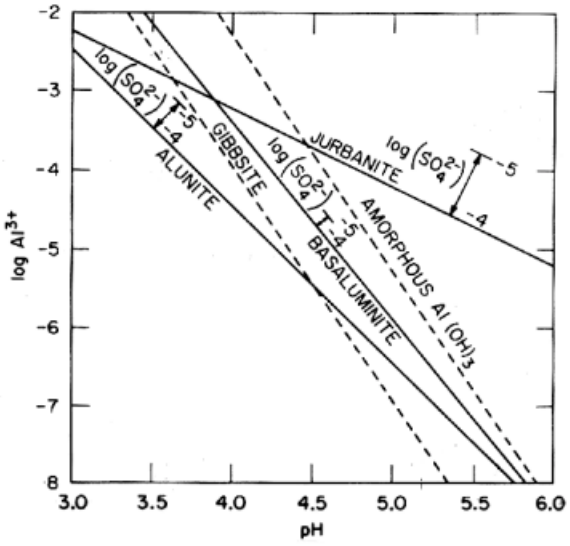


Abb.11: Löslichkeitsdiagramm (berechnet) der Al-Hydroxosulfate: Alunit {($KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$}, Basaluminite {($Al_4(OH)_{10}(SO_4)$}, Jurbanit {($Al(OH)(SO_4)$}, Gibbsit {($Al(OH)_3$} und amorphes $Al(OH)_3$; für Alunit ist eine K^+-Aktivität von 10^{-4} mol·l^{-1} zugrundegelegt.

So wurden z. B. im Solling im Zeitraum von 1973 - 1975 ca. 60 % des S-Eintrages durch Al-Hydroxosulfatbildung (vor allem Jurbanit; PRENZEL, 1985) gespeichert. Im Zeitraum von 1978 - 1985 traten durch Lösung dieser Al-Hydroxosulfate Schwefelverluste von 427 kg S/ha (= 45 % des S-Vorrats) auf (MATNZER, 1988). In Böden sind Al-Hydoxosulfate nur in einem eng umgrenzten Bereich stabil (nach ULRICH, 1985: pH 4,2 - 4,5). Kurzfristige Veränderungen der Zusammensetzung der Bodenlösung können daher einen großen Einfluß auf Lösung und Fällung dieser Verbindungen ausüben. Dies zeigen z. B. Untersuchungen an einer Terra fusca, bei der in Trockenphasen in Folge ansteigender Salzkonzentrationen das Al-Hydroxosulfat Jurbanit gebildet wurde, in Feuchtphasen (abnehmende Salzkonzentrationen) jedoch wieder aufgelöst wurde (WEAVER et al., 1985).
Steigt die H^+-Aktivität in der Bodenlösung stärker an als die Sulfat-Aktivität kann dies eine Lösung der Al-Hydroxosulfate zur Folge haben. Veränderungen im Verhätnis H^+/SO_4^{2-} in der Bodenlösung können u. a. durch Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der atmogenen Depositionen z. B. durch Zunahme der NO_x-Einträge, Abnahme der S-Einträge - oder durch Veränderungen in der internen H^+-Freisetzung z. B. durch erhöhte N-Mineralisation auftreten (NILSSON, 1985).

5.2.3 STICKSTOFF-KREISLAUF

Der größte Teil des N-Vorrats ist in der organischen Substanz gebunden. Nur ein geringer Teil des Stickstoffs im Boden liegt in ionischer Form (NH_4^+, NO_3^-) vor. Der N-Gesamtgehalt von Böden liegt im Mittel zwischen 1000 - 8000 kg N/ha. In sehr gut mit Stickstoff versorgten Wäldern variieren die N-Vorräte zwischen 8000 - 12000 kg N/ha (KREUTZER, 1989b). Die N-Flüsse durch Mineralisation, Assimilation und Laubfall betragen 20 - 200 kg N·ha^{-1}·a^{-1} (VAN BREEMEN et al., 1987). Im Gegensatz zum Sulfat, wird Nitrat nur sehr schwach im Boden adsorbiert und kann deshalb in dieser Form im humiden Klima nicht gespeichert werden.
Der Stickstoffkreislauf und die mit ihm verbundene H^+-Ionenumsetzungen sind in Abb. 12 dargestellt.

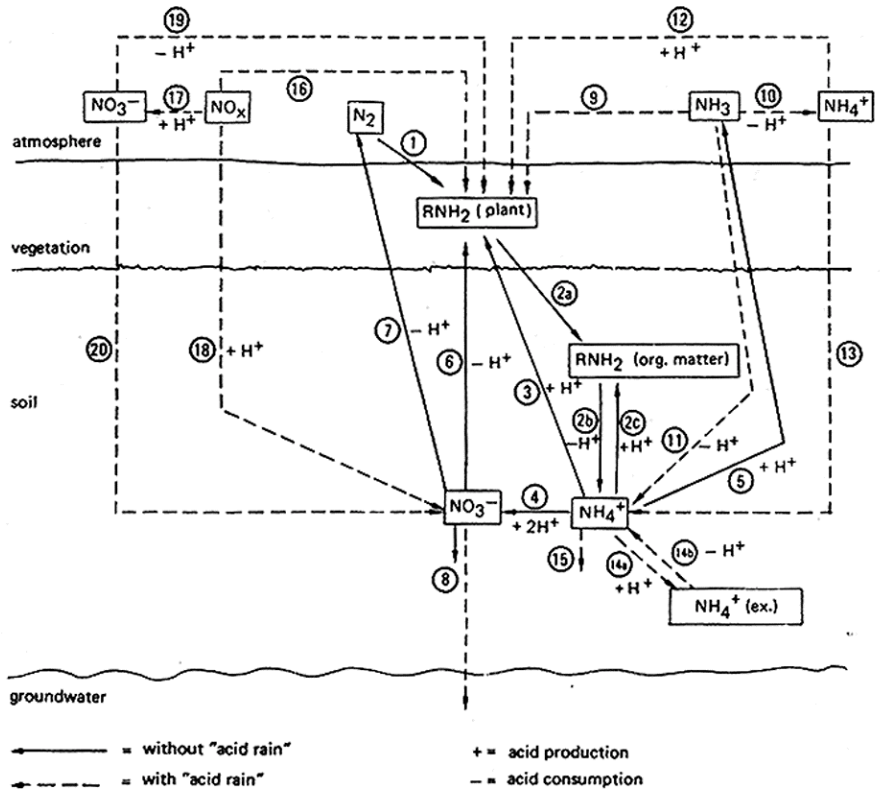


Abb. 12: Schematische Darstellung der H^+-Transfers im N-Kreislauf eines Ökosystems (De VRIES & BREEUWSMA, 1987): 1 N_2-Fixierung; 2a Akkumulation von N_{org}; 2b Mineralisierung von N_{org}; 2c N-Immobilisierung; 3 Aufnahme von NH_4^+; 4 Nitrifikation; 5 Gasförmige NH_3-Verluste; 6 Aufnahme von NO_3^-; 7 Denitrifikation; 8 Auswaschung von NO_3^-; 9 NH_3-Aufnahme durch Pflanzenoberflächen; 10 Protonierung von NH_3; 11 Deposition und Protonierung von NH_3; 12 NH_4^+-Aufnahme über Pflanzenoberflächen; 13 Deposition von NH_4^+; 14a Adsorption von NH_4^+; 14b Desorption von NH_4^+; 15 Auswaschung von NH_4^+; 16 NO_x-Aufnahme über Pflanzenoberflächen; 17 Oxidation von NO_x; 18 Deposition und Oxidation von NO_x; 18 Deposition und Oxidation von NO_x; 19 NO_3^--Aufnahme über Pflanzenoberflächen; 20 Desorption von NO_3^-.

Wie aus Abb. 12 zu entnehmen, treten bei geschlossenem Stickstoff-Kreislauf, der von einer organischen Bindung in eine andere führt, keine Netto-H^+-Ionenumsätze auf, da die Freisetzung von anorganischem N aus der Mineralisation (von organischem N) und die anschließende erneute Aufnahme von anorganischem N und dessen Assimilation zu organischem N einen Kreislauf darstellt, der bei organischem N beginnt und endet. Dies gilt auch für die N_2-Fixierung, da N_2 ein elektroneutrales Molekül ist. Netto-H^+-Ionenumsätze treten auch nicht auf, wenn NH_3 und NO_x in den Boden eingetragen und von Pflanzen aufgenommen werden. Es beeinflussen nur ionare N-Einträge und N-Austräge die Bodenversauerung, wie es REUß & JOHNSON (1986) in anschaulicher Weise dargestellt haben (Abb. 13 - 15).

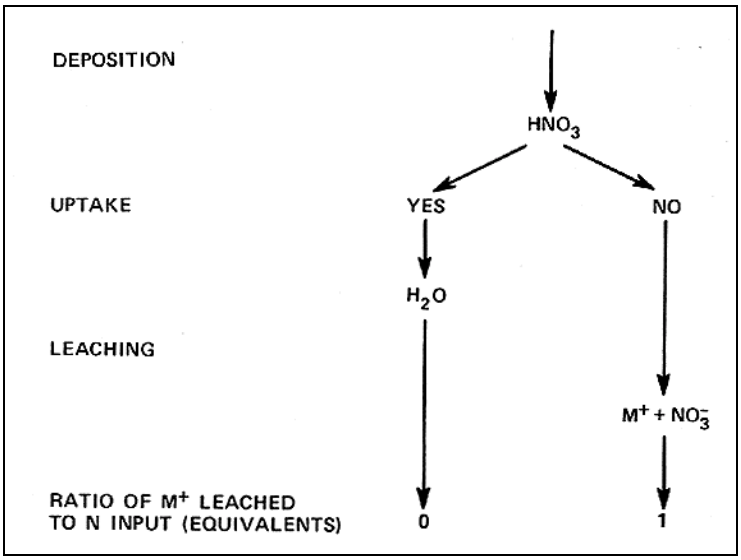


Abb. 13: Versauerungseffekt bedingt durch (HNO_3)-Einträge (REUß & JOHNSON, 1986).

Ein HNO_3-Eintrag (Abb. 13) führt nur dann zu einer Bodenversauerung, wenn Nitrat in Verbindung mit einem Metallkation ausgetragen wird. Nitrat-Aufnahme durch Pflanzen (oder Mikroorganismen) führt zu einer äquivalenten Abgabe an OH^--Ionen (bzw. HCO_3^-), wodurch der H^+-Ioneneintrag ausgeglichen (neutralisiert) wird.

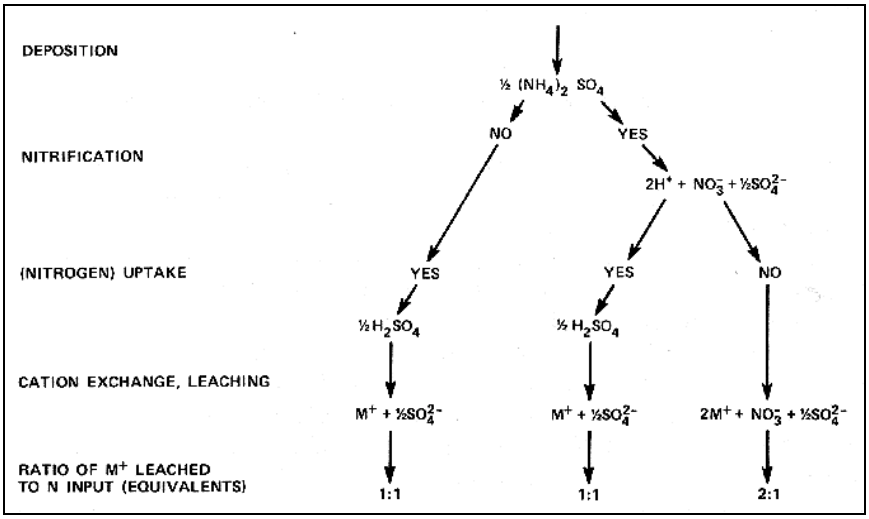


Abb. 14: Versauerungseffekt bedingt durch [$(NH_4)_2(SO_4)$]-Einträge (REUß & JOHNSON, 1986).

Wird Ammoniumsulfat eingetragen (Abb. 14) kann NH_4^+ entweder von der Pflanze (Mikroorganismus) aufgenommen werden oder NH_4^+ wird nitrifiziert. Wenn NH_4^+ aufge-

nommen wird, wird pro NH_4^+-Ion ein H^+-Ion von der Pflanze abgegeben, so daß die H^+-Produktion dem Eintrag eines Moleküls H_2SO_4 entspricht. Die H^+-Ionenproduktion ist gleich hoch wenn NH_4^+ zuerst nitrifiziert (+2 H^+ pro NH_4^+-Molekül) und dann das gebildete NO_3^- aufgenommen (-1 H^+ pro NO_3^--Molekül) wird. Anders verhält es sich wenn NH_4^+ nitrifiziert wird (+2 H^+ pro NH_4^+-Molekül) und zudem die Nitrat- und Sulfat-Anionen ausgewaschen werden. Dann werden 4 H^+-Ionen pro $[(NH_4)_2(SO_4)]$-Molekül produziert

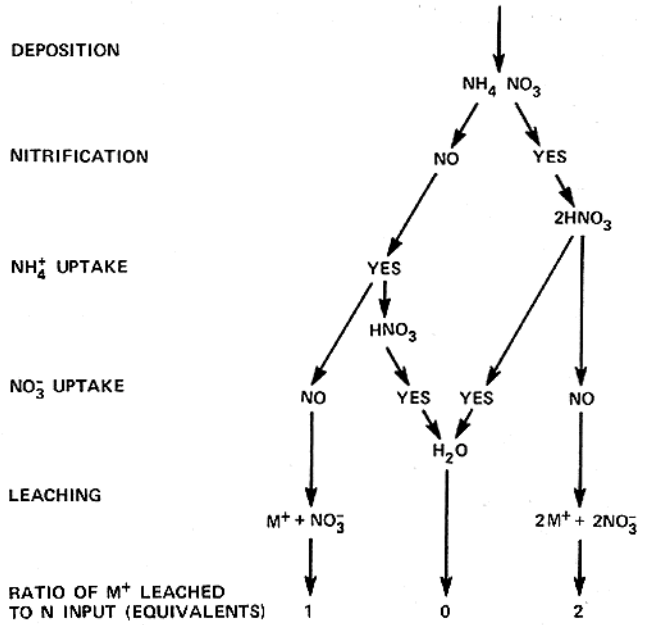


Abb.15: Versauerungseffekt bedingt durch (NH_4NO_3)-Einträge (REUß & JOHNSON, 1986).

Bei der Deposition von NH_4NO_3 (Abb. 15) findet eine Versauerung in dem Ausmaß statt wie mobile Nitrat-Anionen gebildet werden und diese in Verbindung mit Metall-Kationen ausgewaschen werden.

Zur Berechnung der H^+-Nettoproduktion ist daher ausschließlich die Form (NH_4^+, NO_3^-) der N-Einträge entscheidend, die in den Boden (Ökosystem) eingetragen bzw. ausgetragen werden. Die aktuelle H^+-Produktion des N-Kreislaufs (GL. 22) kann daher aus der Input/Output-Bilanz von NH_4^+ und NO_3^- quantifiziert werden. Mit Hilfe dieser Berechnung wird der Einfluß des Entweichens gasförmiger N-Komponenten (NH_3, NO_x) auf das H^+-Budget indirekt mit erfaßt. ((DE VRIES & BREEUWSMA, 1987; VAN BREEMEN et al., 1987; BREDEMEIER, 1987; NILSSON et al. , 1988).

(Gl. 22) $$H^+ - \text{Produktion} = \left(NH_{4\ in}^+ - NH_{4\ out}^+\right) - \left(NO_{3\,in}^- - NO_{3\,out}^-\right)$$

Die NH_4^+-Auswaschung ist normalerweise vernachlässigbar gering (NILSSON et al., 1988). Bei internen N-Quellen tritt eine Versauerung dann ein, wenn NO_3^- ausgewaschen wird, z. B. weil die Nitrifikationsrate die NO_3^--Aufnahme von Pflanzen übersteigt.

5.2.4 KATIONEN-KREISLAUF

Der Kationen-Kreislauf ist eng mit dem Kohlenstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Kreislauf verbunden, da die Mobilität der Anionen HCO_3^-, $RCOO^-$, NO_3^- und SO_4^{2-} die Auswaschung der Kationen reguliert (JOHNSON & COLE, 1980). Eine Übersicht über die Prozesse des Kationen-Kreislaufs gibt Abb. 16.

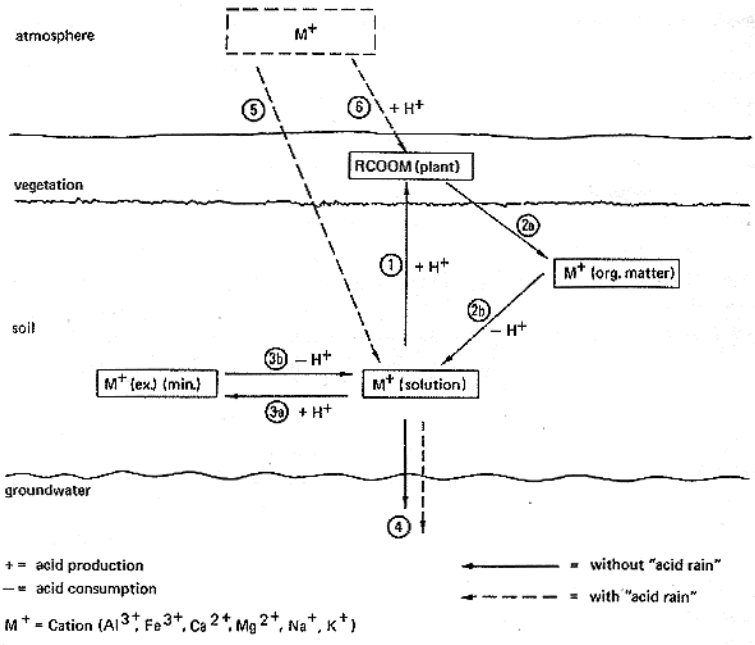


Abb. 16: Schematische Darstellung des Kationen-Kreislauf (DE VRIES & BREEUWSMA, 1987): 1 Aufnahme von M^+; 2a Akkumulation von M^+ in organischer Substanz; 2b Mineralisation (Freisetzung) von M^+; 3a Adsorption (Ausfällung, Mineralneubildung) von M^+; 3b Desorption (Auflösung, Verwitterung) von M^+; 4 Auswaschung von M^+; 5 Deposition von M^+; 6 Adsorption von M^+.

Der Kationen-Kreislauf ist in der Regel nicht ausgeglichen, da Kationen im humiden Klima z. B. in Verbindung mit Hydrogencarbonat oder organischen Säureanionen ausgewaschen werden. Die bei der Anionenproduktion durch Mineralisation und Oxidation entstehenden Protonen werden durch Freisetzung von metallischen Kationen (Abb. 16) verbraucht. Werden die bei der Anionenbildung entstehenden Protonen mit den mobilen Anionen ausgewaschen fin-

det keine Versauerung des Mineralbodens statt. Der H^+-Verbrauch auf Grund von Verwitterung und Kationen-Desorption kann durch eine Input/Output-Bilanz quantifiziert werden, die zudem noch um die Netto-Kationenaufnahme (Aufnahme - Streufall) korrigiert werden muß (Gl. 23).

(Gl. 23) $$H^+ - \text{Verbrauch} = M^+_{out} - M^+_{in} + M^+_{Aufnahme}$$

5.2.5 SCHLUßBETRACHTUNG DER ELEMENT-KREISLÄUFE

Bei der Anionenbildung und/oder Freisetzung in die Bodenlösung werden Protonen gebildet. Werden in ein Bodenkompartiment (z. B. 30 - 60 cm) vom gleichen Anion mehr Anionen eingetragen als ausgetragen, wurden in diesem Kompartiment Protonen (z. B. durch Anionenbindung oder H_2S, CO_2 -Bildung) durch dieses Anion konsumiert (gepuffert), während ein höherer Austrag auf eine Protonenbildung durch diese Anionen im betrachteten Kompartiment zurückzuführen ist. Werden mehr metallische Kationen aus dem betrachteten Kompartiment ausgetragen als eingetragen ist dies auf eine Pufferung der Protonen in dem Kompartiment zurückzuführen. Aus den ausgetragenen metallischen Kationen kann auf die puffernden Puffersubstanzen geschlossen werden. Werden dagegen mehr metallische Kationen in ein Bodenkompartiment eingetragen als ausgetragen, werden in dem betrachteten Kompartiment durch Austauschprozesse bzw. Hydroxidbildung bei den 'Kationsäuren' Protonen gebildet, die von den begleitenden Anionen (z. B. durch Protonierung, Mineralisierung oder Adsorption) verbraucht werden.

Der Anteil der natürlichen und/oder anthropogenen Bodenversauerung kann aus der Bestimmung der ausgewaschenen Säureanionen abgeschätzt werden. Die Auswaschung von HCO_3^- und von organischen Säureanionen weist vorrangig auf eine natürliche Versauerung hin, wogegen die Auswaschung von starken anorganischen Säuren (NO_3^-, SO_4^{2-}) oft auf eine anthropogen bedingte Versauerung durch atmogene Säure- und N-Deposition zurückzuführen sind.

5.3 URSACHEN DER BODENVERSAUERUNG

Nach ULRICH (1989c) führen im humiden Klimabereich folgende Vorgänge zur Bodenversauerung (Abnahme der SNK):

- Atmogene Depositionen
- Auswaschung von mobilen Anionen aus dem C- und N-Kreislauf von Böden (in Verbindung mit metallischen Kationen)
  - Auswaschung von HCO_3^-
  - Auswaschung organischer Anionen
  - Nitratauswaschung
- Kationenüberschußakkumulation in Biomasse und (Auflage-)humus

5.3.1 ATMOGENE DEPOSITIONEN

Für den Versauerungseffekt der atmogenen Stoffdeposition bestimmend sind die eingetragenen Mengen an Protonen und von Kationen, die bei Umsetzungen im Ökosystem Protonen bilden können (z. B. NH_4^+). Die bedeutsamsten atmosphärischen bodenversauernd wirkenden Stoffeinträge sind auf SO_2, H_2SO_4, NO_x, HNO_3 und NH_4^+-Einträge zurückzuführen. SO_2- und NO_x-Emissionen (NO, NO_2) stellen mit ihren Oxidationsprodukten die überwiegenden Komponenten des (potentiell) versauernd wirkenden Eintrags aus der Atmosphäre dar. Die direkte Protonenbelastung ist in der Regel auf H_2SO_4 und HNO_3-Einträge zurückzuführen.
Die versauernde Wirkung atmogener Depositionen errechnet sich normalerweise aus der H^+-Deposition und dem Überschuß der NH_4^+- über die NO_3^--Einträge, da die Pflanzen bei NO_3^--Aufnahme OH^--Ionen und bei NH_4^+-Aufnahme H^+-Ionen abgeben. (vgl. Kap. 5.2.3). Da die NH_4^+-Einträge aus der Atmosphäre überwiegend durch NH_3-Emissionen verursacht sind (vgl. Kap. 5.3.1.2), die in der Atmosphäre Protonen neutralisieren ($NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$) entspricht der Überschuß der NH_4^+- über die NO_3^--Einträge der Neutralisation von H^+ aus der Dissoziation anderer Säuren (meist von H_2SO_4) in der Atmosphäre. Daraus ergibt sich, daß bei atmogenen Einträgen die Form der N-Verbindungen bei vollständiger Pflanzenaufnahme keine Rolle spielt [da NH_3 $\bar{\varnothing}$ NH_4^+ ($-H^+$) und Pflanzenaufnahme ($+H^+$)]; [NO_x $\bar{\varnothing}$ HNO_3 ($+H^+$) und Pflanzenaufnahme ($-H^+$) bzw. als NO_x, NH_3 oder N_{org} (vgl. Kap. 5.2.3)]. Die bodenversauernde Wirkung von atmogenen Stickstoffeinträgen ist daher allein auf die Anreicherung von verfügbaren bzw. leicht verlagerbaren N-Mengen und der damit

verbundenen Förderung der Versauerung durch Nitratauswaschung zurückzuführen (vgl. Kap. 5.3.2.3).

In atmogen sehr gering belasteten Gebieten (vgl. z. B. FEGER, 1993) und/oder in Gebieten, wo die NH_4^+-Einträge über den Einträgen starker Säuren liegen (vgl. z.B. BREEMEN et. al., 1988) kann ein Teil der eingetragenen Protonen auf der Dissoziation schwacher Säuren (vor allem durch Kohlensäuredissoziation) beruhen. Da diese Anionen schwacher Säuren (z. B. HCO_3^-, organische Säureanionen) vor allem in stark sauren Böden im Gegensatz zu Anionen starker Säuren im Boden H^+-Ionen binden können, wird in diesen Böden die Bedeutung der atmogenen Stoffdeposition errechnet aus dem H^+-Eintrag und dem Überschuß der NH_4^+- über die NO_3^--Einträge für die Bodenversauerung überschätzt. Dies gilt auch für den Eintrag von starken organischen Säureanionen, falls diese im Boden mineralisiert werden (vgl. Gl. 11 und Kap. 5.2.1). Eine Berücksichtigung dieses Einflußes kann durch Input/Output-Bilanzierung erfolgen (vgl. Kap. 5.2.1).

5.3.1.1 ATMOSPHÄRISCHE SCHWEFEL-QUELLEN

Schwefel kommt in der Atmosphäre in oxidischer und reduzierter Form vor. SO_2 und SO_4^{2-} sind die wichtigsten Schwefelverbindungen der Atmosphäre. Der atmosphärische Schwefeleintrag erfolgt überwiegend in Form von H_2SO_4 und SO_2. SO_2 wird im Boden schnell zu SO_3 oxidiert und ist somit einem H_2SO_4-Eintrag gleichzusetzen (REUß & JOHNSON, 1986). Der atmosphärische Schwefel stammt aus natürlichen und anthropogenen Quellen. Natürliche atmosphärische Schwefel-Quellen sind Vulkanismus, Meeressprayaerosole und die biologische Reduktion von Schwefelverbindungen zu gasförmigem H_2S. In Meeressprayaerosolen wird Schwefel als Neutralsalz (vor allem Na_2SO_4) freigesetzt, so daß dadurch keine Protonen eingetragen werden. In den stark industrialisierten Gebieten im Nordosten Nordamerikas und in Zentraleuropa stammt der Großteil von SO_2 aus der Verbrennung fossiler schwefelhaltiger Energiequellen. Weniger als 10 % enstammen aus natürlichen Quellen (VDI-KOMMISION, 1987). Eine Schätzung der globalen S-Emissionen der nördlichen und südlichen Hemisphäre gibt Tab. 6 wieder.

Tab. 6: Schätzung der gesamten natürlichen und anthropogen verursachten Schwefelemissionen in Mt SO_2/Jahr (Bezugsjahr 1974; nach CULLIS & HIRSCHLER, 1979; 1980).

QUELLEN	N + S-HEMISPHERE	NÖRDLICHE HEMISPHERE	SÜDLICHE HEMISPHERE
Natürliche Emissionen			
Vulkane	5	3 (60 %)	2 (40 %)
Meeresspray	44	19 (43 %)	25 (57 %)
biogen (Land)	48	32 (67 %)	16 (33 %)
biogen (Ozeane)	50	22 (44 %)	28 (56 %)
Σ natürliche Emiss.	**147**	**76 (52 %)**	**71 (48 %)**
Σ anthropog. Emiss.	**251**	**174 (69 %)**	**77 (31 %)**
anthropogen in % der Gesamtemission	41	56	8

Bezogen auf die Erdoberfläche ergeben sich aufgrund der abgeschätzten natürlichen Emissionen (Tab. 6) globale Emissionsdichten von 0,1 kmol $S \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$ (3,2 kg $S \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$). Dies entspricht - ohne Berücksichtigung der Neutralisation durch Meerwasserspray und Staub - bei gleichmäßiger Verteilung einem Säureeintrag von 0,2 kmol $H^+ \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$ (ULRICH, 1985).
Der atmosphärische S-Transport erfolgt gasförmig, gelöst oder als fester Bestandteil. Die Hälfte des emittierten SO_2-Gases wird erst nach 1 bis 4 Tagen oxidiert, so daß es zu SO_2-Transporten von mehreren hundert Kilometern kommen kann. Eine Oxidation von SO_2 zu SO_3 kann in wässriger Phase oder nach Adsorption an Aerosolpartikeln erfolgen. Als Aerosolpartikel kommen Asche, Zementstaub, Ruß und Salze in Frage (VDI-KOMMISION, 1987). Aus SO_3 wird in wässriger Lösung Schwefelsäure gebildet, die dann evtl. durch vorhandene Basen (z. B. NH_3) neutralisiert wird (Sulfat-Bildung).

5.3.1.2 ATMOSPHÄRISCHE STICKSTOFF-QUELLEN

Die für die Bodenversauerung wichtigsten N-Bestandteile der Atmosphäre sind N_2O, NO, NO_2 HNO_3 und Ammoniumsalze. Natürliche N-Quellen sind die NH_3-Freisetzung, die Denitrifikation, die Bildung von NO_x z. B. durch elektrische Entladungen durch Blitze und durch Waldbrände (UBA, 1990). In Tab. 7 ist eine Abschätzung der natürlichen N-Emissionen aus Nitrifikations- und Denitrifikationsprozeßen im Boden sowie der N-Freisetzungen in Folge von Waldbränden und Blitzentladungen aufgeführt, die aufgrund der Schwierigkeiten ihrer Erfassung nur als Anhaltspunkte anzusehen sind (PACYNA, 1989).

Da die anthropogenen N-Emissionen vor allem in den stark industrialisierten Ländern Nordamerikas und Nordeuropas entstehen, sind dort die anthropogenen N-Emissionen deutlich höher als in Tab. 7 dargestellt.

Tab. 7: Geschätzte globale Emissionen von NO_x, NH_3 und N_2O aus anthropogenen und natürlichen Quellen in Mt N/Jahr (PACYNA, 1989).

Quelle	**NO_x**	**NH_3**	**N_2O**	**Summe**
anthropogen	24,0	52,7	4,2-13,1	80,9 - 89,8
natürlich	6,7 - 31,3	5,6 - 14,0	0,3 - 42,0	12,6 - 87,3
Gesamt	30,7 - 55,3	58,3 - 66,7	4,5 - 55,1	93,5 - 177,1

ULRICH (1985) schätzt die natürlichen globalen Emissionsdichten auf etwa 0,01 kmol NO_x-N·ha^{-1}·a^{-1} und 0,03 kmol NH_3-N·ha^{-1}·a^{-1} . Anthropogen verursachte Emissionen von Stickstoffoxiden gehen fast ausschließlich auf Verbrennungsvorgänge zurückzuführen. Durch teilweise Oxidation des in Brenn- bzw. Treibstoff und Verbrennungsluft enthaltenen Stickstoffs entsteht zunächst überwiegend Stickstoffmonoxid, das in der Atmosphäre zu Stickstoffdioxid oxidiert wird.
Von den geschätzten NH_3-Emissionen sind in den alten Bundesländern ca. 89 % auf NH_3-Emissionen aus der Tierhaltung und ca. 10 % auf NH_3-Emmissionen in Folge mineralischer Düngung zurückzuführen. NH_3-Emissionen aus Industrie, Verbrennungsmotoren, Feuerungsanlagen und Abfällen sind dagegen unbedeutend (BEF, 1989). Die aufgeführten N-Verbindungen können wie beim Schwefel in gasförmiger, fester und flüssiger Phase in der Atmosphäre transportiert werden (UBA, 1990).

5.3.1.3 DEPOSITIONSPROZESSE

Luftverunreinigungen liegen in der Atmosphäre gasförmig, gelöst oder partikulär (als Staub oder Schwebstaub) vor. Während des Transportes werden die verschiedenen Komponenten aufgrund ihres unterschiedlichen aerodynamischen Verhaltens voneinander getrennt. Während ein Großteil der (meist basischen) Stäube in der Nähe des Emittenten sedimentiert, können Gase und Schwebstoffe (Aerosole) über hunderte von Kilometern transportiert werden (BREDEMEIER & ULRICH, 1988).

Aus der Sicht der Akzeptoroberfläche unterscheidet man beim Stoffeintrag zwischen der Niederschlagsdeposition und der Interzeptionsdeposition (Abb. 17).

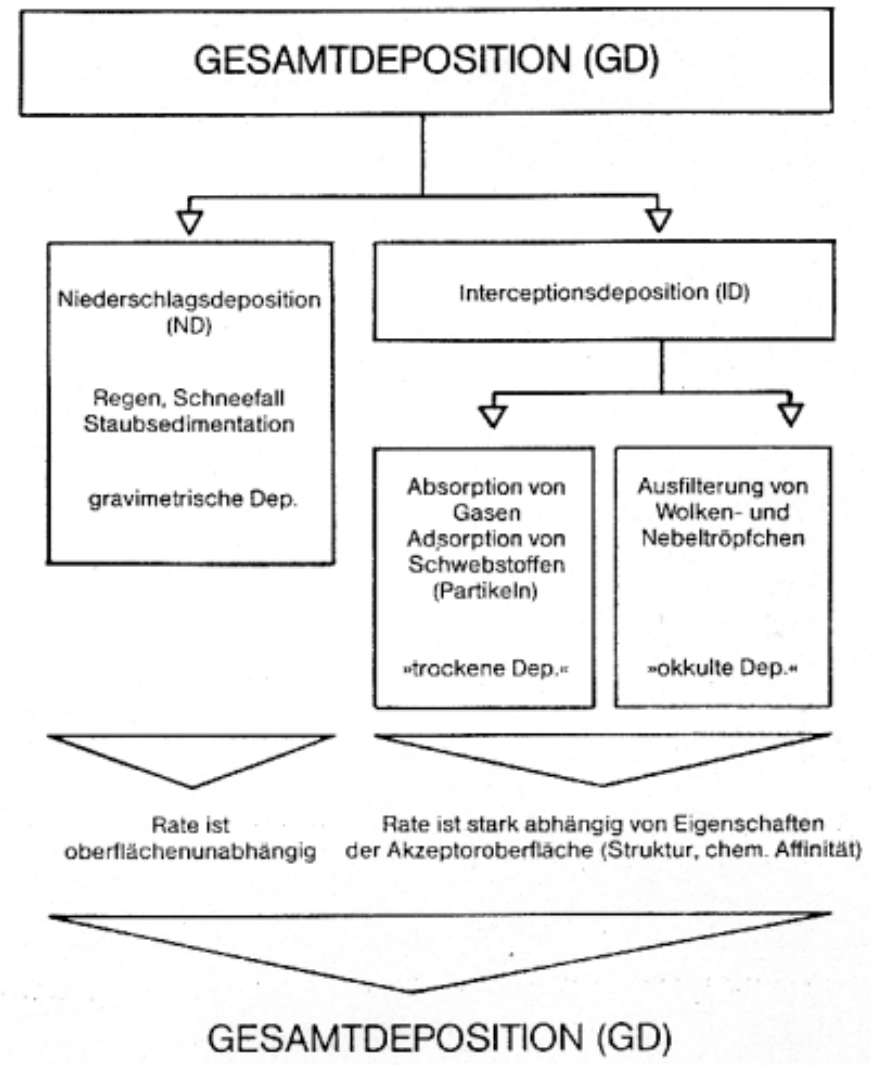


Abb. 17 Modell und Begriffe zur Einteilung der Gesamtdeposition (BREDEMEIER &

ULRICH, 1988).
Unter der Niederschlagsdeposition versteht man den Eintrag gelöster oder ungelöster Stoffe mit dem Niederschlag (Regen bzw. Schnee). Die Menge an Niederschlagsdeposition ist das Produkt aus Niederschlagsmenge und Stoffkonzentration des Niederschlagswassers. Die Interzeptionsdeposition setzt sich nach ULRICH & BREDEMEIER (1988) aus der trockenen und der 'okkulten' Deposition zusammen. Die Interzeptionsdeposition kennzeichnet die Filterwirkung von Baumkronen und Streu und ist von Größe, Art und chemischen Zustand der Akzeptoroberfläche abhängig. Die Interzeptionsdepostion ist bei Nadelbaum-Beständen in der Regel höher als bei Laubbaum-Beständen (siehe Kap. 5.3.1.4).
Die trockene Deposition setzt sich aus der Partikelsedimentation, der Ab- und Adsorption von Schwebstoffen, Aerosolen und der Ab- und Adsorption von Gasen an den Vegetationsoberflächen zusammen. Bei Partikeln größer als 10 µm wird die trockene Deposition durch die Sedimentation bestimmt, während bei Gasen und kleinen Partikel (< 10 µm) die Diffusion für den Depositionsprozeß bedeutsamer ist. Der Transport von Gasen und kleineren Partikeln - bei denen die Sedimentation keine Rolle spielt - erfolgt im wesentlichen durch turbulente Diffusion. Turbulenzen entstehen durch Reibungskräfte zwischen der Atmosphäre und der Erdoberfläche sowie durch Temperaturunterschiede zwischen den verschiedenen Atmosphärenschichten (FOWLER, 1980). In der laminaren Grenzschicht, die sich in unmittelbarer Nähe einer Oberfläche (Erdoberfläche, Blatt) befindet und in Luftschichten mit geringen Turbulenzen erfolgt der Transfer von kleinen Aerosolteilchen durch Brown'sche Diffusionsbewegung und von Gasen durch molekulare Diffusion (GEORGII et al., 1983). Ein weiterer Ablagerungsprozeß ist die Kollision von Partikeln auf Hindernisse, was als Impaktion bezeichnet wird (VDI-KOMMISION, 1987). Gase können nach Kontakt mit einer Oberfläche adsorbiert oder auf feuchten Oberflächen gelöst werden. Die Ausfilterung von Wolken- und Nebeltröpfchen bezeichnen ULRICH & BREDEMEIER (1988) als okkulte Deposition.

Während sich die Niederschlagsdeposition (ND) auf Grund der Unabhängigkeit von der Akzeptoroberfläche über Sammelgefäße bestimmen läßt, ist die Interzeptionsdeposition nicht direkt meßbar. Die Bestimmung der Interzeptionsdeposition (ID) ist jedoch zur Ermittlung der Gesamtdeposition (GD = ND + ID) unerläßlich, da die Interzeptionsdeposition in Waldbeständen häufig größer als die Niederschlagsdeposition ist .

ULRICH (1983a) entwickelte einen Berechnungsweg, der eine Quantifizierung der Interzeptionsdeposition und des Ionen-Umsatzes im Kronenraum aus der Messung der Niederschlagsdeposition und der Deposition durch den Bestandesniederschlag (BNS) (Kronendurchlauf + Stammablauf) erlaubt.

Die chemische Zusammensetzung des Niederschlagswassers wird bei der Passage durch den Kronenraum generell verändert. Die Veränderung beruht auf dem Abwaschen deponierter Substanzen und der Auswaschung bzw. Aufnahme von Stoffen durch die Pflanze bzw. Phyllosphärenflora (MATZNER, 1988). Aus der Bestimmung der Depositionen durch Bestandesniederschlag (BND) und Freilandniederschlag (ND) kann demnach nicht direkt auf die Gesamtdeposition geschlossen werden. Der Berechnungsansatz von ULRICH (1983a) geht davon aus, daß eine Auswaschung bzw. Aufnahme von Na, Cl, und S vernachlässigbar ist und daß die Relation der Deposition von Partikeln verschiedener Größe untereinander während des Prozesses der Niederschlagsdeposition und beim Prozess der Interzeptionsdeposition in etwa erhalten bleibt. Unter diesen Annahmen läßt sich die partikuläre Interzeption (ID = $ID_{partikulär} + ID_{gasförmig}$) der Elemente mit Hilfe des Leitelements Na errechnen sowie die gasförmige S-Interzeption bestimmen (genaue Beschreibung der Berechnungsmethode siehe MATZNER, 1988; ULRICH, 1983a).
In Süddeutschland ist eine Abschätzung der Interzeptionsdeposition über diesen Rechenansatz jedoch oft nicht möglich, da die Bestandesdeposition von Na oft geringer ist als die Deposition mit dem Freilandniederschlag, so daß von einer Na-Aufnahme im Kronenraum ausgegangen werden muß (BÜCKING & STEINLE, 1990). Eine Na-Aufnahme im Kronenraum wurde auch im Schönbuch (BÜCKING et al., 1986), auf einigen Flächen im Bärhaldegebiet im Schwarzwald (HEYN, 1989) und im Welzheimer Wald (EVERS & SEUFERT, 1991) festgestellt. Die Na-Aufnahme im Kronenraum der Bestände im Südwesten Deutschlands steht in Zusammenhang mit der Meeresferne und dem damit verbundenen geringen Niveau der Natriumdeposition (BÜCKING & STEINLE 1990). Mit dem Berechnungsansatz von ULRICH (1983a) nicht quantifizierbar ist die Deposition gasförmiger N-Verbindungen (MATZNER, 1988).

5.3.1.4 EINFLUß VON LAGE UND VEGETATION AUF DIE STOFFDEPOSITION

In Waldgebieten finden wesentlich höhere Stoffeinträge durch Interzeption als durch Freilandniederschläge statt. Dies zeigt sich oft schon daran, daß die Stoffeinträge durch die Bestandesniederschläge über denen der Freilandniederschläge liegen (siehe Abb. 22, Abb. 23, Kap. 5.3.1.5). Nach BRECHTEL (1989) lag der Jahreseintrag an Protonen im Bestandesniederschlag von Fichtenaltbeständen der alten Bundesländer mit 0,25 - 3,4 kg H^+ ha^{-1} a^{-1} - bei einem arithmethische Mittel von 1,34 kg H^+ ha^{-1} a^{-1} - schon durchschnittlich um das 2,3-fache über dem Protoneneintrag von Freiland-Bezugsflächen. Auf Grund der Säurepufferung im Kronenraum ist jedoch von einem Protoneneintrag von durchschnittlich 3 - 4 kg H^+ ha^{-1} a^{-1} auszugehen. Bei den winterkahlen Laubbaumarten waren die Gesamtsäureeinträge mit etwa

1,5 - 2 H^+ kg ha^{-1} a^{-1} deutlich geringer.
Die Stoffdeposition wird bei Waldstandorten in besonderem Maße von Lage- und Ökosystemzustandsfaktoren beeinflußt. Unter den Lagefaktoren ist die geographische Lage (Meeresnähe, Emittentennähe), die Höhenlage, Exposition und Inklination einer Fläche bedeutsam. Als Faktoren des Ökosystemzustandes sind Baumartenzusammensetzung, Alter, Schlußgrad, Oberflächengröße und Oberflächenstruktur der Bestände bzw. die sich aus diesen Faktoren ergebende aerodynamische Rauhigkeit eines Waldbestandes bestimmend (BREDEMEIER & ULRICH, 1988). Strukturen eines Waldes, die dem Wind stärker ausgesetzt sind - wie Bestandesrändern, ältere aus dem Kronendach herausragende oder einzelstehende Bäume sowie Landschaften mit stark gegliederter Oberflächenstruktur - weisen daher höhere Depositionsraten auf. Ältere Bestände haben größere Oberflächen als jüngere Bestände und weisen somit eine höhere aerodynamische Rauhigkeit und in Folge dessen eine höhere Gesamtdeposition auf (KAUPENJOHANN, 1989; HEYN, 1989). Die Interzeptionsdeposition ist bei den immergrünen Coniferen auf Grund der größeren Kronenoberfläche und der ganzjährigen Benadlung höher als bei Laubbäumen (KREUTZER, 1989).
Luv-exponierte Hänge weisen höhere Stoffeinträge als Lee-exponierte Hänge auf (LINKERSDÖRFER & BENECKE, 1987). Da die nasse und okkulte Deposition mit zunehmender Höhenlage zunimmt, ist die orographische Lage eines Gebietes für die Höhe der Stoffeinträge sehr bedeutsam. Mit zunehmender Höhenlage steigt zum einen die Niederschlagsmenge und Nebelhäufigkeit an, zum andern werden von aufsteigenden Wolken Aerosole abgefangen, wodurch die SO_4^{2-}-, NO_3^--, NH_4^+- und H^+-Konzentrationen der Bergwolken und des Bergnebels mit zunehmender Höhenlage deutlich ansteigen. Ein Eintrag der im allgemeinen deutlich erhöhten Säurekonzentrationen der Bergwolken (Bergnebel) kann dann sowohl durch Ausfilterung der Wolken- und Nebeltröpfchen durch die Vegetation erfolgen ('okkulte Deposition') als auch durch Einwaschung dieser Wolken- und Nebeltröpfchen in Folge des Abregnens von höher gelegenen und weniger belasteten Wolken (sog. Seeder-Feeder-Scavenging; FOWLER et al., 1992).

5.3.1.5 IMMISSIONEN (LUFT) UND DEPOSITIONEN IN BADEN-WÜRTTEMBERG

In Abb. 18 sind die durchschnittlichen Jahreskonzentrationen für SO_2 in Südwestdeutschland für den Zeitraum 1983 - 1986 dargestellt. Geringe durchschnittliche Jahreskonzentrationen für SO_2 werden im Schwarzwald, auf der Schwäbischen Alb, in Baar-Wutach-Gebiet und auf den höher gelegenen Teilen des Alpenvorlandes gemessen, während im Oberrheinischen Tiefland, im Neckarbecken und auf der Fränkischen Platte hohe SO_2-Konzentrationen gemessen wurden. Die geringsten SO_2-Konzentrationen (< 10 µg/m^3) wurden in den Hochlagen des

Schwarzwaldes und der Alpen bestimmt.

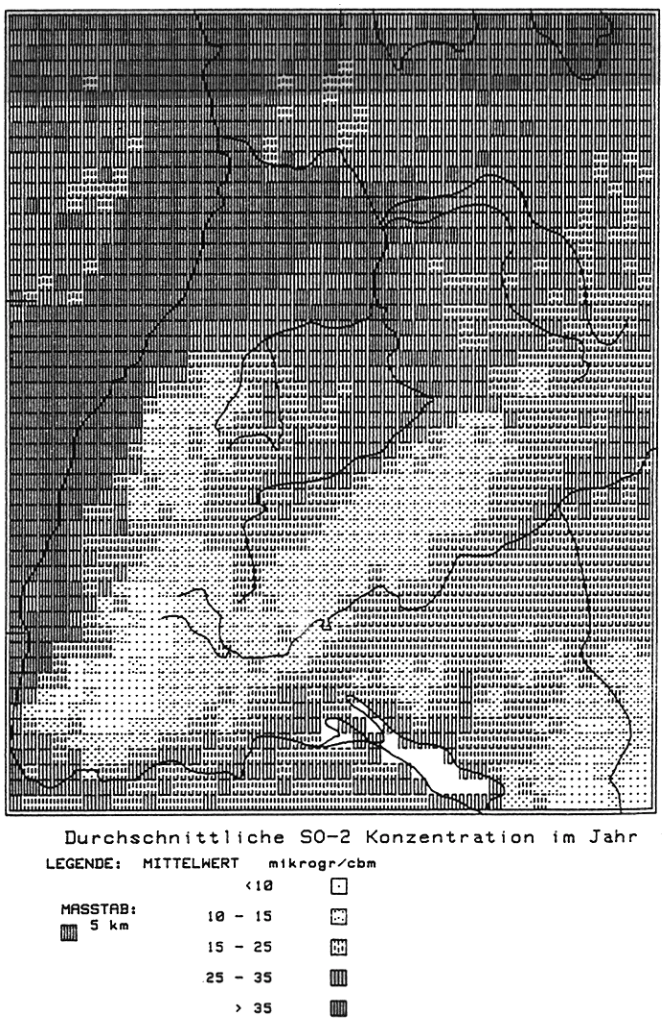


Abb. 18: Durchschnittliche SO_2-Konzentrationen in der Luft in Südwestdeutschland im Zeitraum 1983 - 1986 (AHRENS et al., 1988).

Die SO_2-Konzentrationen sind im Winter deutlich höher als im Sommer. Im Winter ist mit zunehmender Höhenlage eine ausgeprägte Abnahme der SO_2-Konzentrationen feststellbar, da sich die SO_2-Hauptquellen in den tieferen Lagen befinden und die aufsteigenden Schadgase beim Transport mit unbelasteterer Luft aus höheren Schichten vermischt werden. Allerdings sind in Gipfel- und Kammlagen häufig sehr hohe SO_2-Konzentrationen meßbar, während in Tälern, Mulden oder auf Hochebenen geringere SO_2-Konzentrationen auftreten. Die hohen SO_2-Konzentrationen in der Luft in Gipfel- und Kammlagen sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß isolierte Berggipfel dem Luftstrom direkter ausgesetzt sind als orographische Hohlformen, die durch die filternde Wirkung der sie umgebenden Gipfel bzw. Kämme 'ge-

schützt' sind (AHRENS et al., 1988).

Wie aus Abb. 19 zu ersehen, haben die SO_2-Konzentrationen in Folge der deutlichen Verringerung der SO_2-Emissionen (z. B. durch die Rauchgasentschwefelung der Abgase von Großkraftwerken) in den letzten Jahren deutlich abgenommen. Da der Rückgang der SO_2-Konzentrationen in den früher höher belasteten Gebieten am deutlichsten ausgeprägt ist (Abb.29a), ist die bei den älteren Untersuchungen vorgefundene räumliche Strukturierung der SO_2-Konzentrationen (Abb.28) kaum noch ausgeprägt (Abb.29b).

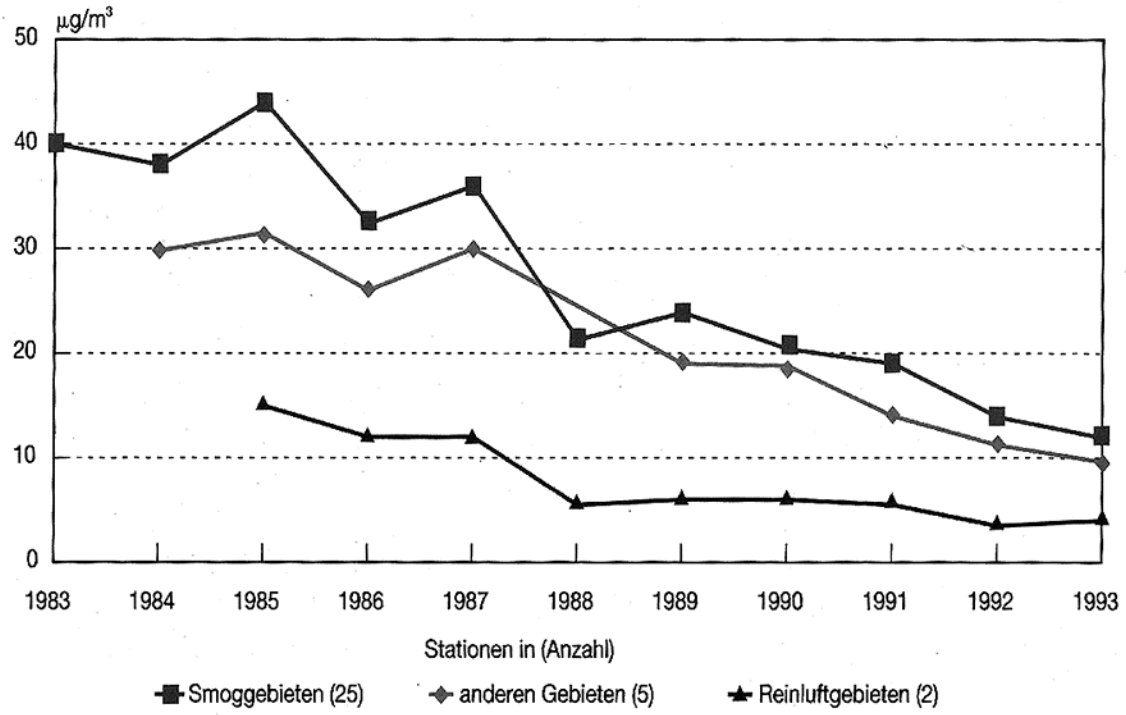


Abb. 19: Mittlere Jahresmittelwerte der SO_2-Konzentrationen ausgewählter Meßstationen Baden-Württembergs (LfU, 1994a).

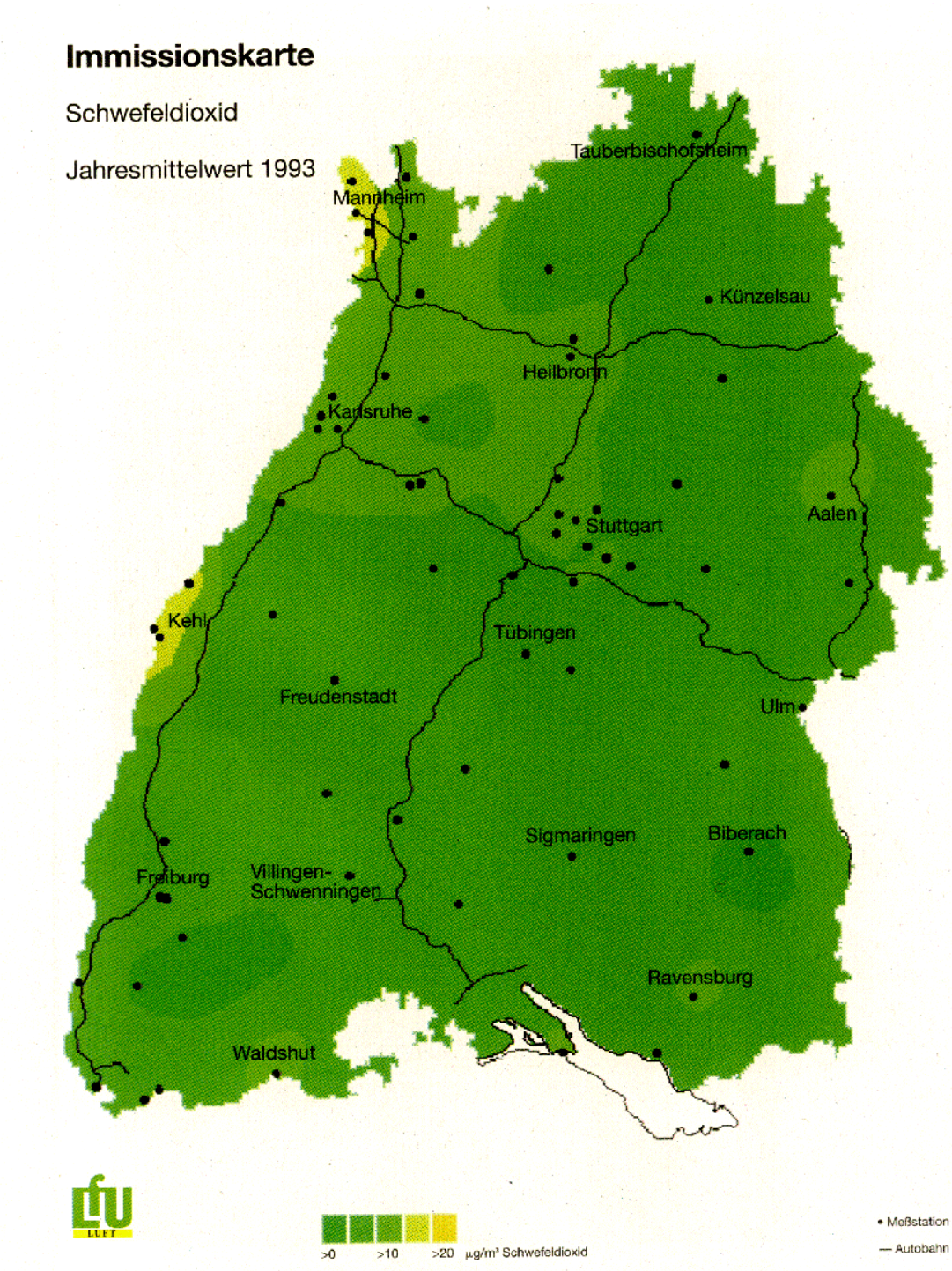


Abb. 20: Jahresmittelwerte der Schwefeldioxidkonzentrationen im Jahr 1993 in der Luft Baden-Württembergs (LfU, 1994a).

Zur Zeit liegen die SO_2-Konzentrationen in den am stärksten belasteten Gebieten Baden-Württembergs - im Ballungsgebiet Neckar und im Rheintal meist zwischen 10 - 15 µg SO_2/m^3, während in den wenig belasteten Landesteilen in der Regel Konzentrationen von 5 - 10 µg SO_2/m^3 gemessen werden (Abb. 20) (LfU, 1993d; 1994a).

Hohe NO_2-Konzentrationen wurden vor allem im Nordwestlichen Landesteil Baden-Württembergs in der Nähe der Ballungszentren Mannheim, Karlsruhe und Stuttgart mit 30 - 50 µg NO_2/m^3 gemessen, während im Schwarzwald mit 5 - 20 µg NO_2/m^3 relativ geringe NO_2-Konzentrationen vorlagen (Abb. 21).

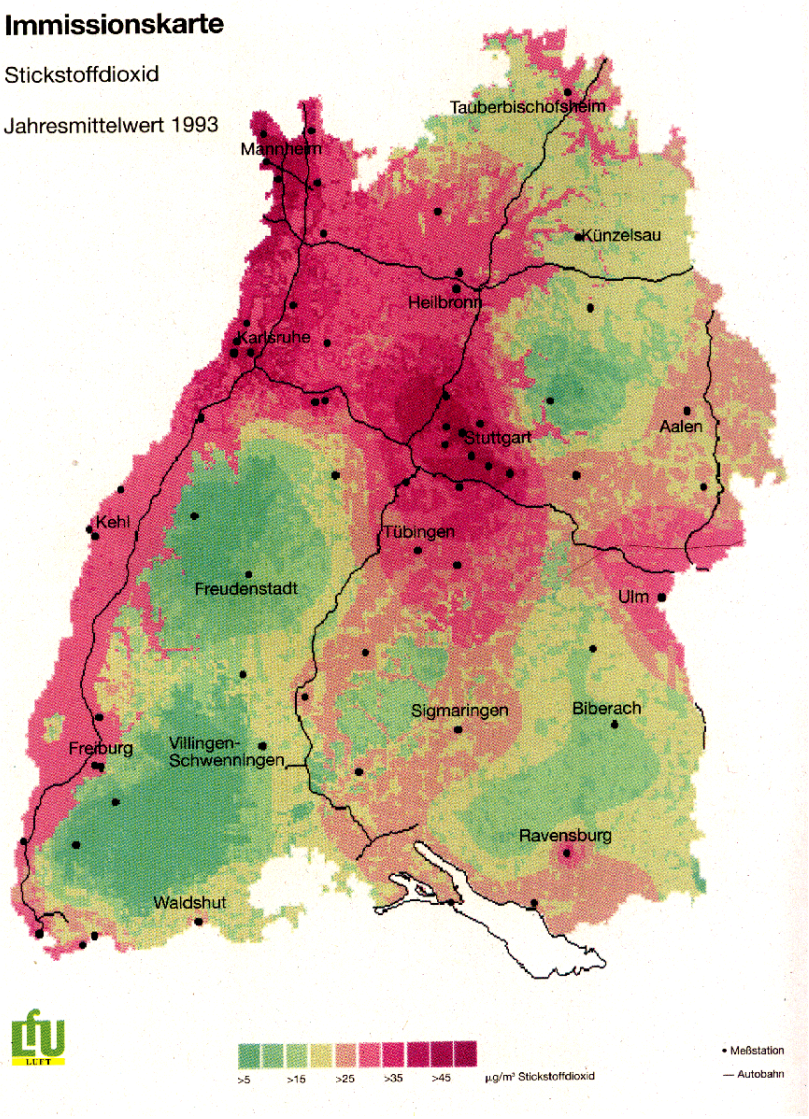


Abb. 21: Jahresmittelwerte der NO_2-Konzentrationen in Baden-Württemberg im Jahr 1993 (LfU, 1994a).

Die H^+- und NH_4^+-Einträge im Freiland- und Bestandesniederschlag der Jahre 1985 - 1989 sind in Abb. 22 dargestellt. Die Gesamtdeposition ist hier allerdings nicht erfaßt worden, da sie sich aus den H^+- und NH_4^+-Einträgen im Bestandesniederschlag und der nicht berücksichtigen H^+-Pufferung im Kronenraum errechnet.

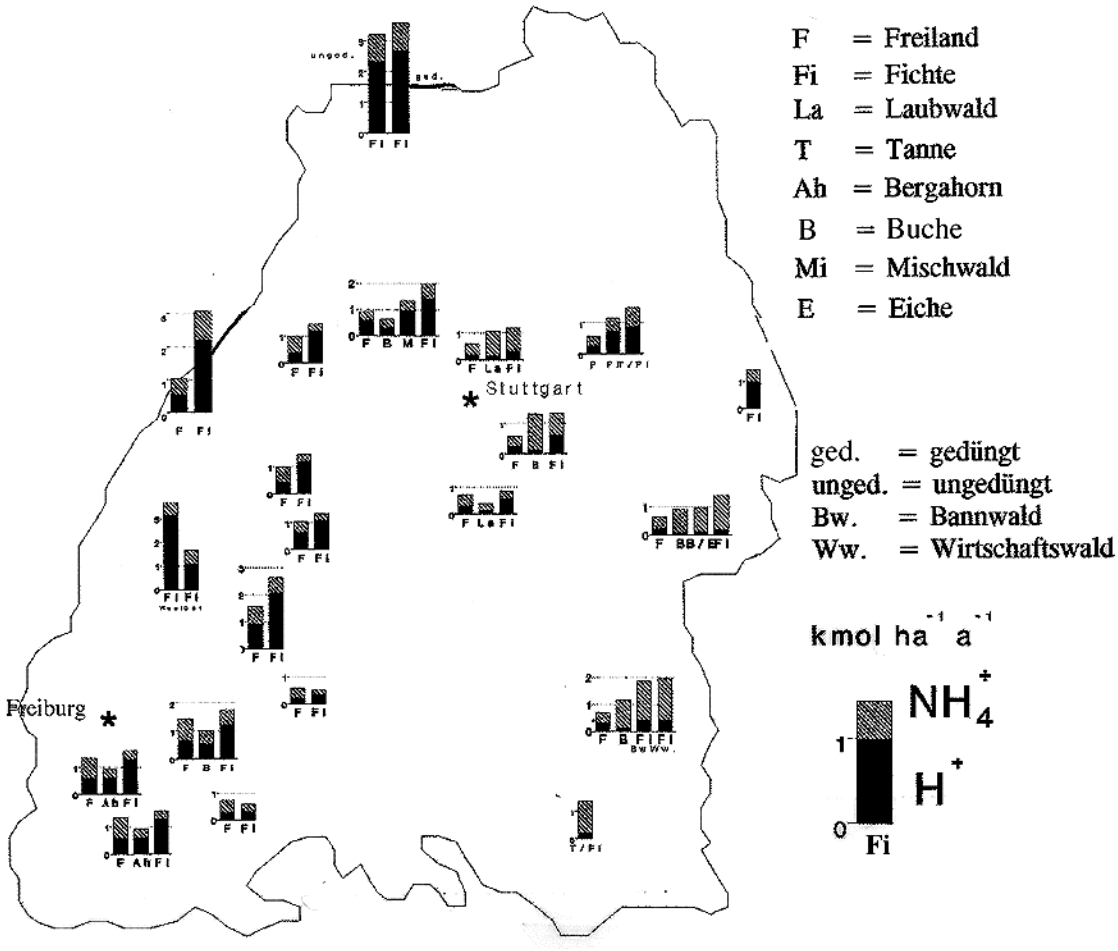


Abb. 22: H^+- und NH_4^+-Einträge[10] über Freiland- und Bestandesniederschläge verschiedener Baumarten in den Jahren 1985-89 in Baden-Württemberg (aus Literaturdaten zusammengestellt) (GRYSCHKO, 1991).

Neuere Meßergebnisse der Gesamtprotonenbelastung von Böden - wobei die H^+-Pufferung im Kronenraum berücksichtigt wurde - sind für die hydrologische Jahre 1989, 1990 und 1992 in Abb. 23 dargestellt.

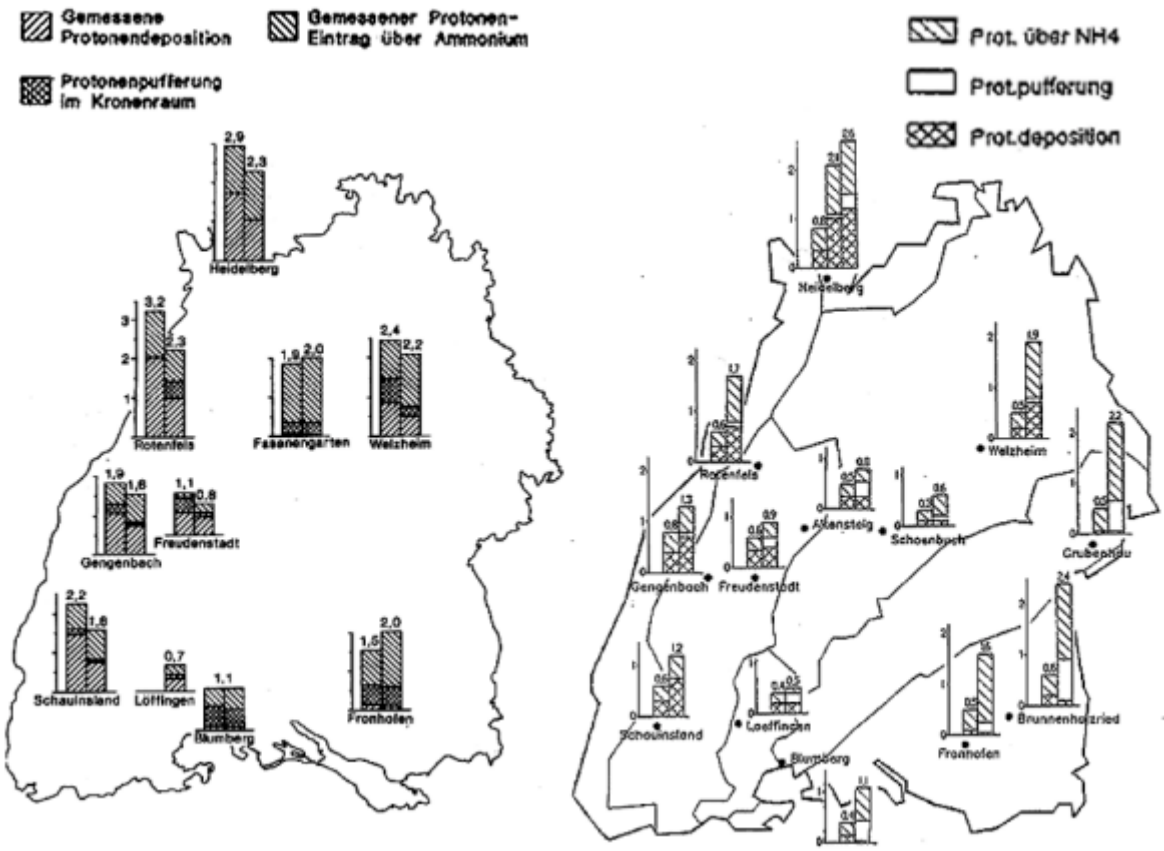


Abb. 23: Gesamtprotonenbelastung von Böden durch atmogene Einträge (s. Fußnote 10, Abb. 22) in kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} unter Fichte in den hydrologischen Jahren 1988/89 und 1989/90 (linke Grafik) sowie im hydrologischen Jahr 1992 unter Freiland- und Fichte (rechte Grafik) (HOCHSTEIN & HILDEBRANDT, 1992; HEPP & HILDEBRAND, 1993).

Wie aus Abb. 22 und 23 zu ersehen ist, treten die höchsten atmogenen Protonenbelastungen von Böden an den Westhängen im nördlichen und mittleren Bereich des Schwarzwalds und im Odenwald auf. Östlich des Schwarzswaldhauptkammes nehmen die Einträge deutlich ab. Trotz der geringen SO_2 und NO_2-Konzentrationen (Abb. 20, Abb. 21) in der Luft des Schwarzwald-Gebietes ist in den mittleren und höheren Lagen des westlichen Teils des Schwarzwaldes mit hohen bodenversauernd wirkenden Einträgen zu rechnen (ADAM et al., 1987). Die hohen Einträge sind zurückzuführen auf die exponierte Höhenlage dieser Gebiete und die dadurch günstigen Voraussetzungen für feuchte und trockene Depositionsprozesse in Oberhanglage (HEYN, 1989) in Verbindung mit hohen Niederschlägen und hoher

Nebelhäufigkeit (vgl. Kap. 5.3.3). Im Gegensatz dazu weisen die mittleren und östlichen Teile des nördlichen Schwarzwalds trotz hoher Schadstoffkonzentrationen nur eine mittlere Belastung auf, da dort die Niederschläge relativ gering sind (ADAM et al., 1987). Nur geringe atmogene bodenversauernd wirkende Einträge wurden auch in den östlichen Teilen des Südschwarzwaldes (BRAHMER, 1990) und im Schönbuch (ADAM et al., 1987) gemessen. Die östlichen Teile des Südschwarzwaldes sind vom Oberrheintal oft durch eine Inversionsschicht abgetrennt, wodurch die Luftschadstoff-Ausbreitung stark vermindert wird, so daß diese Gebiete meist weniger belasteten Luftmassen ausgesetzt sind. Bei Depositionsuntersuchungen der hydrologischen Jahre 1988/89 und 1989/90 (Abb. 23) lag die versauernd wirkende Deposition bei den untersuchten Meßorten zwischen 0,7 und 3,2 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} und im Mittel bei 2 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1}. Die berechnete jährliche Protonenpufferung im Kronenraum von Fichte lag im Mittel bei 0,3 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} (0,00 - 0,6 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1}). Während am Westrand des Schwarzwaldes die direkte Protonendeposition überwiegt, ist im Stuttgarter Raum und im Südwestdeutschen Alpenvorland der durch NH_4^+-Einträge verursachte Protonfluß bedeutsamer. Die NH_4^+-Einträge sind im Südwestdeutschen Alpenvorland auf den hohen Viehbesatz (BEF, 1989) und die dadurch bedingten hohen NH_3-Emissionen (Gülle-Wirtschaft) zurückzuführen.

Die zeitliche Entwicklung der H^+, NH_4^+, SO_4^{2-} und NO_3^--Einträge ist in Abb. 24 dargestellt.

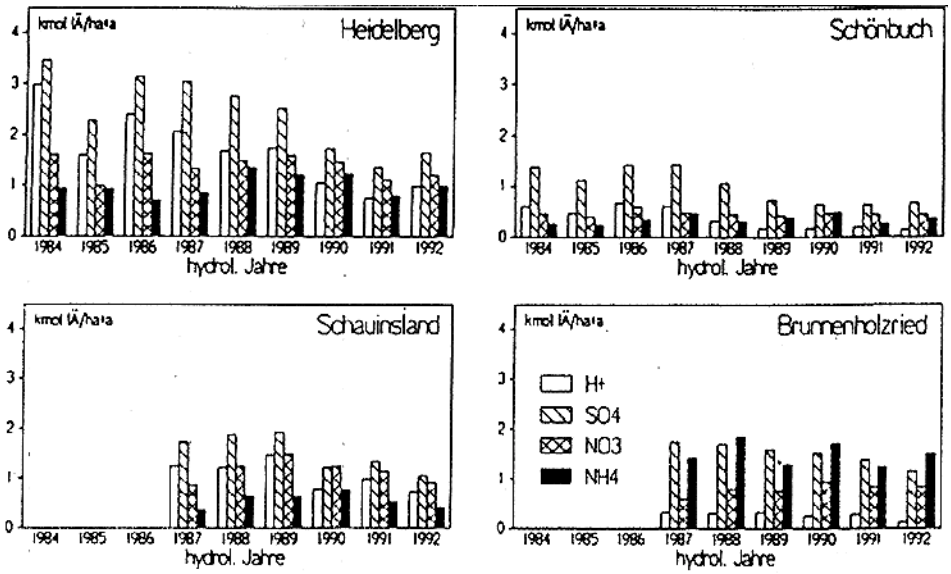


Abb. 24: Zeitliche Entwicklung der H^+, NH_4^+, SO_4^{2-} und NO_3^--Einträge an ausgewählten Meßorten in Baden-Württemberg (HEPP & HILDEBRAND, 1993).

Wie zu erkennen, haben die H^+ und SO_4^{2-}-Einträge in den letzten Jahren deutlich abgenommen, während die NO_3^--Einträge weitgehend unverändert geblieben sind. Trotz des deutlichen Rückgangs der SO_4^{2-}-Einträge bleibt Sulfat in der Regel das dominierende Säureanion. Die NH_4^+-Einträge weisen bei den untersuchten Standorten eine hohe zeitliche Variabilität auf, ohne daß ein eindeutiger Trend zu erkennen ist.

5.3.2 AUSWASCHUNG VON MOBILEN ANIONEN AUS DEM C- UND N-KREISLAUF VON BÖDEN (IN VERBINDUNG MIT METALLISCHEN KATIONEN)

Für bodeninterne Umsetzungen, die Bodenversauerung bewirken können ist vor allem der C- und N-Kreislauf von Böden bedeutsam, da dort mobile Anionen gebildet werden können, die bei Auswaschung mit metallischen Kationen bodenversauernd wirken. Der S-Kreislauf wird hier nicht betrachtet, da die versauernde Wirkung atmogener Depositionen (H^+ -NO_3^- + NH_4^+) letzlich auf die Einträge starker Säuren und damit vor allem auf H_2SO_4- bzw. SO_2-Einträge zurückzuführen sind. Ein H_2SO_4-Eintrag führt damit per Definition der Bodenversauerung zu einer Abnahme der SNK des Mineralbodens[11] (Gl. 10), welche über die atmogenen Depositionen erfaßt wird. Bei Böden mit extrem reduzierenden Bedingungen, kann die SNK allerdings durch Entweichen von H_2S erhöht werden.

5.3.2.1 AUSWASCHUNG VON HYDROGENCARBONAT

Da der Kohlenstoffkreislauf im Boden (und Auflagehumus) von allen Elementkreisläufen die größten Umsatzraten[12] aufweist, entstehen im Boden große Mengen an CO_2. Die CO_2-Löslichkeit steigt mit zunehmendem CO_2-Partialdruck und sinkt - wie die Dissoziation der Kohlensäure (Abb. 25) - mit abnehmendem pH-Wert.

[11] für den Fall, daß keine Trennung zwischen anorganischer und organischer Substanz des Mineralbodens bei der SNK erfolgt.

[12] Die CO_2-Abgabe bzw. Freisetzung von Wald- und Kulturland variiert stark. Für Mitteleuropa beträgt nach Scheffer & Schachtschabel die durchschnittliche CO_2-Freisetzung pro Hektar ca. 4000 m^3 CO_2 $\approx$ 8000 kg CO_2 .

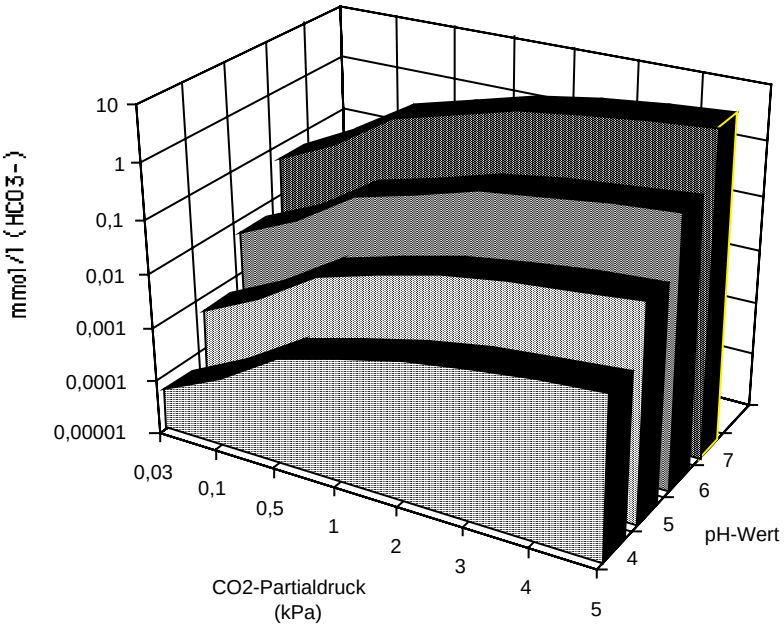


Abb. 25: Beziehung zwischen pCO_2, pH-Wert und der Konzentration an HCO_3^- in einer wässrigen Lösung (berechnet für T = 15 °C)

Der CO_2-Partialdruck der Bodenluft in durchlebten Bodenräumen beträgt im Jahresdurchschnitt meist 0,5 - 1 kPa[13] und ist u. a. stark abhängig vom Vegetationtyp, der Menge an organischer Substanz, der Jahreszeit und der Abbauleistung der Mikrofauna- und flora. Die Menge an CO_2, die über das Regenwasser in den Boden eingetragen wird, ist im Vergleich zur CO_2-Freisetzung der 'Bodenatmung' unbedeutend, da der CO_2-Partialdruck in der Atmosphäre nur ca. 0,032 kPa beträgt.

Da CO_2 nur bei pH-Werten über 5 bedeutende Mengen der Dissoziationsprodukte H^+ bzw. HCO_3^- bildet ($pK_S \approx 6{,}3$), ist die Kohlensäurebildung vor allem bei carbonathaltigen Böden für die Versauerung von großer Bedeutung. In einem carbonathaltigen Boden werden H^+-Ionen nach Gl. 24 gepuffert.

(Gl. 24) $$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$$

Stammen die H^+-Ionen aus der Kohlensäure-Dissoziation (Gl. 25) so läßt sich die gesamte

[13] Der CO_2-Patialdruck in der Bodenluft zeigt einen ausgeprägten jahreszeitlichen Gang. In Zeiten verstärktem Abbaus von organischer Substanz und Wurzelatmung können CO_2-Partialdrücke bis zu 5 kPa gemessen werden. Der CO_2-Partialdruck ist auf Grund unterschiedlicher Verteilung der abbaubaren organischen Substanz, der abbaubewirkenden Mikroflora und -fauna, unterschiedlicher Wurzelverteilung und Wurzelwachstumsraten zudem noch sehr stark von der Bodentiefe abhängig.

Pufferreaktion durch Gl. 26 beschreiben.

(Gl. 25) $$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

(Gl. 26) $$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2 \cdot HCO_3^-$$

Der pH-Wert, der sich im Boden einstellt solange $CaCO_3$ (Calcit) vorhanden ist, wird dann hauptsächlich von der Löslichkeit des Calcits und dem CO_2-Partialdruck bestimmt (Gl. 27)

(Gl. 27) $$pH = -0,67 \lg p_{CO_2} + 7,23 \qquad (\text{für } T = 25\,^\circ C,\ p_{CO_2} \text{ in kPa})$$

Erfolgt eine Auswaschung der gelösten Ca^{2+}-Ionen z. B. mit HCO_3^--Ionen als Begleit-Anionen, so kann dies in Abhängigkeit vom pH-Wert der Bodenlösung, dem CO_2-Partialdruck in der Bodenatmosphäre und der Sickerrrate eine bedeutende Versauerung bei carbonathaltigen Böden und/oder bei Böden mit hohem pH-Wert zur Folge haben (Tab. 8).

Tab. 8: Berechnete theoretische Versauerungsraten (kmol·IÄ·ha^{-1}·a^{-1}) in Abhängigkeit vom pH-Wert der Bodenlösung, dem CO_2-Partialdruck der Bodenatmosphäre und der Sickerrate (berechnet für T = 15 °C; pCO_2 = 0,03 kPa entspricht Partialdruck in der Atmosphäre).

pCO2 (kPa)	**pH (Boden)** (-log H^+)	**HCO_3^-** (mmol/l)	**Versauerungsrrate** bei Sickerrate von (mm)		
			100 mm	**200 mm**	**400 mm**
			(kmol IÄ/ha Jahr)		
0,03	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,50	5,00	0,01	0,01	0,02	0,04
1,00	5,00	0,02	0,02	0,04	0,07
2,00	5,00	0,04	0,04	0,07	0,15
4,00	5,00	0,07	0,07	0,15	0,30
0,03	6,00	0,01	0,01	0,01	0,02
0,50	6,00	0,09	0,09	0,19	0,37
1,00	6,00	0,19	0,19	0,37	0,74
2,00	6,00	0,37	0,37	0,74	1,49
4,00	6,00	0,74	0,74	1,49	2,98
0,03	6,46	0,02	0,02	0,03	0,06
0,50	6,46	0,27	0,27	0,54	1,07
1,00	6,46	0,54	0,54	1,07	2,15
2,00	6,46	1,07	1,07	2,15	4,30
4,00	6,46	2,15	2,15	4,30	8,59
0,03	7,00	0,06	0,06	0,11	0,22
0,50	7,00	0,93	0,93	1,86	3,72
1,00	7,00	1,86	1,86	3,72	7,45
2,00	7,00	3,72	3,72	7,45	14,90
4,00	7,00	7,45	7,45	14,90	29,79
0,03	7,50	0,18	0,18	0,35	0,71
0,50	7,50	2,94	2,94	5,89	11,78
1,00	7,50	5,89	5,89	11,78	23,55
2,00	7,50	11,78	11,78	23,55	47,11
4,00	7,50	23,55	23,55	47,11	94,22

Wie zu erkennen, errechnet sich für einen Boden mit pH-Wert ≈ 7 und Sickerraten von 200 - 400 mm pro Jahr bei CO_2-Partialdrücken von 1 - 2 kPa eine Versauerungsrate von ca. 4 - 15 kmol·ha^{-1}·a^{-1}. In nicht carbonathaltigen Böden (pH > 5) ist allerdings die Versauerungsrate durch Kohlensäure bzw. Hydrogencarbonat-Auswaschung mit ca. 1 - 4 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} deutlich geringer (Johnson et al., 1977; Cronan et al., 1978).

AUSWASCHUNG ORGANISCHER ANIONEN

In natürlichen (nicht anthropogen beeinflußten) Ökosystemen ist die Bildung organischer

Säuren in Verbindung mit einer stattfindenden Auswaschung der Säureanionen in Begleitung eines Metall-Kations eine weitere Versauerungsquelle. Insbesondere unter ungünstigen Abbaubedingungen - kalte und nasse Klimate, geringe Nährstoffgehalte in der abzubauenden organischen Substanz - erfolgt eine Hemmung der Mineralisation und Humifikation und es bilden sich dann meist niedermolekulare relativ lösliche organische Säuren. Die sich akkumulierenden niedermolekularen organischen Säuren sind dann die treibende Kraft der Versauerung, da sie meist geringe pKs-Werte aufweisen und daher auch bei niedrigen pH-Wert deprotoniert vorliegen. In kühl-feuchten Gebieten mit geringer Luftverschmutzung - z. B. in arktischen und (sub)alpinen Gebieten - sind organische Anionen daher die dominierenden Anionen der Bodenlösung (DE VRIES & BREEUWSMA, 1987).

Die Verlagerung der organischen Anionen in Verbindung mit Al und Fe (z. B. als Komplexe) ist insbesondere in sauren, Fe- und Al-armen Sandböden bedeutsam (PETERSEN, 1980) erfolgt aber auch auf ursprünglich basenreichen Gesteinen bei sehr alten Landoberflächen (REHFUESS, 1990). Ein Teil der in den A-Horizonten mobilisierten und nach unten verfrachteten Stoffe fällt im tieferen Solum wieder aus, wodurch Anreicherungshorizonte entstehen (Bh-, Bs-Horizonte). Ursache der Wiederausfällung können das Totlaufen von Sickerwasserfronten und die Fällung von Metall-Chelaten bei höherem pH und höherer Ca-Sättigung des Unterbodens sein, wodurch organische Säuregruppen neutralisiert und Polymerisationsvorgänge ausgelöst werden können. Außerdem kommen als Ursache der Ausfällung, der mikrobielle Abbau der organischen Komplex-Bildner bei höherem pH und größerer Mikroorganismenaktivität im Unterboden, die Fällung metallorganischer Komplexe durch Bindung weiterer Fe- und Al-Ionen und die Adsorption von Fe- und Al-Ionen sowie organischen Stoffen an die in B-Horizonten vorliegenden Tonminerale, Oxide und Hydroxide in Frage (REHFUESS, 1990).

Da die organischen Säuren zum Großteil im Unterboden ausfallen und dort vermutlich zum Teil auch abgebaut werden, bleibt die Versauerung durch Auswaschung organischer Anionen in der Regel auf den Oberboden beschränkt, im Unterboden wird dagegen die SNK erhöht.. Bilanz-Untersuchungen von Wassereinzugsgebieten und bei Untersuchungen von Bodensickerwässern konnten bisher keine hohen Austräge von organischen Anionen aus dem Unterboden festgestellt werden (ULRICH, 1986). Auswaschungsraten organischer Anionen sind in Kap. 7 dargestellt.

Zunehmende Depositionen starker anorganischer Säuren führen wahrscheinlich zu einem Rückgang der organischen Anionen in der Bodenlösung. Ursache hierfür könnte u. a. die mit abnehmendem pH zunehmende stärkere Protonierung der organischen Anionen sein (KRUG & FRINK, 1983; JOHNSON, 1987; GÖTTLEIN, 1989; CHARLES & DRISCOLL et al.,

1989). Es wird jedoch allgemein angenommen - im Gegensatz zu KRUG & FRINK (1983) -, daß der Input starker Säuren nicht durch die Abnahme organischer Anionen kompensiert wird (DE VRIES, 1987; JOHNSON, 1987; REUSS & JOHNSON, 1986).
Um zu überprüfen, ob anthropogene Säure-Einträge zu einer Veränderung der Gehalte mobiler organischer Anionen in der Bodenlösung führen, wird häufig der Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoffverbindungen (DOC) als Maßstab für die Menge der mobilen organischen Anionen verwendet. Während nach saurer Beregnung gut entwickelter Podsole in schwedischen Fichtenwäldern eine Abnahme der Gehalte an organischen Kohlenstoffverbindungen in der Bodenlösung festgestellt wurde, stiegen in Mullbraunerden die löslichen organischen Kohlenstoffverbindungen in der Bodenlösung mit Säureberegnung an (BÉRDEN et al., 1987). DAVID & ZECH (1990) finden bei Podsolen des Fichtelgebirges und des Nordostens Nordamerikas bei pH-Abnahme der Bodenlösung eine geringe Abnahme der DOC-Adsorption. Bei Böden des Höglwaldes (Bayern) wurde bei Kalkung eine Zunahme der DOC-Gehalte in den Auflagehorizonten festgestellt, während saure Beregnung zu einer statistisch nicht signifikanten Reduktion der DOC-Gehalte führte (Göttlein et al., 1991).

5.3.2.3 NITRAT-AUSWASCHUNG

In warmen Klimaperioden können Mineralisationsschübe eine über den Bedarf der Pflanzen hinausgehende NO_3^--N-Freisetzung bewirken und somit zur (zeitlichen) 'Entkopplung' von Nitrifikation und Nitrataufnahme führen. Die nicht aufgenommene Nitrat-Menge kann dann in darauf folgenden Sickerungsperioden ausgewaschen werden. Die in Verbindung mit einem Metall-Kation stattfindende Nitrat-Auswaschung führt dann zur Versauerung. Ebenso kann durch das Absterben eines Einzel-Baumes, Kahlschlag oder durch die Umnutzung von Wald in Acker - bedingt durch die verstärkte Sonneneinstrahlung und/oder fehlende N-Aufnahme - gleichfalls die N-Mineralisierung und N-Auswaschung gefördert werden.
Bei Kahlschlag führt sowohl die Basenabfuhr mit dem Erntegut als auch die dann verringerte Nährstoffaufnahme des Standortes (nur noch Begleitvegetation) zu einer starken Versauerungswirkung eines solchen Eingriffs (ULRICH, 1989b).

Unter der Annahme einer jährlichen Sickerwasser-Rate von 200 mm und einer Nitrat-N-Konzentration im Sickerwasser von 10 mg NO_3-N/l - dies entspricht einer NO_3-N-Auswaschung von 20 kg $N \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1-}$ - würde sich eine jährliche Versauerungsrate von 1,4 kmol $H^+ \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$ ergeben. Dieses Rechenbeispiel verdeutlicht, daß schon bei geringen Sickerwasserraten und Nitrat-Konzentrationen eine beträchtliche Versauerung eintreten kann.

Die Auswirkungen einer zweijährigen durch Herbizideinsatz künstlich aufrechterhaltenen

Brache wurden im Hubbard Brook Experimental Forest (New Hampshire, USA) untersucht. Infolge des Kahlschlags stieg im Wassereinzugsgebiet die durchschnittliche NO_3-N-Konzentration von 0,9 mg NO_3-N/l auf 38,4 mg NO_3-N/l im ersten Jahr und auf 52,9 mg NO_3-N/l im zweiten Jahr. Gleichzeitig stiegen die Kationen-Konzentrationen in den Vorflutern um ein Vielfaches an, während der pH von 5,1 auf 4,3 sank (LIKENS et al., 1969; 1977).
Im Gebiet der Langen Bramke (Harz) erhöhten starke Waldschäden die Nitrat-Auswaschung. Mit der Zunahme der Waldschäden, die sich in einer Reduktion der Wasseraufnahme, Stickstoffaufnahme und im Absterben eines Teiles des Feinwurzelsystems äußerten, stiegen sowohl die Nitrat-Konzentrationen in den Vorflutern als auch der Gebietsabfluß deutlich an (HAUHS, 1985). Ursache für die Nitrat-Konzentrationszunahmen selbst in Gebieten mit - für die Nitrifikanten Nitrosomonas und Nitriobacter - zu sauren Böden ist vermutlich die Nitrifikation durch heterotrophe Organismen (u. a. spezielle Pilze) und/oder durch methylothrophe Bakterien (FOCHT & VERSTRAETE, 1977; VERSTRAETE, 1981). Nach DE VRIES & BREEUWSMA (1987) tritt eine Hemmung der Nitrifikation meist nur in sauren Böden mit N-Mangel auf, wogegen in sauren Böden mit guter N-Versorgung Nitrifikation nachgewiesen werden konnte. Die in sauren Böden mit N-Mangel nicht festellbare Nitrifikation ist vermutlich auf die relativ rasche Aufnahme des freigesetzten NH_4^+ durch die Pflanzen zurückzuführen.

5.3.3 KATIONENÜBERSCHUßAKKUMULATION IN BIOMASSE UND AUFLAGEHUMUS

Die Akkumulation organischer Substanz in Biomasse und Auflagehumus wirkt versauernd, da Pflanzen in der Regel mehr Kationen als Anionen aufnehmen (BECKER, 1984).
Detaillierte Untersuchungen über die Versauerung auf Grund der überschüssigen Kationenaufnahme führten HALLBÄCKEN & TAMM (1986) in einem Waldgebiet Südwest-Schwedens durch (Abb. 26). Beim Vergleich der in diesem Gebiet gemessenen pH-Werte des Jahres 1927 mit denen der Jahre 1982-84 stellten sie einen generellen Rückgang der pH-Werte um 0,3 bis 0,9 pH-Einheiten fest. Die mit zunehmendem Alter des Fichtenbestandes abnehmenden pH-Werte waren auf die ansteigende Kationen-Anreicherung in Biomasse und Auflagehumus zurückzuführen. Die pH-Absenkung mit dem Bestandesalter war in den obersten Bodenhorizonten am stärksten ausgeprägt, da dort die meisten Nährstoffe aufgenommen wurden und zudem in der Auflage eine Humusanreicherung stattfand. Die pH-Absenkung in den C-Horizonten zeigt nach Ansicht der Autoren die Versauerungswirkung durch atmogene Depositionen an.

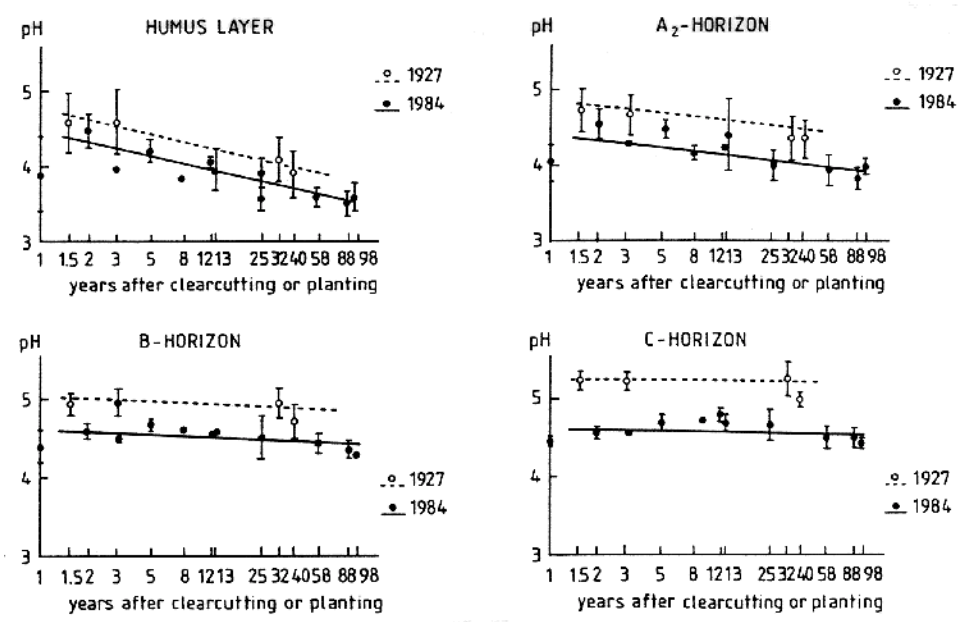


Abb. 26: pH_{H_2O}-Werte von Böden des 'Tönnerjöheden Experimental Forest' (Schweden) in Abhängigkeit vom Bestandesalter von Fichtenbeständen (HALLBÄCKEN & TAMM, 1986).

Die Versauerung des Bodens durch Akkumulation von organischer Substanz ist - neben deren Abbaurate - vom Biomassezuwachs abhängig. Charakteristisch für das Baumwachstum sind hohe Zuwachsraten im Jugendstadium, wobei für Fichte meist nach 40 - 50 Jahren die maximale Zuwachsrate erreicht ist (Abb. 27). Parallel zum Wachstum verhält sich die Auflagehumusakkumulation, die gleichfalls bis zur maximalen Zuwachsrate des Bestandes anwächst (KREUTZER, 1989a). In jungen Beständen sind daher hohe Versauerungsraten zu erwarten, die mit zunehmendem Bestandesalter abnehmen.

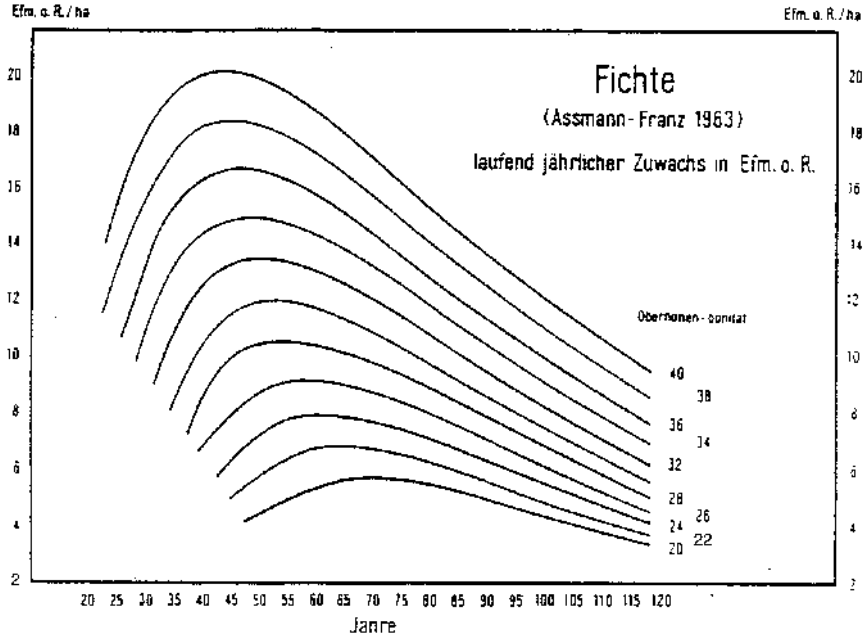


Abb. 27: Jährlicher Zuwachsraten in EfM·ha^{-1}·a^{-1} (Holz ohne Rinde) von Beständen aus Nordischer Fichte (KREUTZER, 1989a).

Allerdings ist die Versauerung durch die überschüssige Aufnahme und Akkumulation von Kationen nur temporär, wenn die Kationen durch Mineralisation der organischen Substanz wieder freigesetzt werden. Die Fortfuhr der Biomasse durch Holz- bzw. forstwirtschaftliche Nutzung führt somit - im Gegensatz zum natürlichen Kreislauf der organischen Substanz - zu einer permanenten Versauerung.

6. PROTONEN-BILANZEN VON WALDÖKOSYSTEMEN

Durch Messung[14] und Berechnung[15] nicht meßbarer Elementflüsse zwischen abgegrenzten Kompartimenten (Stoffeintrag, Auflagehumus, Mineralboden, Bodenoutput) läßt sich die ökosysteminterne Nettoprotonenproduktion bestimmen. Ein Beispiel für ein Kompartiment-modell ist in Abb. 28 dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der dargestellten Methode findet sich bei BREDEMEIER (1987) und MATZNER (1988).

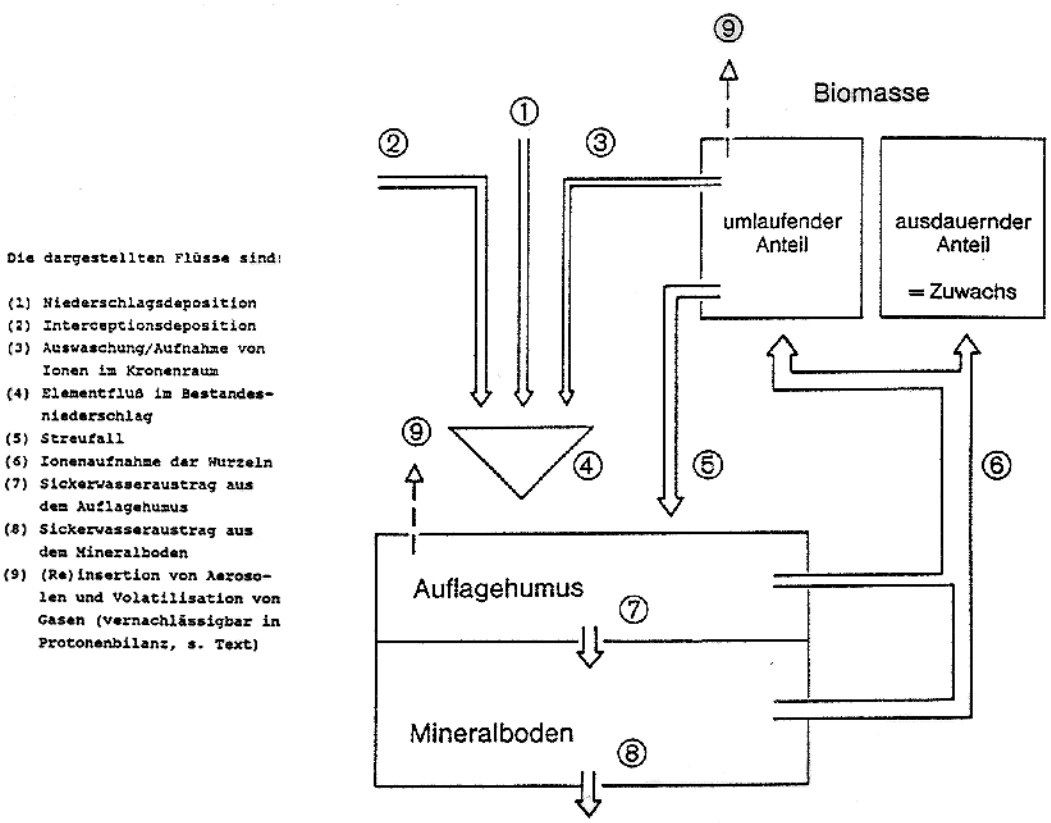


Abb. 28: Kompartiment-Modell und Bioelement-Flüsse in einem Waldökosystems (BREDEMEIER, 1987).

Aus der ökosysteminternen Nettoprotonenproduktion plus dem Bestandesniederschlag (externe Protonen-Quelle) läßt sich die Gesamtsäurebelastung eines Bodens quantifizieren und somit die treibende Kraft der Bodenversauerung bestimmen. Durch eine Bilanz sind folgende interne Protonenquellen quantifizierbar:

[14] Elementkonzentration und Massenfluß werden gemessen bzw. direkt bestimmt

[15] Elementkonzentration wird bestimmt, Massenfluß wird rechnerisch ermittelt (Ausnahme: Elementkonzentration der organischen Anionen wird aus der Kationen/Anionenbilanz errechnet)

1. Akkumulation von Kationenüberschuß im oberirdischen Zuwachs
2. Akkumulation von Kationenüberschuß im Auflagehumus
3. Produktion und Auswaschung organischer Anionen
4. Aufnahme eines Überschusses von deponiertem NH_4-N gegenüber deponiertem NO_3-N.
5. H^+-Pufferung im Kronenraum
6. Kohlensäuredissoziation

Der Begriff ökosysteminterne Netto-Protonenproduktion weist keine Lokalisierung der beteiligten Prozeße aus, sondern deutet nur auf die H^+-Quellen im Boden hin.
Während die Prozesse 4 und 5 vollständig auf die Deposition zurückzuführen sind, gilt dies für die Prozesse 2 und 3 nur zum Teil. Nur der 1. Prozeß und 6. Prozeß sind vollständig auf ein spezifisches Eigenverhalten des Systems zurückzuführen. Die depositionsbürtige (externe) Protonenmenge läßt sich damit aus dem H^+-Eintrag im Bestandesniederschlag, der H^+-Pufferung im Kronenraum und dem deponierten N (Prozeß 4) errechnen (BREDEMEIER, 1987; 1989).

H^+-Bilanzen wurden u. a. von MATZNER (1988) im Solling, von BREDEMEIER (1987) an verschiedenen Orten Norddeutschlands und von SAH (1990) im Göttinger Wald erstellt (Tab. 9).

Tab. 9: Interne und externe Protonen-produzierende Prozesse (in kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1}) verschiedener Waldböden zusammengestellt aus Untersuchungsergebnissen von MATZNER (1988), BREDEMEIER (1987) und SAH (1990); Fehlerschätzung nach MATZNER (1988).

Ort	Baumart	Bodentyp	H^+-Depo.	H^+Puffer Baum-krone	Auflage	Zuwachs	org. An.	CO_2 - Diss.	N-Depo.	H^+-Ge-samt	H^+-Austrag
Solling 1973-1985	Buche	Braunerde schw pseudovergleyt	2,0±0,30	0,66	0,0±0,0	0,6±0,12	0,2±0,06		0,2±0,17	2,9±0,38	0,5
Solling 1973-1985	Fichte	Braunerde schw pseudovergleyt	3,9±0,58	0,64	-0,1±0,03	0,4±0,08	0,5±0,15		0,9±0,27	5,6±0,66	0,4
Harste 1982-1985	Buche	Parabraunerde	1,4	0,95	*	0,98	-0,25		1,2	3,3	0,15
Spanbeck 1982-1985	Fichte	saure Braunerde	2,7	1,6	*	0,47	0,05		0,8	4,0	0,1
Lüneburger Heide 1982-85	Eiche	schw.-mäß. pod. Braunerde	1,0	0,5	*	0,95	0,15		0,25	2,4	0,15
	Kiefer	pod. Braunerde	1,3	0,3	*	0,20	0,15		0,10	1,8	0,3
Göttinger Wald 1981-87	Buche	Terra fusca/Rendzina/ Parabraunerde-Gesellschaft	1,3	0,8	-	1,3	0,0	6,0	0,92	9,45	0,0

* Die Protonenbilanz des Auflagehumus wurde nicht erstellt, da die räumliche Variabilität des Sickerwasser-Outputs der Auflage für die durchgeführte Anzahl der Wiederholungen zu hoch war; es ist jedoch mit einer deutlich gebremsten Auflagehumusbildung oder sogar Nettomineralisation zu rechnen, da es sich um Altbestände mit bereits lichten Kronendach handelt (BREDEMEIER, 1987).
- Humusform Mull

BREDEMEIER (1987) geht im mehrjährigen Mittel von einem Fehler der Elementflux-Bestimmungen von 10-15 % aus. Die untersuchten Böden sind mit Ausnahme der Profile 'Harste' und 'Göttinger Wald' sehr stark versauert und weisen eine Basensättigung < 15 % auf. Das Profil 'Göttinger Wald' befindet sich auf Kalkgestein. Die geringe Versauerung zeigt sich an diesem Profil an dem Ausmaß der Kohlensäure-Dissoziation. Der Standort 'Harste' weist in 0 - 50 cm Tiefe eine Basensättigung von 37 % auf.

Die Gesamtprotonenbelastung der untersuchten Waldökosysteme reicht von 1,8 - 9,5 kmol IÄ· ha^{-1}· a^{-1}. Die höchste Protonenbelastung tritt im 'Göttinger Wald' auf, wo die Kohlensäure-Dissoziation allein mit 6 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} zur Versauerung beiträgt. Dies stimmt mit den Untersuchungen von VAN BREEMEN et al. (1984) überein, bei denen gleichfalls in den am geringsten versauerten Böden die höchsten Bodenversauerungsraten durch Kohlensäure-Dissoziation verursacht war.
Sehr hohe Gesamtprotonenmengen fanden JOHNSON et al. (1985) auf einem Waldstandort im Pack Forest (Washington, USA) mit 35 kmol H^+·ha^{-1}·a^{-1}, wobei allein 24 kmol der gebil-

deten Protonenmenge auf die Kohlensäure-Dissoziation zurückzuführen waren.
Im Gegensatz zu den wenig versauerten Böden, bei denen die Säurebelastung hauptsächlich durch natürliche Prozesse bedingt ist, ist in sehr stark versauerten Böden die Bodenversauerung meistens zum größten Teil auf anthropogene Säurequellen zurückzuführen.
Beachtliche Raten der Säurebelastung durch natürliche Stoffumsätze treten in jungen, aufwachsenden Beständen auf. So zeigen Untersuchungen von KAUPENJOHANN (1989) in Fichtenjungbeständen des Fichtelgebirges eine natürliche Säurebelastung durch die Aufnahme eines Kationenüberschusses in den Bestand und in die Humusauflage von 50 - 75 % der Gesamtsäurebelastung (Gesamtsäurebelastung ca 7,25 kmol $H^+ \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$). Die Bedeutung einer überschüssigen Kationenaufnahme für die Versauerung bestätigen auch Untersuchungen aus Schweden. Die durch die überschüssige Kationenaufnahme bedingte Netto-Protonenproduktion eines 18-jährigen Fichtenbestandes betrug 5 kmol IÄ$\cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$, während ein vergleichbarer Standort mit einem älterer Fichtenbestand (Alter: 55 Jahre) weniger als 1 kmol IÄ $H^+ \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$ produzierte (SWEDISH MINISTRY OF AGRICULTURE, 1982).

Bei den von BREDEMEIER & ULRICH (1989) untersuchten mit Altbeständen unterschiedlicher Baumarten bestockten stark versauerten Böden liegen die depositionsbürtigen Anteile der Versauerung zwischen 53 und 87 % (Abb. 29).

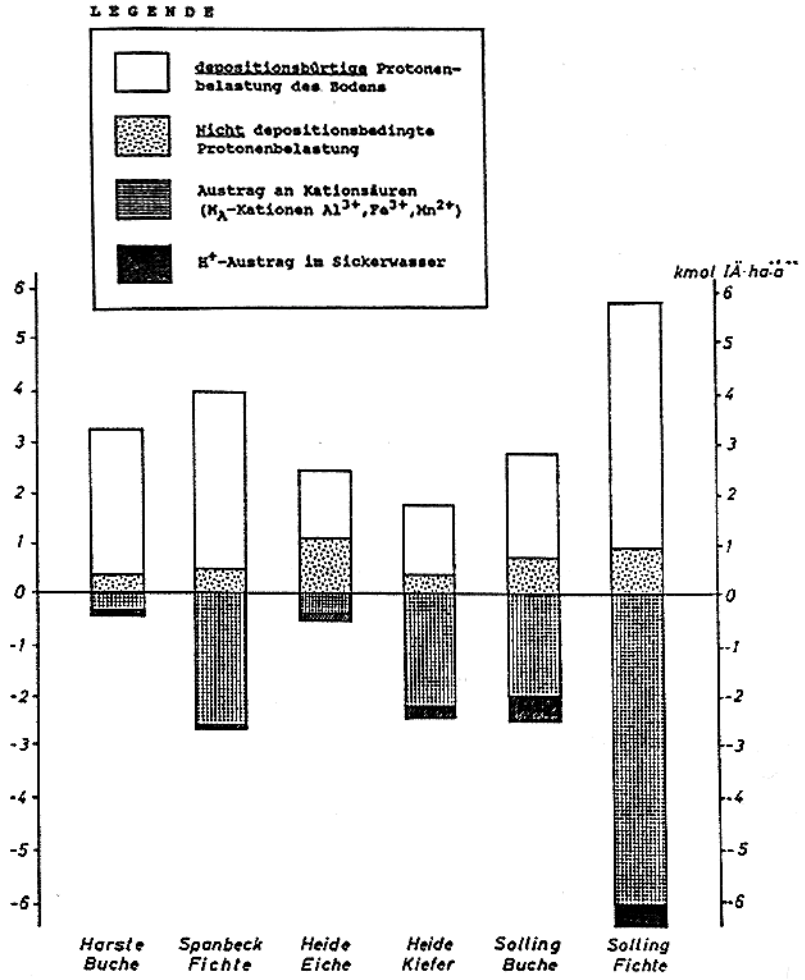


Abb. 29: Mittlere jährliche Gesamtsäurebilanzen von Waldökosystemen Norddeutschlands (BREDEMEIER & ULRICH, 1989).

Depositionsbürtige Anteile, die über 75 % der Gesamtsäurebelastung ausmachen, dürften für Standorte Mitteleuropas mit Altbeständen zur Zeit typisch sein (BREDEMEIER, 1987).
Auf den sauren mit Altbeständen bestockten Standorten beträgt die Säurebelastungen durch Biomassezuwachs meist 15 - 25 % der Gesamtsäurebelastung (Abb. 29). Das Ausmaß variiert allerdings beträchtlich zwischen den Beständen. Die basenreicheren Bestände 'Buche Harste' und 'Eiche Lüneburger Heide' reichern aufgrund hoher Zuwachsraten und hoher Basengehalte im Boden in der Biomasse etwa 1 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} an Kationenüberschuß an, während durch den zuwachsschwachen, auf basenarmen Boden stehenden Kiefernbestand, nur etwa 0,2 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} an Kationenüberschuß festlegt werden (BREDEMEIER & ULRICH, 1989). Von den in Abb. 29 dargestellten Standorten weist der Standort 'Göttinger Wald' die höchste überschüssige Kationen-Aufnahme der Baumbestände auf. Ursache hierfür ist die hohe Calcium-

Aufnahme der Pflanzen dieses 'Kalkstein-Standortes' (SAH, 1990).
Hohe interne Protonen-Poduktion durch Biomassezuwachs treten bei günstigem bodenchemischem Zustand durch hohe Produktivität und in Jungbeständen durch schnellen Biomasse-Zuwachs auf (BREDEMEIER, 1987).

Die Bestimmung der Protonen-Produktion durch die Auflagehumusbildung bereitet methodische Schwierigkeiten. Diese liegen in der hohen räumlichen Variabilität der Eigenschaften des Auflagehumus und in systematischen Fehlern begründet. Systematische Fehler können leicht entstehen, da eine Reihe von Elementflüssen (Kronentraufe, Streufall, Lysimeter-Output) über einen längeren Zeitraum gemessen werden müssen. Von den Autoren, der hier dargestellten Arbeiten (Tab. 9) wird die Säurebildung durch Humusakkumulation als bedeutungslos angesehen, da es sich um Altbestände mit bereits lichtem Kronendach handelt (BREDEMEIER, 1987) bzw. da im Solling eine höhere Anionen- (S + P) als Kationenakkumulation auftrat (MATZNER, 1988). In jüngeren Waldbeständen kommt der Auflagehumusakkumulation als Säurequelle jedoch eine größere Bedeutung zu (KAUPENJOHANN, 1989; HALLBÄCKEN & TAMM, 1986; vgl. Abb. 26, Abb. 27).

Fichtenbestände weisen höhere Stoffeinträge als Laubbaumbestände auf. Dies zeigt sich z. B. im Solling (vgl. Tab. 9) und betrifft die H^+- und N-Deposition. Durch Messungen des H^+-Eintrags im Bestandesniederschlag (H^+-Bestandesniederschlag = H^+-Deposition minus H^+-Pufferung im Kronenraum) wird die tatsächliche Säurebelastungsrate nicht erfaßt. Die im Bestandesniederschlag gemessene Säure-Deposition macht bei den oben aufgeführten Untersuchungen oft nur etwa die Hälfte der gesamten Säurebelastung aus.
Ein großer Anteil der deponierten Säure wird im Kronenraum abgepuffert (0,3 - 1,6 kmol IÄ$\cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$). Bei Untersuchungen von 24 Waldbeständen in Norddeutschland betrug die H^+-Pufferung im Blatt 10 - 87 % der H^+-Deposition (BEESE & ULRICH, 1986). In einzelnen Jahren mit geringen H^+-Depositionen finden dagegen keine erkennbaren Pufferreaktionen im Kronenraum statt (BREDEMEIER, 1987). Nach BREDEMEIER (1987) bleibt eine Pufferung aus, wenn das Puffervermögen des Kronenraums durch geringe Basengehalte erschöpft ist - dies ist für den Kiefernbestand wahrscheinlich - oder wenn bei geringen Säureeinträgen die kritische Säurestärke in den Lösungsfilmen - ab der eine H^+-Pufferung im Kronenraum überhaupt erst möglich ist - auf der Blattoberfläche nicht erreicht wird.

Die H^+-Pufferung im Kronenraum bzw. in den Blättern (Nadeln) erfolgt durch Ionenaustausch von Kationen gegen H^+ in den Zellwänden. Das Kation erscheint mit dem Säureanion im Bestandesniederschlag. Der 'Kronenraum-Puffer' wird durch die Aufnahme eines Kations aus dem Boden zurückgeladen, was dann zur Rhizosphärenversauerung führt (ULRICH, 1983;

MATZNER & ULRICH, 1984). Experimentell konnten dies KAUPENJOHANN (1988) sowie LEONARDI & FLÜCKIGER (1988) bei Nährlösungsversuchen nachweisen. Die Rate der H^+-Abpufferung im Kronenraum ist standortabhängig. Blätter von Bäumen die auf basenreichen Böden mit hohem Calcium-Angebot wachsen, verfügen über ein höheres Potential H^+ zu neutralisieren, da deren Blätter einen höheren Kationenüberschuß und eine höhere SNK aufweisen als Blätter von Bäumen die auf stark versauerter Böden wachsen (WARAGHAI & BEESE, 1985; 1989).

Bei den in Tab. 9 aufgeführten Protonen-Bilanzen ist die Protonenproduktion - bedingt durch einen Überschußeintrag von NH_4^+ gegenüber NO_3^- - aus der N-Deposition bei den Profilen 'Lüneburger Heide' und 'Solling Buche' sehr gering. N-Auswaschung spielt dort keine Rolle. Auf den Standorten mit einer höheren H^+-Produktion aus der N-Deposition ist die Nitrat-Auswaschung dagegen deutlich erhöht (BREDEMEIER, 1987). Eine extrem hohe Protonenproduktion wurde in den Niederlanden, in einem von der landwirtschaftlichen Produktion sehr stark beeinflußten Gebiet (Ammoniak-Emissionen) gemessen. Hier trugen 3 - 8,4 kmol $H^+ \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$ aus der N-Deposition zur Bodenversauerung bei (VAN BREEMEN et al., 1988).
Die Stickstoff-Vorräte vieler Böden steigen durch die anthropogenen N-Einträge. Hohe N-Anreicherung von Böden (und Pflanzen) ist von Natur aus auf wenige Standorte beschränkt (TAMM, 1991). Da die Speichermöglichkeiten der Böden für Stickstoff jedoch begrenzt sind, ist bei andauernden hohen Nitrat-Einträgen mit einem erhöhten Nitrataustrag und somit auch mit einer fortschreitenden Bodenversauerung zu rechnen.
Ökosysteme in denen die Stickstoffverluste aus dem System die Größenordnung der Einträge erreichen oder sie übersteigen werden als Stickstoff-gesättigt bezeichnet. Die Zusammenstellung von Stickstoffbilanzen verschiedener Fallstudien verdeutlicht (Abb. 30), daß einige der untersuchten Waldökosysteme bereits Stickstoff-gesättigt sind, während bei anderen die Stickstoff-Einträge teilweise akkumuliert werden. Stickstoff-gesättigte Waldökosysteme sind über einen weiten Bereich unterschiedlicher Depositionsraten vorzufinden. Bei Einträgen unter 25 kg N ha^{-1} a^{-1} weisen vor allem Stickstoff- und nährstoffarme Standorte geringe N-Austräge auf (KÖLLING, 1991).

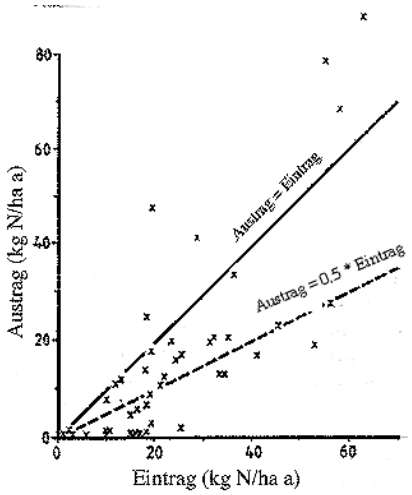


Abb. 30 Einträge und Austräge an Stickstoff in 43 verschiedenen Waldökosystemen Europas (verändert nach KÖLING, 1991).

Standorte mit hohen Nitrat-Gehalten im Sickerwasser sind zumeist solche, welche in früherer Zeit nicht übernutzt wurden (d. h. es liegen bereits hohe N-Vorräte vor) und zudem relativ hohe N-Einträge bei guter Durchlüftung aufweisen. Hohe N-Austräge finden sich auch in Fichtenbeständen die in erster oder zweiter Generation nach Laubholz stehen, da die flacher wurzelnde Fichte den durch die Laubwaldbestockung angereicherten N-Vorrat nicht nutzen kann (KREUTZER, 1989b).

7. NATÜRLICHE UND ANTHROPOGENE BODENVERSAUERUNG

In Tab. 12 sind die abgeschätzten durchschnittlichen jährlichen natürlichen und antropogenen Versauerungsquellen in Abhängigkeit von Nutzung und pH-Wert des Bodens dargestellt. Die natürlichen Versauerungsquellen sind bei hohen pH-Wert und kalkhaltigen Böden vor allem auf die HCO_3^--Auswaschung und bei stark sauren Böden auf die Bildung und Verlagerung von organischen Säuren und/oder Komplexbildnern zurückzuführen. Eine Quantifizierung der Auswaschung organischer Anionen ist problematisch, da sie indirekt über die Bilanzierung der Kationen- und Anionenausträge erfolgt. Die Menge an organischen Anionen wird dann aus der Menge der überschüssige Kationenausträge berechnet (BREDEMEIER, 1987; DRISCOLL et al., 1988; NILSSON, 1985). Auf Grund der indirekten Bestimmung der Auswaschung organischer Anionen sind die Ergebnisse mit Fehlern behaftet. Zudem wird bei der Berechnung die Annahme unterstellt, daß Al als Al^{3+}-Ion in der Lösung vorliegt. Ungenauig-

keiten bei der Bestimmung der durch Auswaschung organischen Anionen resultierenden Bodenversauerung ergeben sich auch insbesondere dann, wenn die Input-Output-Bilanzen für ganze Wassereinzugsgebietsbilanzen errechnet werden, da dann ein mikrobieller Abbau organischer Anionen oder eine Ausfällung organischer Anionen während der Fließzeit und nach Austritt des Bodensickerwassers nicht ausgeschlossen werden kann (Tab. 11).

Tab. 10: Output von dissoziierten und Komplex-bildenden organischen Anionen in kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} aus Humusauflagen und B-Horizonten verschiedener Untersuchungsgebiete (berechnet aus Kationen/Anionen Bilanzen; BÉRDEN et al., 1987).

Ort	organische Säuren (kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1})		Literatur-Quelle
	Auflage	B-Horizont	
Solling (Buche)	1,3	0,5	MATZNER et al. (1982)
Solling (Fichte)	1,4	0,6	MATZNER et al. (1982)
Findley Lake	0,9	0,0	JOHNSON et al. (1977)
Cedar River (Tanne)	0,3	0,0	MIEGROET & COLE (1984)
Cedar River (Roterle)	0,0	0,0	MIEGROET & COLE (1984)
Panther Lake	0,6-0,8	0,1	CRONAN (1984)
Woods Lake	0,6-0,8	0,2-0,3	CRONAN (1984)
Hackfort	-	0,0	VAN BREEMEN et al. (1983)
Nordmoen	-	0,4	ABRAHAMSEN (1980; 1985)
Lisselbo	-	0,3	NILSSON et al. (1983)

Wie aus Tab. 10 zu ersehen, nimmt die Output-Menge der organischen Anionen von den Auflagehorizonten zu den B-Horizonten deutlich ab, da ein bedeutsamer Anteil der organischen Anionen im B-Horizont ausgefällt oder mikrobiell abgebaut wird.

Bei Outputmessung, bei denen der Gesamtboden (Profil-Bilanz) oder ein Wassereinzugsgebiet als ein Kompartiment betrachtet werden, kann die Oberbodenversauerung nicht erfaßt werden, wenn die organischen Anionen im Unterboden ausgefällt oder abgebaut werden. Die berechneten Austräge an organischen Anionen aus Wassereinzugsgebieten sind daher in der Regel relativ niedrig Tab. 11.

Tab. 11 Output organischer Anionen in kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} berechnet aus Wassereinzugsbilanzen und Profil-Bilanzen.

Ort	Output	Literatur-Quelle
Schluchsee (Schwarzwald)	0,03	FEGER (1993)
Villingen (Schwarzwald)	0,10	FEGER (1993)
Seebach (Schwarzwald)	-0,07	SEEGER (1990)
obere lange Klinge (Schönbuch) 1979-82	0,03*	AGSTER (1986)
obere lange Klinge 1985-86	-0,21*	FLEGR & KÖRNER (1990)
Denzenberg (Schönbuch) 1979-82	0,00*	AGSTER (1986)
Denzenberg (Schönbuch) 1985-86	-0,41*	FLEGR & KÖRNER (1990)
Lake Gårdsjön (Schweden)	0,6	NILSSON (1985)
Solling (Buche)+	0,46	BREDEMEIER (1987)
Solling (Fichte)+	0,41	BREDEMEIER (1987)
Spanbeck+	-0,14	BREDEMEIER (1987)
Lüneburger Heide (Laubwald)+	0,27	BREDEMEIER (1987)
Lüneburger Heide (Nadelwald)+	0,20	BREDEMEIER (1987)
Harste+	0,13	BREDEMEIER (1987)

* = Al nicht bestimmt, negative Werte evtl. durch Al-Ionen

\+ = Output aus dem Boden; Unterschiede im Vergleich zu Tab. 10 durch Nichtberücksichtigung des Eintrags organischer Säuren bedingt

Hohe Auswaschungsraten löslicher organischer Anionen treten bei wassergesättigten oder gefrorenen Auflagehumus (ULRICH, 1980) oder bei hohen lateralen, oberflächennahen Abflüßen auf (FEGER, 1993). Nach DE VRIES & BREEUWSMA (1986) liegen die Austragsmengen organischer Anionen aus Wassereinzugsgebieten zwischen 0,1 - 0,7 kmol IÄ H^+·ha^{-1}·a^{-1}. Die Oberbodenversauerung durch organische Anionen kann jedoch deutlich höher liegen. ULRICH (1989b) hält eine Oberbodenversauerung von 0 - > 2 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} durch organische Anionen für möglich.

Die Abschätzungen der natürlichen Säureemissionen (vgl. Kap. 5.3.1.1) ergeben natürliche Säureeinträge von etwa 0,2 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} (ULRICH, 1985) bzw. 0,15 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1}. (FEGER, 1993). Die natürliche N-Auswaschung wird von SCHULZE et al. (1989) auf etwa 0,07 - 0,14 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} geschätzt. Bei N_2-fixierenden Erlenwaldstandorten können jedoch durch Überschuß-Nitrifikation und Nitratauswaschung hohe Versauerungsraten erfolgen. In einem Roterlen-Bestand bei Seattle (NW-USA) betrug die Versauerung durch Nitrifikation

von symbiontisch fixiertem N_2 3,2 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} (MIEGROET & COLE, 1987). Zum andern kann nach Waldbränden eine zeitweise eine sehr hohe Auswaschung natürlicherweise erfolgen, da nach Waldbränden (TAMM, 1991) die Pflanzenaufnahme zeitweise eingeschränkt ist und die Mineralisation unvollständig verbrannter organischer Substanz gefördert ist und Kationen freigesetzt werden. Zudem ist die Nitrifikation in Folge des pH-Anstieg durch Freisetzung des Kationenüberschuß in den Aschen gefördert. Ein großer Teil des oberirdischen Stickstoffvorrats geht bei Waldbränden gasförmig verloren. Weitere natürliche Säurequellen sind die überschüssige Aufnahme von Kationen durch die Biomasse und eine Kationenakkumulation im Humus. Da der Kationenüberschuß im Zuwachs dem Boden unter natürlichen Bedingungen wieder zugeführt wird, ist der dadurch bedingte Anteil an der Versauerung nur temporär, solange keine Fortfuhr der organischen Substanz erfolgt. Die jährliche Versauerung durch die Humusbildung läßt sich als Quotient aus der KAK_{eff} der akkumulierten Humusmenge und dem Zeitraum der Humusentwicklung bestimmen. ULRICH (1985) berechnete bei einer Humusakkumulationsdauer von 250 - 500 Jahren eine jährliche Netto-Protonenproduktion von durchschnittlich 0,4 - 0,8 kmol H^+·ha^{-1}·a^{-1}. Da sich unter langjährig gleicher Vegetation im Boden nach der Humusakkumulationsphase in etwa ein Gleichgewicht zwischen Anlieferung und Abbau der organischen Substanz einstellt, findet nach der Humusakkumulationsphase keine weitere Nettoprotonenproduktion statt. Auf Grund der pH-abhängigen variablen Ladungsgruppen des Humus nimmt die KAK_{eff} des Humus mit sinkendem pH-Wert ab. Humus wirkt somit bei zunehmender Säurebelastung puffernd, so daß die durch die Humusbildung bewirkte Bodenversauerung überschätzt wird. Die durch die Kationenüberschußakkumulation im Auflagehumus verursachte Bodenversauerung liegt etwa zwischen 0 - 100 kmol IÄ·h a ^{1} .

Die geschätzten Versauerungsraten aus der natürlichen H^+-Deposition und Nitratauswaschung liegen für Böden mit pH-Werten < 4,5 falls keine Auswaschung organischer Anionen unter ungünstigen klimatischen Bedingungen und/oder bei extrem pufferarmen Böden zwischen 0,22 - 0,34 kmol IÄ H^+·ha^{-1}·a^{-1} (Tab. 12). Bei sehr quarzreichen Böden mit geringen Silikatverwitterungsraten ist bei diesen Protoneneinträgen die vollständige H^+-Pufferung aus der Silikatverwitterung nicht gewährleistet (siehe Kap. 8.5). Dies gilt insbesondere dann, wenn die Kationenüberschußakkumulation durch Humusbildung und Biomasse mitberücksichtigt werden. Auf solchen nährstoffarmen Böden siedeln sich Pioniergesellschaften an, die schwerzersetzbare Streu liefern, so daß sich bei diesen Böden häufig schon zu Beginn der Bodenbildung Moder- und Rohhumusformen mit der Folge einer einsetzenden Podsolierung (Verlagerung organischer Säuren) ausbilden. Diese natürlicherweise stark sauren Böden finden sich bevorzugt auf extrem basenarmen, quarzreichen, sandigen oder grobkörnig zerfallenden

Gesteinen wie Graniten, Orthogneisen, Grauwacken, Quarziten und Quarzporphyren der Mittelgebirge, auf kieselig oder hämatitisch gebundenen Sandsteinen des Devon, des mittleren Buntsandsteins und des mittleren Keupers sowie auf tertiären, pleistozänen und holozänen Sanden. Auf basenreichen Gesteinen finden sich Podsole nur auf sehr alten Landoberflächen wo Verwitterung und Entbasung über lange Zeiträume unbeeinträchtigt durch Abtragungsprozeße abliefen und die H^+-Pufferung durch Silikatverwitterung weitgehend erschöpft ist, wie z. B. auf Feuerstein-reichem Schutt der östlichen Schwäbischen Alb und auf Epigneisen in Sattellagen des Fichtelgebirges (REHFUESS, 1990).

Tab. 12: Abschätzung der durchschnittlichen jährlichen Protonenbelastung in kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} der natürlich und anthropogen verursachten Protonenquellen in Böden.

H^+-Quelle	Wald			Landwirtschaftliche Nutzfläche	
	pH < 4,5	pH 4,5 - 7,0	pH 7,0 - 8,2	pH 4,5 - 7,0	pH 7,0 - 8,2
	Raten natürlicher Bodenversauerung:				
atmogene Einträge	0,15 - 0,2				
HCO_3^-	0	0 - 4	2 - > 20	0 - 4	2 - > 20
Nitrat	0,07 - 0,14[1]				
organ. Anionen	0 - 0,7[2]				
Auflagehumus Biomasse	0 - 100 kmol/ha[3] 50-200 kmol/ha[3]				
Raten anthropogener Bodenversauerung:					
atmogene Einträge[5]	0,3 - 2,8			> 0,2 - 0,6	
Nitrat	0 - 4[4]			0 - 28	
organ. Anionen	0 - 0,7[2]				
Ernteabfuhr	0,15 - 1,3			0 - 20	

[1] bei N_2-Fixierern, wie z. B. Erlen bis 4 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1}, wobei bei Standorten mit hohem pH-Werten und hohen verfügbaren N-Gehalten vermutlich auch natürlicherweise eine höhere Nitratauswaschung stattfindet.

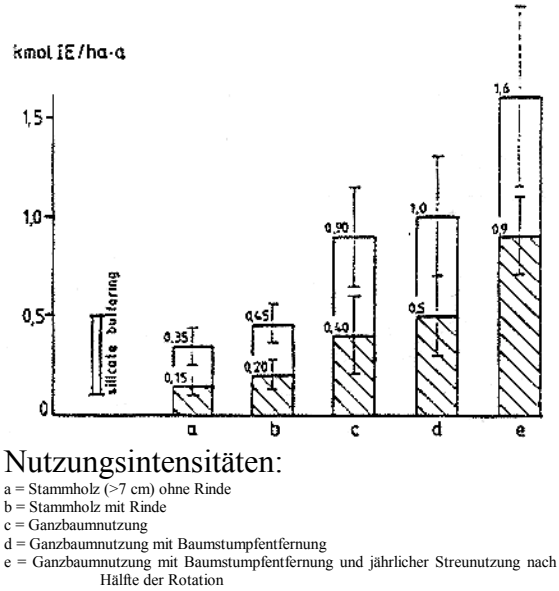
[2] im Oberboden 0 - > 2 kmol IÄ ha^{-1} a^{-1}

[3] gesamter Kationenüberschuß (kmol/ha) im Auflagehumus bei Zersetzungshemmung vor allem bei stark sauren Böden (pH < 4,5) bzw. in der Biomasse.

[4] meist zwischen ca. 0 - 1,5, wobei auf Standorten mit hohem pH-Wert und hohen verfügbaren N-Gehalten im allgemeinen höhere Nitratausträge als bei stark sauren Böden mit meist geringen verfügbaren N-Gehalten auftreten.

[5] da die Nitratauswachung bei dieser Berechnung schätzungsweise mit erfaßt wird, ergeben sich bei Mitberücksichtigung der Nitratauswaschung insgesamt zu hohe Werte für die Versauerung.

Die anthropogenen Versauerungsursachen sind in Waldbeständen gegenwärtig meist hauptsächlich auf die hohen H^+- und Stickstoff-Einträge zurückzuführen. In Fichtenbeständen liegt die durchschnittliche jährliche Nettoprotonenproduktion in Abhängigkeit von der Nutzungsintensität zwischen 0,15 und 1,0 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} bei Ganzbaumnutzung (Abb. 31).



Nutzungsintensitäten:
a = Stammholz (>7 cm) ohne Rinde
b = Stammholz mit Rinde
c = Ganzbaumnutzung
d = Ganzbaumnutzung mit Baumstumpfentfernung
e = Ganzbaumnutzung mit Baumstumpfentfernung und jährlicher Streunutzung nach Hälfte der Rotation

Abb. 31 Durchschnittliche jährliche Nettoprotonenproduktion (kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1}) bei verschiedenen Nutzungsintensitäten während einer Rotation von Fichtenbeständes der Ertragsklassen I und IV (KREUTZER, 1989b).

Bei Wiederaufforstungen wurden häufig bevorzugt Fichten angebaut. Die Fichte fördert in mehrfacher Hinsicht die Bodenversauerung. Die ganzjährige Benadelung und größere Kronenoberfläche führt im Vergleich zu Laubbäumen zu einem höheren atmogenen Säureeintrag in Folge der höheren Interzeptionsdeposition. Der Kationenexport pro Zeiteinheit ist bei der Fichte wegen der besseren Wuchsleistung gegenüber Laubbäumen erhöht und die schwerere Zersetzbarkeit der Fichtenstreu fördert die Auflagehumusakkumulation und somit die Bildung und Auswaschung von organischen Anionen (Podsolierung) (Tab. 13). Durch das flache Wurzelwachstum der Fichte wird die Auswaschung von Nährstoffen erleichtert. Bei Fichtenanbau nach Laubwald führt das flache Wurzelwachstum der Fichte meist zu einer verstärkten Nitrat-Auswaschung - da der von den (Laubwald-)Vorbeständen in tieferen Bodenhorizonten angereicherte Stickstoff nach dessen Mineralisation nicht genutzt werden kann (KREUTZER, 1989a; FEGER, 1993). Ein Vergleich zwischen der SNK in Biomasse und Auflagehumus eines Fichtenbestandes nach Buche und eines benachbarten Buchenbestandes des Wiener Waldes (Österreich) ist in Tab. 13 dargestellt.

Tab. 13: Säureneutralisationskapazität (SNK in kmol IÄ·ha^{-1}) von oberirdischer Biomasse, Auflagehorizont und Laub von benachbarten Fichten- und Buchenbeständen (GLATZEL, 1989).

	Picea Abies	Fagus sylvatica
SNK (Laub)	41,2	8,2
SNK (oberirdische Biomasse)	83	35
SNK (Auflagehorizonte)	70	18
SNK (oberirdische Biomasse und Auflagehorizont)	153	53

Die Verlagerung von SNK aus dem Mineralboden in die Biomasse und Auflagehorizont war bei Fichte im Vergleich zur Buche um 100 kmol IÄ·ha^{-1} höher.

Durch historische intensive Waldnutzung wurden in einigen Waldböden eine hohe Bodenversauerung verursacht, die die anthropogen-bedingten atmogenen Säureeinträge der letzten Jahrzehnte überschreiten. Ursache der Bodenversauerung sind Streunutzungen, Nutzung der Wälder als Viehweide, Weidbrennen, Brennholzgewinnung in Niederwäldern, Holzaschegewinnung und Kahlhiebswirtschaft. In niederschlagsreichen Waldgebieten (z. B. im Schwarzwald) haben Weidbrennen und übermäßige Holzernte zur Bodenverdichtung und zur Minderung der Evapotranspiration geführt, wodurch die Versumpfung und Stagnovergleyung begünstigt wurde. Durch die rücksichtslose Nutzung wurde der Bodenzustand durch Podsolierung und Nährstoffverarmung dramatisch verschlechtert und dadurch der bevorzugte Anbau der Pionierbaumarten Kiefer und Fichte zusätzlich gefördert (ZEITVOGEL & FEGER, 1990; ULRICH & MEYER, 1987; ZEZSCHWITZ et al., 1973; GLATZEL, 1989). Die Abnahme der SNK durch die unterschiedlichen Nutzungen sind in Abb. 32 dargestellt. Im Vergleich zu den früheren üblichen Waldnutzungspraktiken sind die SNK-Verluste bei der heutigen Waldnutzung mit Ausnahme bei Voll- und Ganzbaumnutzung vergleichsweise gering.

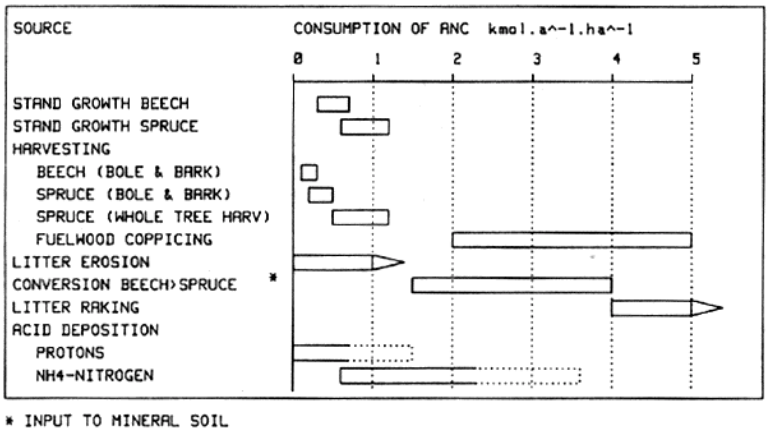


Abb. 32: Säureneutralisationskapazitätsverluste durch atmogene und nutzungsbedingte Bodenversauerung in Waldböden Österreichs. (Anmerkung.: Die SNK-Verluste durch Streunutzung und Umwandlung von Buchen- in Fichtenwäldern stellen Spitzenwerte dar, die nach Absinken der Produktivität der Waldböden abnehmen; GLATZEL, 1989).

Die historische anthropogen verursachte Bodenversauerung durch Kationenüberschußentnahme wurde für zwei Waldbestände des Südschwarzwaldes bei vorsichtiger Schätzung seit dem 14. Jahrhundert auf 480 kmol (Tab. 14) und 200 kmol (seit dem 17. Jahrhundert) IÄ·ha^{-1} geschätzt, was einer jährlichen Versauerungsrate von 0,8 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} entspricht und für weite Gebiete Mitteleuropas als typisch anzusehen sein dürfte. Bei zusätzlicher Berücksichtigung der Förderung der 'Basenauswaschung' durch Weidbrennen, Kahlschläge und flachwurzelnden Fichtenanbau, der Kationenüberschußakkumulation durch Waldweidenutzung und der Förderung der Podsolierung auf pufferarmen Böden durch nutzungsbedingte Eingriffe ist die nutzungsbedingte anthropogene Versauerung noch höher zu bemessen. Bei einer festgestellten Silikatverwitterungsrate von 0,2 - 0,6 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} ergibt sich eine Abnahme der austauschbaren Basen (bei ausschließlicher Pufferung durch diese) von 120 - 360 kmol IÄ·ha^{-1} in einem Zeitraum von ca. 600 Jahren. Gegenwärtig sind in der Braunerde 500 kmol IÄ·ha^{-1} Kationen austauschbar gebunden, wovon die 'basischen' Kationen mit 25 kmol IÄ ha^{-1} gegenwärtig lediglich 5 % ausmachen. Bei rund 2/3 nutzungsbedingter H^+-Belastung läßt sich daraus ein nutzungsbedingter Rückgang der Basensättigung von 15 - 50 % ableiten (FEGER, 1993).

Tab. 14: Protonenbilanz für eine Braunerde mit Waldnutzung 'Standort Villingen' in einem atmogen gering belasteten Gebiet des Südschwarzwaldes (FEGER, 1993).

	H^+ (kmol ha^{-1})	
H^+-Eintrag über den Niederschlag		
a) natürlich	59	(12,2 %)
b) anthropogen seit ca. 1900	27	(5,6 %)
Nutzungsbedingte H^+-Belastung		
Frühere Holznutzung 1400 - 1800 (Umtriebszeit 80 Jahre, Vollbaumnutzung)	300	(63,2 %)
Streunutzung (3 Umtriebszeiten, Entnahmeturnus 6 Jahre)	43	(9,0 %)
Waldweide	?	
Nutzung Vorbestand (1800-1900) Stammholz o.R.	18	(3,7 %)
Kationen-Akkumulation gegenwärtiger Bestand	30	(6,3 %)
H^+-Gesamtbelastung (ca. 600 Jahre)	477	(100 %)
= durchschnittliche jährliche H^+-Belastung	*0,8 kmol ha^{-1} a^{-1}*	
mögliche Silikatverwitterungsrate	*ca. 0,4 kmol ha^{-1} a^{-1}*	

Bei landwirtschaftlichen Flächen haben die atmogenen Säureeinträge wegen der geringen Pflanzenoberfläche landwirtschaftlicher Kulturpflanze vermutlich nur eine untergeordnete Bedeutung. Sehr hohe Versauerungsraten können dort durch die Abfuhr des Kationenüberschuß im Erntegut und durch N-Düngung verursacht sein. Der Kationenüberschuß verschiedener Pflanzenarten ist keine feste Größe, sondern vom Erntegut und der N-Ernährung abhängig. Zudem ist die Menge des Kationenüberschuß von der Erntemenge abhängig. Während Getreideanbau bei ausschließlicher Kornnutzung nur zu einer geringen Versauerung führt, wird die Versauerung bei gleichzeitiger Strohnutzung deutlich erhöht (Tab. 15). Nitrat-Ernährung führt zu einem größeren Kationenüberschuß im Erntegut als NH_4^+-Ernährung (BEESE, 1986).

Tab. 15: Kationenüberschuß (= Σ Ca, Mg, K, Na minus Σ Cl, SO_4, H_2PO_4) im Erntegut landwirtschaftlicher Kulturpflanzen (BECKER, 1984).

Fruchtart	Pflanzen-teil	Ertrag dt TrS/ha	Kationenüberschuß	
			mmol IÄ/100g TrS	kmol IÄ/ha
W.-Gerste	Korn	50	-1	-0,05
	Stroh	50	45	2,25
W.-Weizen	Korn	50	4	0,20
	Stroh	50	35	1,75
W.-Roggen	Korn	45	12	0,45
	Stroh	55	37	2,04
Hafer	Korn	45	4	0,18
	Stroh	50	49	2,63
Zuckerrüben	Rüben	100	30	3,00
	Blatt	70	215	15,05
Kartoffeln	Knollen	70	46	3,22
	Kraut	35	249	8,27
Wiese 1.Schnitt vor bis nach Blüte		30	77	2,31
Rotklee Beginn - Mitte Blüte		60	130	7,80
Mais Grünfutter	milchreif	90	39	3,51
	teigreif	110	51	5,61

Die Bodenversauerung durch N-Düngung ist von der Höhe der N-Düngung, der Düngerform und dem Anteil des aufgenommenen N-Düngers abhängig. NH_4^+-N-Düngung wirkt dabei in der Regel versauernd, während NO_3^--N-Düngung alkalisierend wirkt. Die Höhe der Versauerung bzw. Alkalinisierung hängt davon ab, welcher Anteil als NH_4-N und NO_3-N von der Pflanze aufgenommen und ausgewaschen wird. Die Gesetzmäßigkeiten entsprechen denen atmogener ionarer Stickstoffeinträge (Kap. 5.2.3). Bei einer Düngung von 200 kg NH_4-N als $(NH_4)_2SO_4$ werden bei vollständiger Nitrifikation und Auswaschung des gebildeten Nitrats 28 kmol $H^+ \cdot ha^{-1}$ Säure produziert. Bei einer N-Aufnahme von 140 kg N und Auswaschung der restlichen 60 kg NO_3^--N entstehen immer noch 18 kmol $H^+ \cdot ha^{-1}$, die direkt auf die NH_4^+-N-Düngung zurückzuführen sind. Bei einer Stickstoffversorgung der Pflanzen durch N_2-Fixierung oder Harnstoff-Düngung liegt erst dann eine Nettoprotonenbildung vor, wenn dieser Stickstoff als Nitrat ausgewaschen wird. Bei N_2-fixierenden Pflanzen steigt allerdings die NO_3^--Auswaschungsgefährdung, da die Mineralisation des gebundenen N häufig zu Zeiten mit geringer N-Aufnahme stattfindet.

Trotz hoher möglicher Versauerung durch physiologisch saure Düngung und Ernteentzug sind stark saure Böden auf landwirtschaftlich genutzten Flächen aufgrund der Basen- und Kalkzufuhr durch Düngungsmaßnahmen selten (KUSSMAUL, 1969; BRÜCKNER et al., 1987; HOFFMANN, 1983; DANIELS et al., 1983). Bei über 4000 untersuchten Bodenproben von Ackerflächen Baden-Württembergs wiesen lediglich 1,8 % der Bodenproben pH-Werte unter 5,0 auf, wobei pH-Werte unter 4,2 nur dreimal festgestellt wurden (HOFFMANN, 1983). Die Bodenversauerung auf landwirtschaftlichen Flächen könnte allerdings an Bedeutung zunehmen, wenn die Extensivierung und Stillegung landwirtschaftlicher Flächen zu einem Rückgang der Kalkdüngung führt (KOHL & PREUSSE, 1988) und aus Naturschutzgründen eine langfristige Abfuhr der Mahd ohne Düngungszufuhr erfolgt.

8. PUFFERUNG DER PROTONENEINTRÄGE

8.1 DER VORGANG DER PUFFERUNG

Die meisten der in den Boden eingetragenen und/oder dort gebildeten H^+-Ionen (Protonen) werden durch verschiedene chemische Reaktionen in eine undissoziierte Form überführt, das heißt sie werden abgepuffert. Die Puffersubstanzen von Böden sind Carbonate, Silikate (primäre Silikate und Tonminerale) und Fe-, Al- und Mn-Oxide. Der pH-Bereich, bei dem eine Pufferung erfolgt, ist von der Säurestärke (bzw. Basenstärke) der Puffersubstanzen abhängig. Stärkere Basen puffern H^+-Ionen bereits bei relativ hohen pH-Werten, während schwächere Basen erst bei niedrigen pH-Werten in der Bodenlösung puffernd wirken. Die Pufferreaktionen laufen daher in Abhängigkeit von der Basenstärke der jeweiligen Puffersubstanz in bestimmten pH-Bereichen bevorzugt ab, so daß die Pufferbereiche nach pH-Bereichen und den mit den Pufferreaktionen verbundenen ökologischen Auswirkungen eingeteilt werden können (Tab. 17). Für die Puffersysteme von Böden läßt sich folgende Reihenfolge der Pufferung bei abnehmendem pH-Wert der Bodenlösung (d. h. zunehmender Säurestärke) aufstellen (Carbonate ∅ (Silikate) ∅ Mn-Oxide ∅ Al-Hydroxide ∅ Fe-Oxide). Pufferreaktionen, die keinem pH-Bereich eindeutig zugeordnet werden können und damit über einen weiten pH-Bereich stattfinden sind die Silikatverwitterung, die Reduktion von Fe- und Mn-Oxiden in (wechsel-)nassen Böden sowie die Pufferung durch variable (pH-abhängige) Ladungen der Tonminerale und Huminstoffe (VAN BREEMEN, 1987; SCHWERTMANN et

al., 1987). Pufferreaktionen stellen chemische Gleichgewichtsreaktionen dar und sind somit meist reversibel. Werden allerdings die Reaktionsprodukte durch Auswaschung oder Kationenüberschußentnahme aus dem Gleichgewicht entfernt, ist die jeweilige Pufferreaktion irreversibel[16].

[16] falls keine Stoffzufuhr aus höher gelegenen Landschaftsteilen oder anthropogen erfolgt.

8.2 PUFFERREAKTIONEN IN BÖDEN

In Tab. 16 sind die wichtigsten Pufferreaktionen im Boden - geordnet nach der Art der Puffersubstanz bzw. des Protonenakzeptors - aufgelistet.

Tab. 16: Puffersubstanzen, Beispiele von Pufferreaktionen und Haupt-pH-Bereiche der Pufferung sowie bodenchemische Veränderungen von Böden (SCHWERTMANN et al., 1987).

Puffersubstanzen	**Beispielreaktionen**			**Haupt-pH-Bereich der Pufferung**	**Bodenchemische Veränderungen**
Erdalkali-Carbonat					
Carbonat	$CaCO_3 + H^+$	$\rightarrow$	$HCO_3^- + Ca^{2+}$	8 - 6,5	Verlust von $CaCO_3$ als $Ca(HCO_§)_2$
Hydrogencarbonat	$HCO_3^- + H^+$	$\rightarrow$	$CO_2 + H_2O$	7 - 4,5	
Austauscher mit v ariabler Ladung					
Tonminerale (TM)	$TM-OH]-M+H^+$	$\rightarrow$	$TM-OH]-H^+ + M^{+1}$	8 - < 5	Verlust austauschbarer Kationen
	$TM-OH+H^+$	$\rightarrow$	$TM-OH_2^+$	6 - < 3	Protonierung variabler Ladung
Huminstoffe (R)	$R-(COO)-M+H^+$	$\rightarrow$	$R-(COO)-H^+ + M^+$	6 - < 3	
	$R-NH_2+H^+$	$\rightarrow$	$R-NH_3^+$	> 7 - 4	
Silikate					
primäre Silikate	$-(SiO)M+H^+$	$\rightarrow$	$-(SiOH)+M^+$	< 7	Freisetzung von Kationen
Tonminerale					
ohne permanente Ladung	$-(SiO)_3Al+3H^+$	$\rightarrow$	$-(SiOH)_3+Al^{3+}$		Tonzerstörung, $Al_{aust.}\uparrow$, Al in der
mit permananter Ladung:					Bodenlösung $\uparrow$, Zwischenschicht-
oktaedrisch	$Mg(O,OH^-)]-M+3H^+$	$\rightarrow$	$Mg^{2+}+M^++2H_2O$	< 4,5	Al $\uparrow$, KAK $\uparrow$, $Kationen_{aust.}\downarrow$,
tetraedrisch	$AlO_2^-]-M+4H^+$	$\rightarrow$	$Al^{3+}+M^++2H_2O$		Freisetzen von Gitter-Kationen
Oxide/Hydroxide					
Al-Hydroxide					
Zwischenschicht-Al	$Al(OH)_3+3H^+$	$\rightarrow$	$Al^{3+}+3H_2O$	4,8 - 3	Al in der Bodenlösung
					Alaust., KAK $\uparrow$
Al-OH-Sulfate	$AlOHSO_4+H^+$	$\rightarrow$	$Al^{3+}+SO_4^{2-}+H_2O$	4,5 - 3	
Fe-Oxide/Hydroxide					
keine Reduktion	$FeOOH+3H^+$	$\rightarrow$	$Fe^{3+}+2H_2O$	< 3	Austauschbares Fe, Mn
mit Reduktion	$4FeOOH+CH_2O+8H^+$	$\rightarrow$	$4Fe^{2+}+CO_2+7H_2O$	< 7	
Mn-Oxide/Hydroxide					Fe, Mn in der Bodenlösung
mit Reduktion	$2MnO_2+4H^++CH_2O$	$\rightarrow$	$2Mn^{2+}+CO_2+3H_2O$	< 8	

ULRICH et al. (1981) sowie MEIWES et al. (1984) ordneten die Protonen-Pufferreaktionen nach pH-Bereichen, bei denen die Pufferreaktionen bevorzugt ablaufen (Tab.17). Die von diesen Autoren gewählte Nomenklatur berücksichtigt sowohl die Natur der Pufferreaktionen als auch deren ökologisch relevanten Folgen.

Tab.17: Puffersysteme und ihre pH-Bereiche in Böden (ULRICH, 1987).

Puffersubstanz (Ausgangssubstanz)	**pH (H_2O)-Bereich**	**Reaktionsprodukt geringerer SNK** (bodenchemische Veränderung)
Carbonat-Pufferbereich: $CaCO_3$	8,6 - 6,2	$Ca(HCO_3)_2$ in Lösung (Ca- und Basenauswaschung)
Silikat-Pufferbereich: primäre Silikate	ganze pH-Skala (vorherrschende Pufferreaktion in carbonatfreien Böden pH > 5)	Tonminerale (Vergrößerung der KAK)
Austauscher-Pufferbereich: Tonminerale	5 - 4,5	nicht austauschbare n [$Al(OH)_x^{(3-x)+}$] (Blockierung permanenter Ladung, Reduktion der Kationenaustauschkapazität
Mn-Oxide	5 - 4,2	austauschbares Mn^{2+} (Reduktion der Basensättigung)
Tonminerale n[$Al(OH)_x^{(3-x)+}$]	5 - 4,5	austauschbares Al^{3+} (Reduktion der Basensättigung)
	5 - 4,2	Al-Hydroxosulfate (Akkumulation von Säure bei Belastung mit H_2SO_4)
Al-Pufferbereich: Zwischenschichtaluminium Aluminiumhydroxosulfate	< 4,2	Al^{3+} in Lösung (Al-Auswaschung, Reduktion der permanenten Ladung)
Al/Fe-Pufferbereich: wie Al-Pufferbereich, ferner: "Boden-$Fe(OH)_3$"	< 3,8	organische Fe-Komplexe (Fe-Verlagerung, Bleichung)
Eisen-Pufferbereich: Ferrihydrit	< 3,2	Fe^{3+}, Fe-Verlagerung, Bleichung, Tonzerstörung

In kalkhaltigen Böden ist die Kohlensäure die wichtigste Säurequelle, die im **Carbonatpufferbereich** durch Carbonatauflösung gepuffert wird (Tab. 17).

In kalkfreien Böden (pH > 5) werden die Protonen durch die Silikatverwitterung und Protonierung von variablen Ladungen an Tonmineralen und Huminstoffen gepuffert **(Silikatpufferbereich)**. Die Silikatverwitterung ist eine sehr langsam und über einen sehr weiten pH-Bereich ablaufende Pufferreaktion, die mit abnehmendem pH-Wert der Bodenlösung zunimmt. In Folge der Pufferreaktion werden Kieselsäure und Strukturkationen der Silikate (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) in die Bodenlösung freigesetzt. Aus den Abbauprodukten der Silikate werden Tonminerale (Verlehmung), Al- (bei pH ca. > 4,2 - 5) Mn- (pH > 5) und und Fe-(Hydr-)Oxide (Verbraunung) neugebildet. Es entstehen somit aus den wenig reaktiven Silikaten reaktivere Puffersubstanzen. Zudem steigt die Kationenaustauschkapazität des Bodens an. Mit zunehmender H^+-Ionenkonzentration der Bodenlösung wird ab ca. pH < 5 zunehmend Al-(Hydr-)oxidgruppen der Silikate (incl. Tonminerale) und Al-Hydroxide protoniert, wodurch im **Austauscherpufferbereich** (pH 5 - 4,2) positiv geladene polymere Al-Hydroxokationen (OH/Al -Verhältnis < 3, z. B. $AlOH^{2+}$) gebildet werden, die durch Einlagerung in Zwischenschichten von Tonmineralen (Chloritbildung) die Kationenaustauschkapazität von Böden absenken. Vor allem bei höheren Sulfatkonzentrationen der Bodenlösung bilden sich Aluminiumhydroxosulfate.(ULRICH, 1985; 1987a). Die Dissoziation der Al-Hydroxide nimmt mit abnehmenden pH-Wert zu und kann durch folgende Reaktionsgleichungen dargestellt werden (BINKLEY et al., 1989).

(Gl. 28)

$$
\begin{aligned}
Al^{3+} + 6\,H_2O \quad & \varnothing\ [Al(H_2O)_6]^{3+} && (pH < 4{,}5)\\
& \times\ [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+ && (pH\ 4{,}5\text{-}5{,}0)\\
& \times\ [Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H^+ && (pH\ 5{,}0\text{-}6{,}5)\\
& \times\ [Al(H_2O)_3(OH)_3] + H^+ && (pH\ 6{,}5\text{-}8{,}0)\\
& \times\ [Al(H_2O)_2(OH)_4]^{-} + H^+ && (pH > 8{,}0)
\end{aligned}
$$

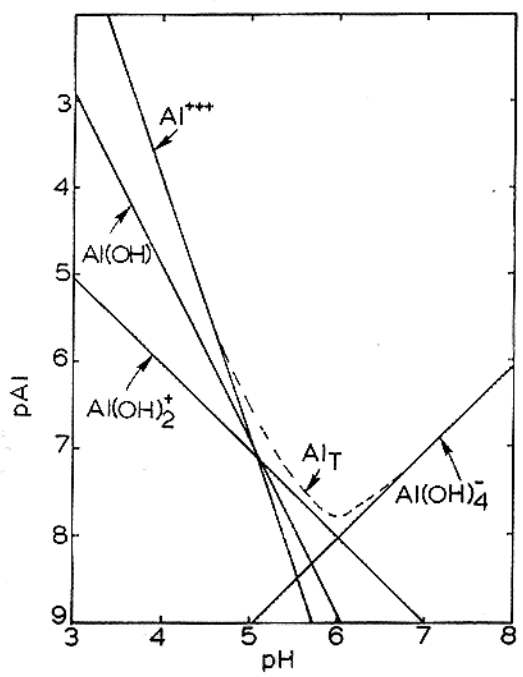


Abb. 33: Aluminiumkonzentration und Al-Species als Funktion des pH-Wertes (BINKLEY et al., 1989)

Eine weitere Pufferreaktion ist die Lösung der Mn-(Hydr-)Oxide durch Protonierung von OH-Gruppen. Da die freigesetzten Mn^{2+} und Al^{3+}-Ionen an Tonmineralen und Huminstoffen gebundene Na^{+}-, K^{+}-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}-Ionen austauschen, wird die Basensättigung verringert.

Im **Aluminiumpufferbereich** (pH < 4,2) steigt die Löslichkeit der Al-Hydroxide und Al-Hydroxokationen sowie der Aluminiumhydroxosulfate so stark an, daß Al^{3+} und das an den Al-Hydroxokationen gebunden SO_4^{2-} in starkem Maße ausgewaschen wird. Die Protonierung und Lösung der Al-Hydroxokationen in den Zwischenschichten der Tonminerale kann dann wiederum zu einem Anstieg der Kationenaustauschkapazität führen.

Unterhalb pH 3,8 werden zunehmend Fe-Oxide in die Pufferreaktionen mit einbezogen **(Aluminium-Eisen/Eisen-Pufferbereich)**, so daß die Austauscherbelegung zunehmend von Fe und H^{+} dominiert wird und die Basensättigung wegen der Auswaschung von kleinen hoch geladenen Al^{3+}-Ionen und der hohen H^{+}-Belegung wieder ansteigen kann. Bei sehr hoher H^{+}-Ionenkonzentration werden die Tonminerale unter Zerstörung der Tonmineralstruktur stark angegriffen (Tonzerstörung).

In Abhängigkeit der vorherrschenden Pufferreaktionen sinkt daher die Basensättigung mit zu-

nehmender Versauerung und Al^{3+} wird das dominierende Kation an den Austauschern. Bei einer Basensättigung von etwa 5 % ist keine weitere Basenabnahme mehr feststellbar. Die Basensättigung scheint sogar leicht anzusteigen (PRENZEL & SCHULTE-BISPING, 1991). Quellen, die diesen 'Eisernen Pool' an 'basischen' Kationen entgegen dem bodenchemischen Gleichgewicht aufrechterhalten, sind die Silikatverwitterung und Einträge aus Immissionen (HILDEBRAND, 1987). Ist dieser bodenchemische Zustand erreicht, kommt es zu einer Umverlagerung der Kationsäureanteile an den Austauschern. Der Al^{3+}-Anteil der Austauscherbelegung nimmt unterhalb pH 4,0 zugunsten von Fe^{3+} und H^{+} ab (PRENZEL & BISPING, 1991). Bei fortschreitender Versauerung ist bei hoher Protonenbelegung eine Zunahme der Basensättigung feststellbar. Beispiele für solche extrem versauerten Böden finden sich in den Kammlagen des Hils. Die Böden haben dort eine Kationenbelegung, die sich bis zu 72% aus Fe und H^{+} zusammensetzt. Die Al^{3+}-Sättigung beträgt nur noch 8%, Mn^{2+} ist vollständig von den Austauschern verdrängt. Die Ca- und Mg-Sättigung steigt auf fast 20 % an (RABEN, 1988).

Die KAK_{eff} geht bei abnehmenden pH-Wert zurück, da pH-abhängige Ladungsstellen protoniert werden und durch Zwischenschicht-Al die permanente Ladung von Tonmineralen blockiert wird. Bei sehr niedrigen pH-Wert ist in humusarmen Horizonten unterhalb von pH 4,0 eine Tendenz zum Wiederanstieg der KAK_{eff} mit abnehmenden pH-Wert zu erkennen (PRENZEL & BISPING, 1991), die wahrscheinlich auf die Lösung der Al-Hydroxy-Zwischenschichten zurückzuführen ist (siehe Kap.10.1).

In stark sauren Böden findet man häufig einen typischen Tiefengradienten der Versauerung. Dabei werden die verschiedenen Pufferbereiche vom Ober- bis zum Unterboden durchlaufen (Abb. 34). Die untere Grenze der Austauscherpufferzone wird auch als Versauerungsfront bezeichnet. Unterhalb der Versauerungsfront steigt die Basensättigung auf nahe 100 % und die pH-Werte auf pH 5,3 - 6,9. Die Kohlensäure stellt in diesem pH-Bereich die Hauptsäurebelastung dar und damit steigt die Alkalinität des Sickerwassers an (ULRICH, 1989; ULRICH & MALESSA, 1989).

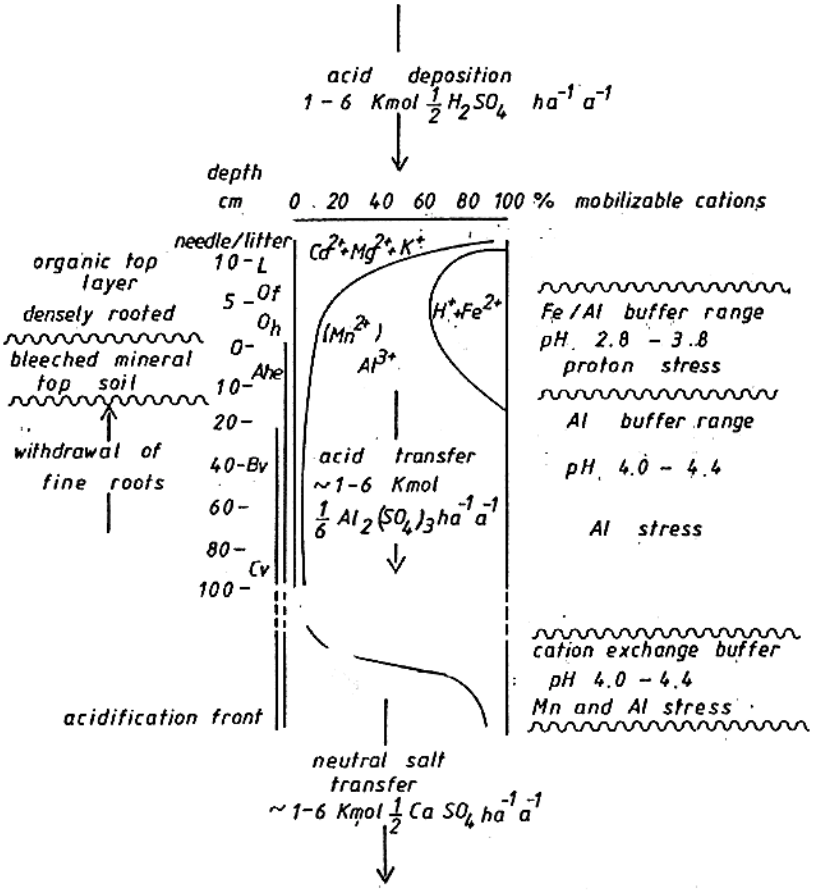


Abb. 34: Tiefengradienten der Bodenversauerung (ULRICH, 1989b)

Die Berechnung der Silikatpufferkapazität (Tab.18) beruht auf der Menge, der in den Silikaten gebundenen Alkali- und Erdalkalimetallen, während die Al-Pufferkapazität über den Al-Gehalt der Silikate ermittelt wird.

8.3 PUFFERKAPAZITÄT VON BÖDEN UND GESTEINEN

Die gesamte Pufferkapazität bzw. Säureneutralisationskapazität eines Bodens läßt sich über die Gesamtelementgehalte bestimmen. Die Silikatpufferkapazität beruht auf der Menge, der in den Silikaten gebundenen Alkali- und Erdalkalimetalle (Ca, Mg, K, Na) und ist somit von der Mineralzusammensetzung der Gesteine und der chemischen Zusammensetzung der Minerale abhängig, während die Al-Pufferkapazität über den Al-Gehalt der Silikate und Oxide ermittelt wird. Eine sehr hohe Gesamtpufferkapazität weisen kalkreiche Böden (bei allerdings auch hohen jährlichen Versauerungsraten durch hohe Kohlensäuredissoziation) und Böden

mit hohen Tongehalten und hohen Vorrat an leicht verwitterbaren Silikaten auf. Bei quarzreichen Böden (in der Regel sandigen Böden) ist die Gesamtpufferkapazität dagegen vergleichsweise gering (Tab. 18).

Tab. 18: Berechnete Pufferkapazität von Bodenbestandteilen in kmol IÄ·ha^{-1} bei einer Trockenraumdichte von 1,5 g/cm^3 in 0 - 50 cm Bodentiefe.

Puffersubstanz	gesamte Pufferkapazität kmol IÄ·ha^{-1}	schnell wirksame Puffersubstanzen	Pufferkapazität schnell wirksamer Puffersubstanzen (kmol IÄ·ha^{-1})
1% $CaCO_3$	1500	1% $CaCO_3$	1500
Silikatpufferkapazität (1% Silikat) Silikate mit leicht verwitterbaren Mineralen (Olivin, Augit, Hornblende, Biotit) Silikate mit schwerer verwitterbaren Mineralen (Muskovit, Feldspat[3]) Quarz	 750 - 1000 150 - 350 0	jährliche Silikatverwitterung (kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1})	 0,5 - 2 < 0,2 - 0,5
1 % Tonminerale[1] Kaolinit ≈ 0 < Smectit < Illit primärer Chlorit, Vermicullit	 0 - 500 450 - 1000	austauschbare Kationen bei 100 % Basensättigung (1 % Ton) Kaolinit < Chlorit < Illit aufweitbare Tonminerale (Vermicullit, Smectit)	 0 - 40 50 - 150
Mn-Oxide (0 - 1 g/kg)	0 - < 546[5]	Mn-Oxide (0 - 1 g/kg)	0 - < 546
Al-Pufferkapazität (1 % Silikat) Silikate mit leicht verwitterbaren Al-armen Mineralen (Olivin, Augit, Biotit) Silikate mit schwerer verwitterbaren Mineralen (Muskovit, Feldspat) außerdem Hornblende und die meisten Tonminerale	 0 - 500 750 - 1750	0,8 - 3 g/kg oxalatlösliches Al [4]	220 - 850

[1] Die Pufferkapazität von Tonmineralen ist vor allem von der Schichtladung und der Mg-Belegung der Oktaeder abhängig, so daß die für die Dreischichtmineralen angegebenen Pufferkapazitäten nur Orientierungswerte darstellen. Mit abnehmenden pH-Wert des Bodens nimmt die Pufferkapazität von Tonmineralen ab.

[3] Ca-Feldspat 500 - 600 kmol IÄ·ha^{-1}

[4] oxalatlösliches Al enthält die Al-Fraktionen aus organischen Komplexen, nichtkristallinen Oxiden und Allophanen, bei der Berechnung der Pufferkapazität wurde davon ausgegangen, daß Al als $Al(OH)_3$ vorliegt. Bei stark sauren Böden verringert sich die Pufferkapazität bei teilweiser Protonierung von $Al(OH)_3$ bei gleichen oxalatlöslichen Al-Gehalten.

[5] Mn-Oxide können Mn in 2-, 3- und 4-wertiger Form enthalten. Bei der Berechnung der Pufferkapazität wurde davon ausgegangen, daß die Mn-Oxide in der vierwertigen Form vorliegen.

8.4 SILIKATVERWITTERUNGSRATEN VON BÖDEN UNTERSCHIEDLICHER AUSGANGSGESTEINE

Eine Nachlieferung der M_B-Kationen Na^+, K^+, Ca^{2+} und Mg^{2+} kann unter H^+-Verbrauch über die Silikatverwitterung oder den atmogenen Eintrag erfolgen. Nährstoffverarmung und andere Auswirkungen der Bodenversauerung können auf Dauer nur verhindert werden, wenn die Freisetzung von Alkali- und Erdalkali-Kationen durch die Silikatverwitterung und/oder durch die Nachlieferung aus atmogenen Einträgen der Höhe der Säurebelastung entspricht (ULRICH, 1986b). Der Verwitterbarkeit der Minerale kommt deswegen bei der Beurteilung der Auswirkungen saurer Depositionen eine außerordentliche Bedeutung zu und wird infolge dessen zur Abschätzung von 'critical loads' verwendet (NILSSON & GRENNFELT, 1988).
Die verwitterbaren Silikatvorräte der Böden sind in unserem Klimabereich durch die glazialen und periglazialen Prozesse der Eiszeiten geprägt (letzte Eiszeit vor ca. 10000 Jahren). In den damaligen Glazialgebieten (Südwestdeutsches Alpenvorland, Schwarzwaldhochlagen) wurden ältere Böden abgetragen und chemisch unverwitterte, aber physikalisch zerkleinerte Gesteine (Geschiebemergel, Sander) abgelagert. Aus den Flußgebieten wurde Löß ausgeweht und in anderen Gebieten abgelagert. Im vorgelagerten weitgehend vegetationsfreien Periglazialgebiet vermengte sich oberflächlich aufgetauter Boden teilweise mit frischem Gesteinsmaterial und häufig mit eingewehtem Löß. Aufgrund dieser Vorgänge fand die nacheiszeitliche Bodenbildung in der Regel auf frisch abgelagerten unverwitterten Material (Löß, Geschiebemergel) oder auf Mischungen von unverwitternden Gesteinen mit älteren Bodenbildungen statt, so daß die Böden unseres Klimabereiches meist noch relativ hohe verwitterbare Silikatvorräte enthalten.

Eine genaue Bilanzierung der Silikatverwitterung ist problematisch. Die Ermittlung der Silikatverwitterungsraten kann entweder über eine Bilanzierung mit Hilfe sog. Verwitterungsbudgets (Vergleich der gegenwärtigen Vorräte an Silikaten oder Elementen in den A- und B-Horizonten mit denen des unverwitterten C-Horizontes) oder durch Input-Output-Bilanzen der Elemente erfolgen (FÖLSTER, 1985). Mit Verwitterungsbudgets ist jedoch nur eine Aussage über die durchschnittliche Rate der Verwitterung für den Zeitraum der Bodenentwicklung möglich (FÖLSTER, 1985). Mit Hilfe von Input/Output-Bilanzen von Wassereinzugsgebieten ermittelt man zwar aktuelle Verwitterungsraten, eine Input/Output-Bilanz ist dafür aber mit vielen Unsicherheiten behaftet, da sie die Bestimmung einer Reihe von Größen, die zum Teil nicht genau erfaßbar sind voraussetzt (Interzeptionsdeposition, Mächtigkeiten der Bodendecke im Wassereinzugsgebiet, Skelettgehalte). Zum anderen impliziert der Input/Output-Ansatz die Konstanz aller austauschbaren Kationenvorräte im Boden über den

Meßzeitraum. Diese Konstanz ist aber meistens nicht gegeben, da die Kationenfreisetzung unter dem Einfluß saurer Depositionen im wesentlichen auf Kationenaustausch beruht und durch veränderte Mineralisationsraten bzw. Festlegungsraten verfälscht wird. Verwitterungsraten, die nach der Input/Output-Bilanz bestimmt wurden, liegen meist zwischen 0,2 bis 2,0 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} und überschätzen eher die Silikatverwitterung (MATZNER, 1988). Aus den Verwitterungsbudgets von unterschiedlichen Böden ergeben sich Silikatverwitterungsraten von 0,1 bis 1,2 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} (MATZNER, 1988). Silikatverwitterungsraten dieser Größenordnung ermittelte STAHR (1979) auch für Böden des Südschwarzwalds. In einem Deckschichtenprofil des mittleren Buntsandstein im Nordschwarzwald betrug die Silikatverwitterung 0,33 - 0,34 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1} (SCHLÖSER, 1991). FEGER (1993) ermittelt für Böden auf Hangschutt des Mittleren und Oberen Buntsandsteins und auf 'Bärhalde'-Granit Verwitterungsraten 0,2 - 0,6 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1}. In Tab. 19 sind abschließend die Verwitterungsraten bzw. tolerierbaren Säureeinträge ('critical loads'; siehe Kap. 11.1) für verschiedene Ausgangsgesteine der Bodenbildung nach NILSSON (1988) aufgeführt.

Tab. 19: Jährliche Silikatpufferung von Waldböden (0-50 cm) in Abhängigkeit von Mineral- und Gesteinsbestand (verändert nach NILLSON J., 1988).

Gestein	charakteristische Minerale	jährliche Pufferung kmol IÄ·ha^{-1}··a^{-1}	Äquivalenter S-Eintrag kg ha^{-1}·a^{-1}
Granit Quarzit	Quarz K-Feldspat	< 0,2	< 3
Granit Gneis	Muskovit Plagioklas Biotit (< 5%)	0,2-0,5	3-8
Granodiorit Grauwacke Gabbro	Biotit Amphibole (< 5%)	0,5-1,0	8-16
Gabbro Basalt	Pyroxen Epidot Olivin (< 5%)	1,0-2,0	16-32
Kalkstein Mergel	Carbonat	>2,0	>32

Die Silikatverwitterungsraten sind bei Gesteinen (Böden), mit überwiegend leicht verwitterbaren Silikaten (z.B. Basalt, Gabbro) hoch (Tab. 18). Bei Gesteinen mit schwer verwitterbaren Mineralen (z.B. Granit, Quarzit) können dagegen nur geringe Säureeinträge durch die Si-

likatverwitterung abgepuffert werden, so daß bei diesen Böden bereits die natürlichen Einträge starker Säuren (s. Tab. 12, 0,2 - 0,33 kmol·ha^{-1}·a^{-1}) durch die Silikatverwitterung nicht vollständig abgepuffert werden und die H^+-Ionen teilweise durch die leicht reaktiven Puffersubstanzen des Austauscher- und Al-Pufferbereichs ('austauschbare Basen', Mn-Oxide und Al-Oxide) gepuffert werden. In Böden (bzw. Gesteinen) mit schwer verwitterbaren Silikatbestand sind zwar häufig Feldspäte mit einer vergleichsweise hohen Al-Gesamtpufferkapazität vorhanden (s. Tab. 18), der Mineralbestand wird jedoch hauptsächlich von Quarz dominiert. Es bilden sich daher meist sandige Böden, die auch im Austauscher- und Al-Pufferbereich nur eine geringe Gesamtpufferkapazität und geringe Vorräte an leicht reaktiven Puffersubstanzen aufweisen und daher insbesondere bei hohen anthropogenen Säureeinträgen sehr schnell bis in den Eisenpufferbereich versauern können.

9. AUSMAß UND URSACHEN DER BODENVERSAUERUNG IN BADEN-WÜRTTEMBERG

9.1 STANDORTE SAURER BÖDEN BADEN-WÜRTTEMBERGS

Großräumige Erhebungen boden- und nadelanalytischer Befunde wurden von der Forstlichen Forschungs- und Versuchsanstalt Baden-Württemberg in Fichten- und Tannenbeständen durchgeführt (EVERS & SCHÖPFER, 1988). Die Ergebnisse der bodenanalytischen Befunde in Fichtenbeständen (Probenahmetiefe 0 - 4 cm) sind in Abb. 36 dargestellt. Niedrige pH-Werte (KCl, H_2O) sind erwartungsgemäß mit geringen Ca-Gehalten der Böden korreliert. Die Bodenreaktion spiegelt die Petrographie der Standorte wieder. Sehr niedrige pH-Werte sind vor allem im Schwarzwald mit Baar-Schwarzwald, Odenwald und im Südwestdeutschen Alpenvorland zu finden.

Im Schwarzwald und Odenwald sind die niedrigsten pH-Werte im Buntsandsteingebiet zu finden. Es treten jedoch auch im Kristallin (Granit, Gneis) des mittleren und des Südschwarzwalds mit den östlich angrenzenden Gebieten verbreitet sehr saure Standorte auf. Im Südwestdeutschen Alpenvorland finden sich in allen Wuchsbezirken sehr saure Böden, auch im Jungmoränenbereich. Die niedrigsten pH-Werte sind jedoch im östlichen, niederschlagsreicheren Teil verbreitet. Sehr niedrige pH-Werte wurden zudem auf Feuersteinlehmen in der Ostalb gemessen (EVERS & SCHÖPFER, 1988; HILDEBRAND & SCHÖPFER, 1993). Wie aus Abb. 35 zu erkennen, weisen die pufferärmeren sandigeren Böden in der Regel erwartungsgemäß niedrigere pH-Werte als tonreichere Böden auf.

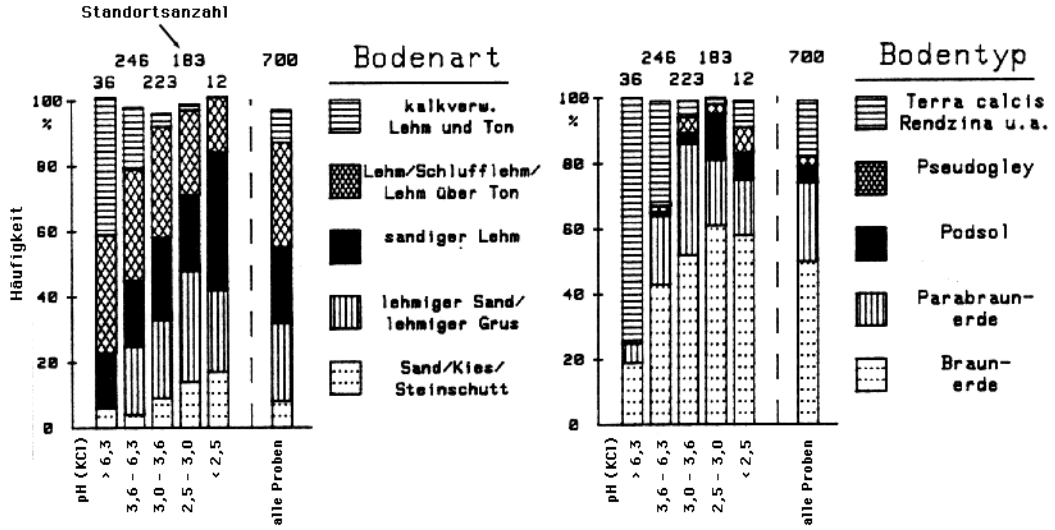


Abb. 35: pH (KCl)-Klassen der terrestrischen Waldschadensinventur Baden-Württembergs in Abhängigkeit von Bodenart und Bodentyp.

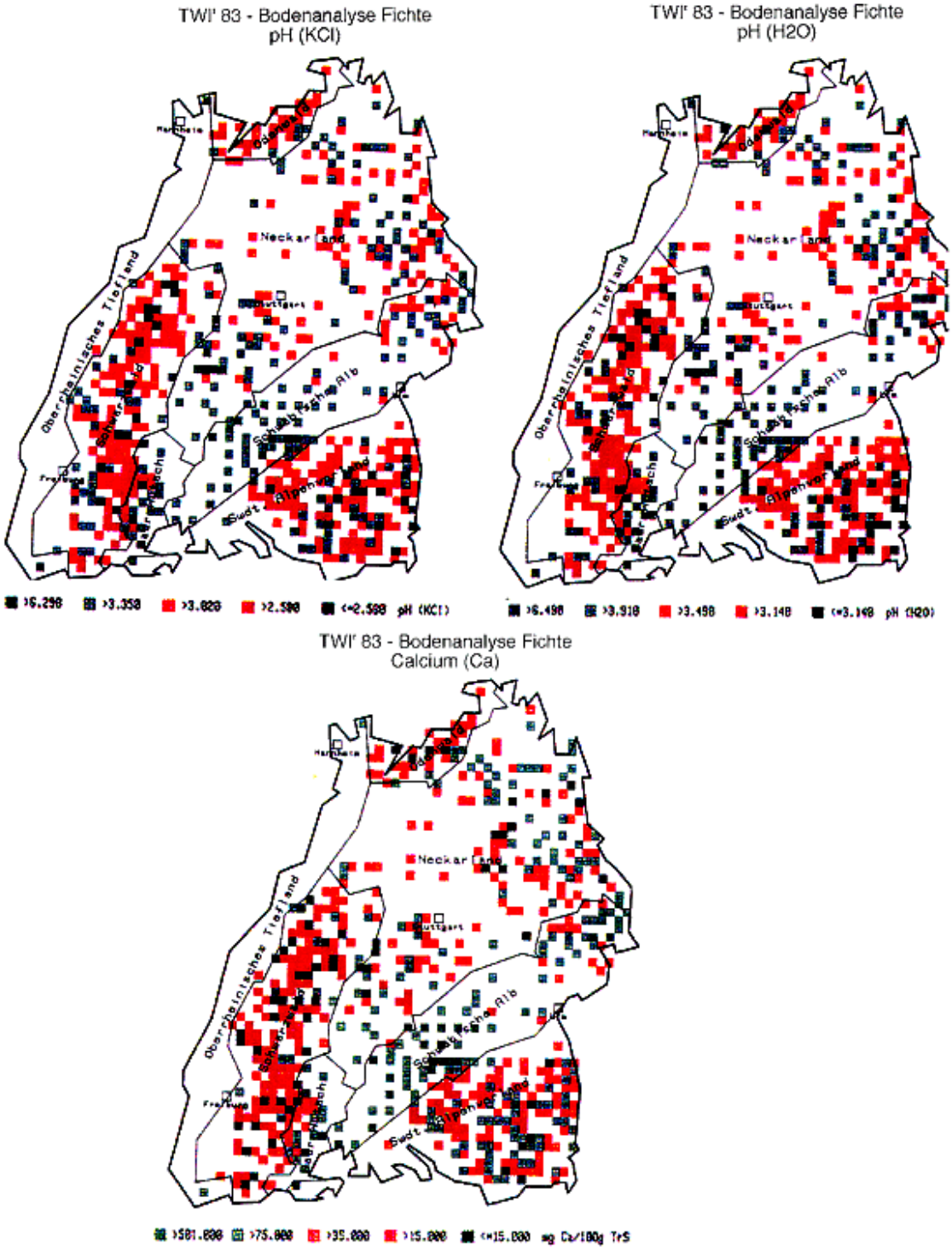


Abb. 36: Ergebnisse der terrestrischen Waldschadensinventur Baden-Württemberg des Jahres 1983: pH(H_2O), pH(KCl) und austauschbares Ca in 0 - 4 cm Tiefe (EVERS & SCHÖPFER, 1988).

9.1.1 SCHWARZWALD

Aufgrund der natürlichen Gegebenheiten sind im Schwarzwald (hohe Niederschläge, kühlfeuchtes Klima, basenarmes Ausgangsgestein) überwiegend saure Braunerden, Braunerden-Podsole und Podsole vorzufinden.
Die podsoligen Böden sind besonders im Buntsandsteingebiet weitverbreitet. Auf dem etwas basenreicheren Oberen Buntsandstein haben sich infolge der stärkeren Verlehmung vor allem podsolige Braunerden und Braunerden ausgebildet, während auf den extrem basenarmen Schuttdecken des Mittlerer Buntsandsteins Podsole weit verbreitet sind (EINSELE et al., 1990). Im mittleren und südlichen Schwarzwald treten je nach Basenreichtum der Schuttdecken aus kristallinem Gestein Mullbraunerden bis Sauerbraunerden auf (MIES, 1987). Im Bereich des basenarmen Bärhaldegranits sind Braunerden und Podsole vorherrschend. Das Auftreten der Podsole ist dort maßgeblich an geringere Lehm- und höhere Steingehalte gebunden (ZÖTTL et. al., 1977).
Die Oberböden des Nordschwarzwaldes befinden sich meistens im Al- teilweise auch im Al/Fe-Pufferbereich (Abb. 37). Es sind enge Zusammenhänge mit dem geologischen Ausgangssubstrat als entscheidenden Faktor für das Ausmaß der Versauerung zu erkennen (EINSELE et al., 1989) (Abb. 37).

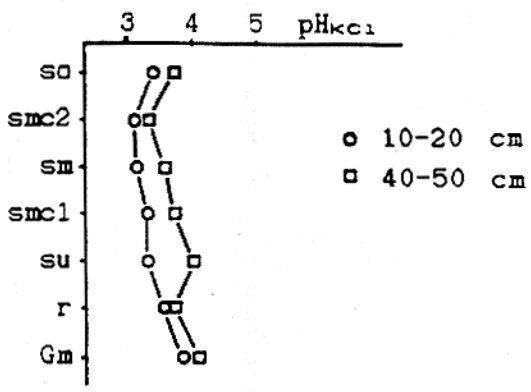


Abb. 37: Übersicht der Boden-pH-Werte im Nordschwarzwald in Abhängigkeit vom Ausgangsgestein (Abkürzungen an der Ordinate bezeichnen die jeweiligen geologischen Formationen; EINSELE et al., 1989).

Unterschiedliche Versauerung weisen die Böden im oberen Buntsandstein auf. In den Einzugsgebieten der Immelsklinge und Drehklinge (in der Nähe von Pforzheim) haben die Böden bei pH(H_2O) um 4,0 eine Basensättigung von 10 - 30% (EHMANN, 1989). Die von ALDINGER (1987) untersuchten Böden auf Praxiskalkungsflächen sind dagegen sehr viel stärker versauert. Sie liegen in Plateaulage des oberen Buntsandstein und haben mit < 5 % nur eine

sehr geringe Basensättigung, die sich bis in eine Bodentiefe von 40 cm fortsetzt. Die Austauscheroberflächen der Böden sind in 0 - 10 cm Bodentiefe mit 20 - 30 % von H^+-Ionen belegt. Sehr saure Böden sind im Südschwarzwald auf dem extrem basenarmen Bärhaldegranit zu finden. Die Basensättigung der Böden liegt dort bei einer H^+-Belegung von 15 - 25 % um 5 % (ZÖTTL et al., 1977, BRAHMER, 1990).

Im Schwarzwald hatten anthropogene Eingriffe einen deutlichen Einfluß auf die Bodenversauerung. Sie führten zu einem Rückgang der natürlich vorherrschenden Tannen- und Buchenbestände und zu einer Förderung der Fichtenbestockung. Für das Gebiet der Murg im Nordschwarzwald geben ZEITVOGEL & FEGER (1990) eine Übersicht über die Nutzungsgeschichte. Auf der Grundlage von Pollenanalysen wurde dort ein Vordringen von Fichten und Kiefern auf Kosten der Buche seit dem Mittelalter festgestellt. In dieser Zeit begannen Siedler das Gebiet durch Viehzucht und Waldgewerbe (Harzen, Köhlerei, Glasherstellung und Pottaschesiederei) zu nutzen. Da die wenigen Weiden auf den locker bestockten Hochflächen bald übernutzt waren, begann man das Vieh in die Wälder zu treiben und Wälder zur Vergrößerung der Weideflächen abzubrennen. Bis in die Mitte dieses Jahrhunderts spielte auch die Streunutzung eine große Rolle. Durch das 'Weidbrennen' wurden über 50 % des Gebietes waldfrei. Auf den beweideten Flächen konnten sich Fichten und Kiefern besser durchsetzen, da Buchen und Tannen stärker verbissen wurden. Zu einer Begünstigung der Fichte führte auch die Harznutzung, da die geharzten Fichten nicht eingeschlagen werden durften sowie die Köhlerei und die Pottaschegewinnung der Glashütten, da die Kohle aus Buchenholz eine bessere Qualität als die aus Nadelholz aufweist und das Buchenholz wegen seines höheren Kaliumgehalts besser als Nadelholz für die Pottaschegewinnung geeignet war, so daß die Buche für diese Nutzungen bevorzugt ausgeschlagen wurde. Zur Glasherstellung wurden damals gewaltige Holzmengen verbraucht. Der intensive Holzhandel mit England und Holland, die zum Ausbau ihrer Flotten und Häfen einen enormen Holzbedarf hatten, führte in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts zu einer schlagweisen Abholzung von Waldungen. Eine geregelte Forstwirtschaft setzte erst Anfang des 19. Jahrhunderts ein. Es wurden die Pionierbaumarten Fichte und Kiefer bevorzugt, da der Anbau von Laubhölzern und Tannen auf den großen Kahlflächen wenig erfolgreich war.

Unter den kühl-perhumiden Klimabedingungen des Schwarzwaldes und den pufferarmen Böden hatte die intensive Nutzung weitreichende Folgen. Die Umwandlungen des einstigen Tannen-Buchenwaldes in Fichtenforste und der starke nutzungsbedingte Nährstoffentzug begünstigten die Bodenversauerung und Ortssteinbildung. Die Verringerung der Evapotranspiration durch Abholzen und Auflichten und die Bodenverdichtung durch Viehtritt und Vernässung förderte den lateralen Abfluß, die Stagnovergleyung und Versumpfung der Schwarz-

waldhöhen. Der erhöhte laterale Abfluß im degradierten sauren Oberboden veränderte die chemische Zusammensetzung des Abflußwassers, worauf die Diatomeen-Untersuchungen von ARZET (1987) im Herrenwieser See hinweisen. Die zunehmende Gewässerversauerung fällt dort Mitte des 18. Jahrhunderts mit dem Vordringen von Fichte und Kiefer zusammen (ZEITVOGEL & FEGER, 1990; ULRICH & MEYER, 1987).

9.1.2 SÜDWESTDEUTSCHES ALPENVORLAND

In der Jung- und Altmoränenlandschaft und den fluvioglazialen Schotterfluren des Südwestdeutschen Alpenvorland sind vorrangig kalkreiche kiesig lehmige Lockergesteine bodenbildend. Am stärksten versauert sind die zumeist älteren Böden des nordöstlichen und nördlichen Teils des Südwestdeutschen Alpenvorlands sowie die südöstlich gelegenen Böden der Jungmoränenlandschaft. Versauerte Böden finden sich jedoch in allen Wuchsbezirken im Südwestdeutschen Alpenvorland (Abb. 36) (EVERS & SCHÖPFER, 1988).
Bei den am stärksten versauerten Böden sind aufgrund der höheren Niederschläge und/oder des höheren Alters vor allem Parabraunerden großer Entkalkungstiefe und sekundäre Pseudogleye zu finden, während in der Jungmoränenlandschaft vor allem Parabraunerden geringer Entkalkungstiefe vorkommen (Abb. 38). Die Humusform der Böden ist im allgemeinen unter Naturwald Moder, sie geht jedoch unter Fichtenreinbeständen in Rohhumus über. Die südöstlich gelegenen Jungmoränenböden sind außerdem im Vergleich zu den anderen Jungmoränenböden aufgrund eines etwas höheren Sandanteils pufferärmer (WERNER, 1964).

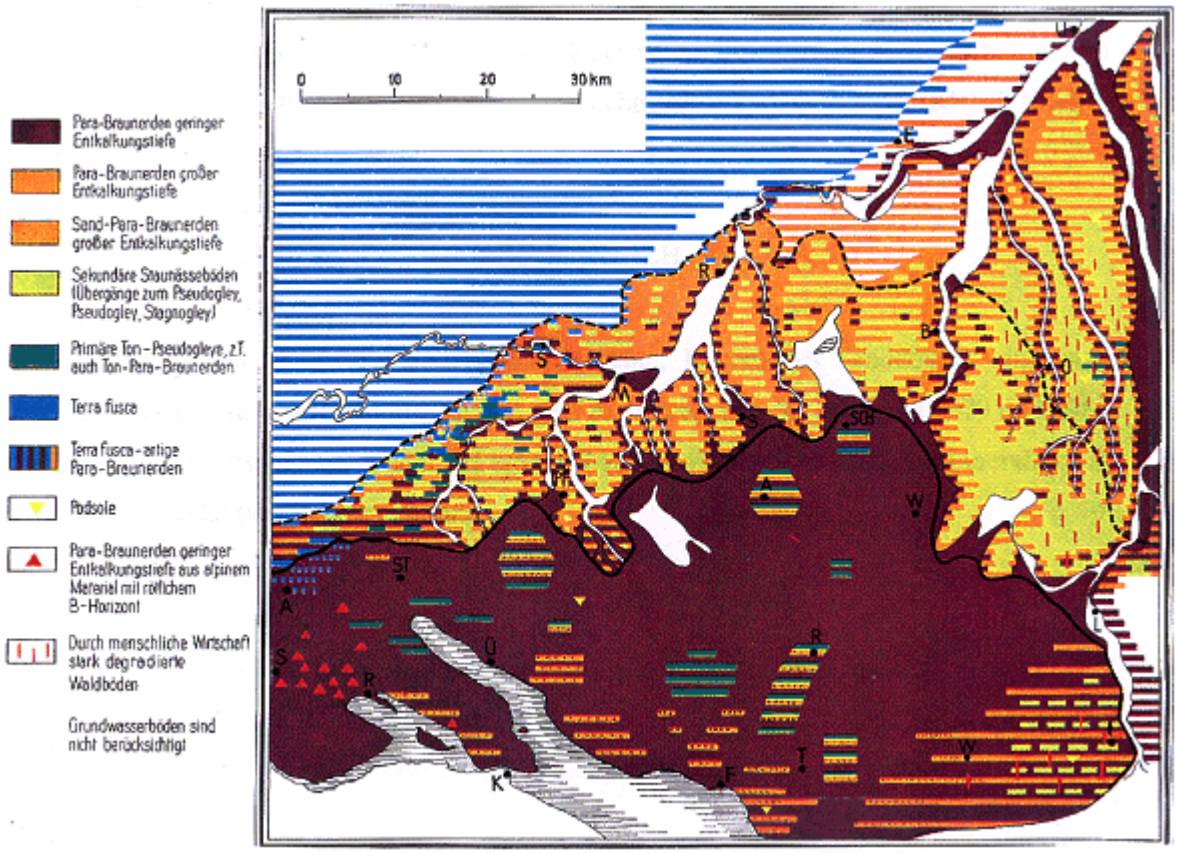


Abb. 38: Bodenübersichtskarte des Südwestdeutschen Alpenvorlandes (WERNER, 1964).

Aufgrund der hohen Wasserstauneigung und der flachen Durchwurzelung sind die Standorte gegen nicht standortgerechte Bewirtschaftung sehr empfindlich. Reine Fichtenbestockung, Kahlhiebe, Windwürfe, Waldfeldbau, Stockrodung, Streunutzung und dergleichen bewirken auf diesen Böden eine rasch einsetzende Oberbodenversauerung und -verdichtung. Boden-degradierende Waldbewirtschaftung führte daher zur Ausbildung von Zwergpodsolen, die im ganzen östlichen Gebiet zu finden sind (rote senkrechte Linien, Abb. 38) (WERNER 1964).

10. AUSWIRKUNGEN DER BODENVERSAUERUNG

10.1 AUSWIRKUNGEN DER BODENVERSAUERUNG AUF TONMINERALBILDUNG UND SILIKATVERWITTERUNG

Die Tonminerale entstammen in unserem Klimabereich sehr häufig aus der Glimmer- und Feldspatverwitterung. Aus den Glimmermineralen werden durch physikalische Zerkleinerung auf < 2 µm Illite gebildet (Abb. 39). Durch Kaliumfreisetzung und Abnahme der Schichtladung durch Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} werden die Illite und Glimmerminerale randlich aufgeweitet. In sauren Böden lagern sich bei zunehmender Al-Freisetzung positiv geladene Al-(Fe) Hydroxopolymere in die Zwischenschichten ein (pH-Bereich ca. 4,5 - 5) und es bilden sich sekundäre Chlorite bei denen der Schichtabstand unter Abnahme der KAK auf 14,2 nm fixiert wird.

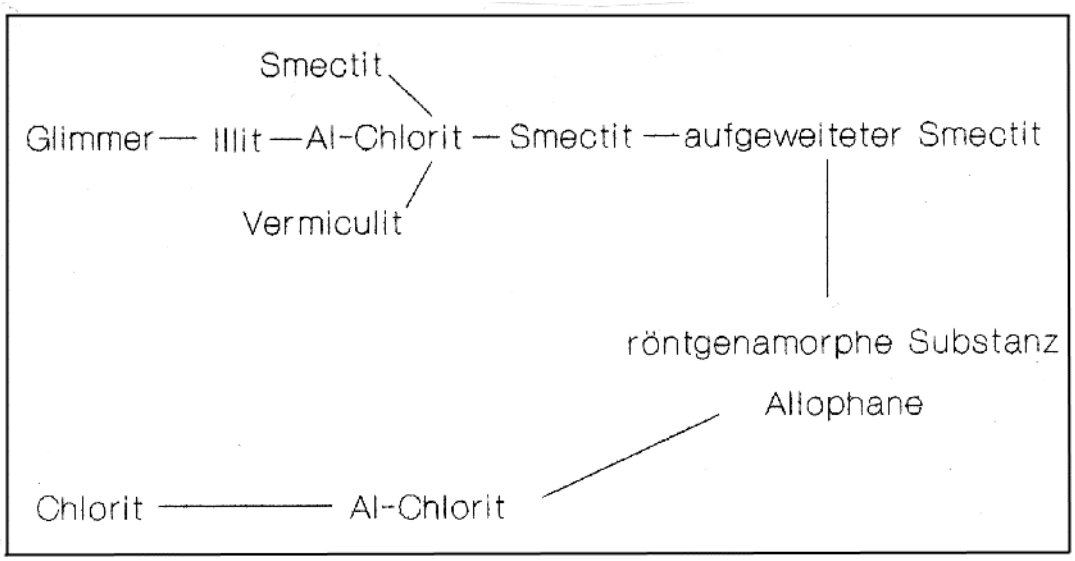


Abb. 39: Schema der Glimmer und Chloritumwandlung bei zunehmender Bodenversauerung (FRANK & GEBHARDT, 1989).

Mit weiter fortschreitender Versauerung (pH < 4,5) wird das Zwischenschicht-Al- (Fe) durch Protonierung und Chelatisierung gelöst und es entsteht Smectit (FRANK & GEBHARDT, 1989) bzw. Vermicullit (RAMPAZZO, 1991). Durch die Herauslösung des Zwischenschicht-Al- (Fe) wird der Schichtzusammenhalt des Tonminerals gelockert, wobei aufgeweitete Smectite entstehen. Mit der Dechloritisierung kann ein Anstieg von Kationenaustauschkapazität und Basensättigung verbunden sein (VÖLKEL & NILLER, 1993). Bei weiter ansteigenden H^+-Ionenkonzentrationen in der Bodenlösung wird die Oktaederschicht angegriffen und

die Tonmineralstruktur unter Anreicherung amorpher Siliciumoxide zerstört (TRIBUTH, 1990; VEERHOFF & BRÜMMER 1989). Untersuchungen stark versauerter Parabraunerden aus Löß, Sandlöß und Geschiebesand/lehm zeigten bei pH-Werten ($CaCl_2$) unter 3,6 eine Anreicherung von schlechtkristallinen bis amorphen Si-reichen Verbindungen die Mineraloberflächen und flächig größere Aggregatbereiche überziehen, wodurch die Zugänglichkeit der Austauscheroberflächen und als Folge davon die Kationenaustauschkapazität deutlich erniedrigt wurde. Die intensive Verkittung von Bodenaggregaten durch amorphe Si-Ausfällungen kann außerdem zu einer starken Abnahme der Porosität und zu einer Verdichtung sowie nach Austrocknung zu einer extremen Verhärtung der Böden führen (VEERHOFF & BRÜMMER, 1993).

Im Gegensatz zur Glimmerverwitterung zerfällt der Feldspat bei der Verwitterung in seine Einzelbestandteile, aus denen neue Tonminerale entstehen können. Welche Tonminerale sich neu bilden hängt im wesentlichen vom pH und der Zusammensetzung der Lösung sowie dem Löslichkeitsprodukt der einzelnen Minerale ab. Aus dem Löslichkeitsprodukten lassen sich diejenigen Konzentrationsbereiche ihrer Bestandteile (Si, Mg, K, H) in der Lösung errechnen, in denen bestimmte Minerale stabil sind. Solche Stabilitätsdiagramme lassen im neutralen bis schwach alkalischem Milieu und hoher Konzentration an Si und Mg Smectit, bei höherer K-Konzentration Illit und im sauren Bereich bei mäßiger Si-Konzentration Kaolinit und bei sehr geringer Si-Konzentration Gibbsit erwarten. Die Ergebnisse solcher Berechnungen stimmen mit den Beobachtungen in der Natur häufig überein (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1989).

Die Abhängigkeit der Mineralneubildungen aus der Gesteinsverwitterung von Feldspäten und Glimmern vom pH-Wert der Bodenlösung konnte z. B. ZAREI et al. (1993) bei Modellversuchen mit unverwitterten Bärhaldegranit durch die Methode der Säuretropfenextraktionen bei unterschiedlichen pH-Werten zeigen. Während bei den pH-Stufen: pH 6,5, pH 5 und in geringerem Umfang bei der pH-Stufe: pH 4 Fe-Oxide, Fe- und Al-Hydroxid-Bildung sowie Tonmineralneubildungen auf Glimmern und Feldspäten festgestellt wurden, sind bei der pH-Stufe: pH 3 Glimmer, Feldspäte und sogar Quarzkristalle sehr stark zerfressen und zersetzt, ohne daß Neubildungen beobachtet wurden. Aufgrund der mit abnehmenden pH-Wert zunehmenden Silikatverwitterung nahmen die Massenverluste des Granits mit abnehmenden pH-Wert deutlich zu.

Historische Vergleichsuntersuchungen von archivierten Bodenproben des selben Standorts der Jahre 1968 und 1988 (FRANK & GEBHARDT, 1989) sowie der mineralogische Vergleich von Proben des Stammfuß- und Zwischenstammfußbereichs von Altbuchen (RAMPAZZO & BLUM, 1990) deuten darauf hin, daß vor allem infolge der hohen säure-

wirksamen Immissionen in einzelnen Gebieten deutliche chemisch-mineralogische Veränderungen stattgefunden haben.

Im A_{he}-Horizont einer podsoligen Braunerde des Hochsollings fiel der pH-Wert ($CaCl_2$) in einem Zeitraum von 20 Jahren von pH 3,5 auf pH 2,6 fast um eine pH-Einheit ab. Über den Vergleich mit den archivierten Proben konnte gezeigt werden, daß dieser starke Säuredruck zu drastischen Abnahmen der Silikatgehalte im A_{he}-Horizont führte. Die Muskovit-Anteile der Schluff-Fraktionen sind dabei um 50 - 60% und die Alkalifeldspatgehalte um 21 - 26% zurückgegangen. Gleichzeitig nahmen die amorphen Si-Oxide stark zu. Die Tonzerstörung setzte bei pH-Werten unter 4 ein. Extreme Lösungs- und Zerfallsprozesse finden aber erst bei äußerst sauren Bodenreaktionen (pH < 3,0) statt (FRANK & GEBHARDT, 1989). Extreme Mineralveränderungen im Oberboden wurden auch bei mineralogischen Vergleichsuntersuchungen eines im Jahr 1950 mit Fichten aufgeforsteten braunen Plaggenesch und eines im Jahr 1860 mit Kiefern aufgeforsteten grauen Plaggeneschs im Vergleich zu landwirtschaftlich Flächen festgestellt. Die Abnahme der pH-Werte - im Vergleich zur landwirtschaftlich genutzten Fläche - im oberen Bereich der Eschauflage (0 - 3 cm) um 2 bzw. 2,3 pH-Einheiten und im Unterboden (tiefer 25 cm) um 1 bzw. 1,2 Einheiten auf pH 2,9, hat zu einer Abnahme der Muskovitgehalte um 35 - 60 % und der Alkalifeldspatgehalte um 35 - 60 % geführt (FRANK & GEBHARDT, 1991).

RAMPAZZO & BLUM (1990) beobachteten im Wienerwald (Österreich) auf einem stark schadstoffbelasteten Standort im Stammablaufbereich (pH_{KCl} 2,8 - 3,0) im Vergleich zum Zwischenstammbereich (pH_{KCl} 5,0 - 6,5) von Altbuchenbeständen eine deutlich gesteigerte Silikatverwitterung. Der im Zwischenstammbereich stabil auftretende sekundäre Chlorit wurde im Oberboden des Stammablaufbereiches gänzlich aufgelöst und in einen Vermiculit mit geringerer Schichtladung umgewandelt, der teilweise mit Illit eine unregelmäßige Wechsellagerung bildete. Gleichzeitig reicherten sich pedogene Oxide im Stammabflußbereich an (RAMPAZZO, 1991).

10.2 HUMUSVERÄNDERUNGEN UND VERÄNDERUNGEN DER BODEN-FAUNA UND -FLORA

10.2.1 HUMUSKÖRPER

Humusbildung und Humusform sind vom (Bestandes-)Klima, dem Nährstoff- und Wasserhaushalt des Bodens sowie vom Vegetationstyp (Streuproduktion, Zersetzbarkeit der Streu) abhängig. Eine Humusauflagenbildung ist auf eine Zersetzungshemmung und mangelnde Einarbeitung der organischen Substanz (Bioturbation) durch Bodenorganismen zurückzuführen. Die in Form der Humusauflagenbildung morphologisch sichtbare Bioturbationshemmung konnten BÜCKING & MÜLLER (1989) experimentell mit Hilfe der Einmischungsrate von Keramikplättchen zeigen (Abb. 40). Geringe Einmischung von auf den Mineralboden gelegten Keramikplättchen sind vor allem bei den Humusformen Rohhumus und Moder sowie bei tonigen (Pelosol, Terra fusca) bzw. sehr steinigen Böden vorzufinden.

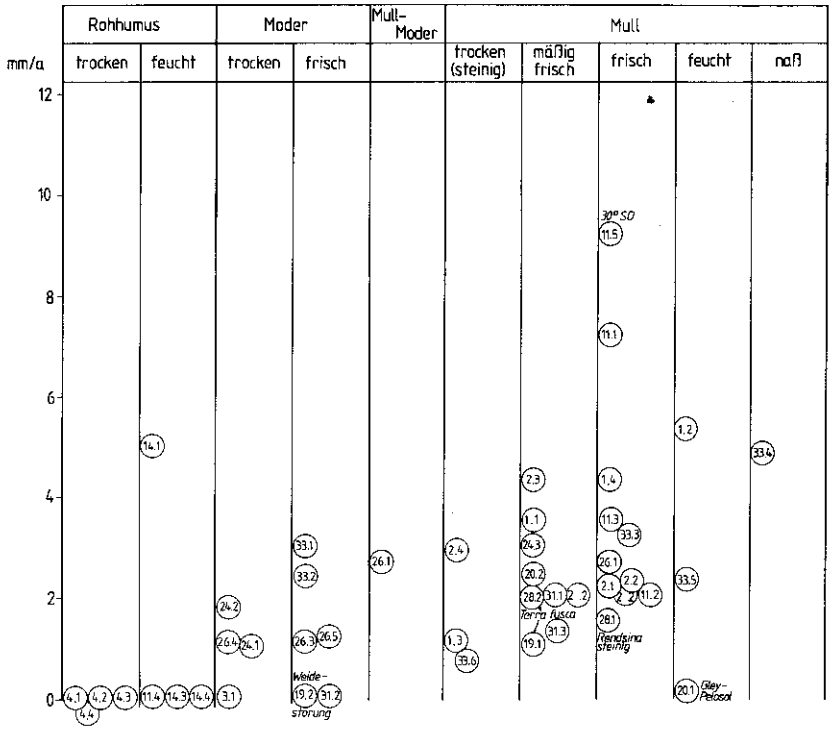


Abb. 40: Tiefenverlagerung von auf den Mineralboden gelegten Keramikplättchen (2 cm· 2 cm · 0,2 cm) im mm/a (Versuchsdauer 5 - 9 Jahre) in Abhängigkeit von Humusform und Feuchtigkeitsbedingungen in Bannwäldern Baden-Württembergs (BÜCKING & MÜLLER, 1989).

Saure Waldböden weisen häufig eine Anreicherung mäßig zersetzter Vegetationsrückstände als Auflagehumus und ungünstigere Humusformen mit hohem C/N-Verhältnis auf (Abb. 41). Die Auflagehumusanreicherung auf sauren Waldböden ist vor allem auf eine nährstoffärmere und schwerer zersetzbare Streu und Nährstoffarmut der Böden zurückzuführen mit der Folge einer geringeren biologischen Aktivität der Bodenorganismen.

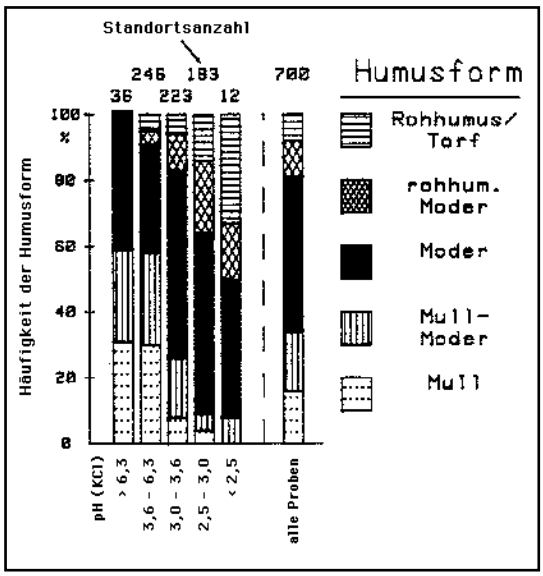


Abb. 41 Beziehung zwischen den pH-Klassen (KCl) des Oberbodens (0 - 4 cm) und der Humusform von im Rahmen der immissionsökologischen Waldzustandserhebung (IWE) des Jahres 1988 untersuchten Fichtenwaldböden Baden-Württenbergs (modifiziert, nach HILDEBRAND & SCHÖPFER, 1993).

Mit zunehmender Bodenversauerung ist daher bei verringerter biologischer Aktivität eine Veränderung der Artenzusammensetzung von Flora und Fauna sowie eine Verschlechterung der Humusfom mit Auflagehumusanreicherung zu erwarten. Da der N-Gehalt der Streu oft einen limitierenden Faktor für die Zersetzung darstellt, können sehr hohe mit den Depositionen in die Wälder eingetrage Stickstoffmengen zu einer Erhöhung der Streuproduktion und deren Zersetzbarkeit führen, wodurch negative Effekte des höheren Protoneneintrags evtl. kompensiert werden können (REHFUESS, 1988).

BEOBACHTETE VERÄNDERUNGEN VON HUMUSKÖRPERN

Zur Überprüfung ob sich die Humuskörper und/oder die Humuszusammensetzung durch Säureeinträge in den letzten Jahrzehnten verändert hat, wurden in Wiederholungsversuchen Ergebnisse neuerer Untersuchungen mit älteren Untersuchungsergebnissen verglichen. Bei der

Interpretation der Ergebnisse ist allerdings zu berücksichtigen, daß natürliche Versauerungsprozeße - z. B. die mit dem Bestandesalter zunehmenden Basenverarmung des Bodens, Veränderungen der Licht- und Temperaturverhältnisse durch Bewirtschaftungsmaßnahmen und Bestandesentwicklung - zu einer Veränderung der Humusform und/oder Zunahme der Auflagenmächtigkeit führen können. Nach einer Literaturauswertung von BELOTTI (1989) wird das Maximum der Humusauflagenmächtigkeit im Wald häufig bei einem Bestandesalter von 35 bis 50 Jahren erreicht wird, was mit der maximalen Zuwachsleistung von Fichtenbeständen übereinstimmt (Abb. 27, Kap. 5.3.3).

Eine N- und P-Anreicherung im Humus stellte ZEZSCHWITZ (1985) beim Vergleich von Waldhumusproben des rheinisch-westfälischen Berglandes aus den Jahren 1958 - 1970 mit denen aus dem Jahr 1982 fest. Da keine Veränderung der C-Gehalte festgestellt wurden führte die N- und P-Anreicherung im Humus zu einer Abnahme des C/N und C/P-Verhältnisses im Humus. Die N-Anreicherung waren in Luv-Lagen größer als in Plateau-, Rücken- und Lee-Lagen, was auf die dort höheren N-Immisssionseinträge zurückzuführen ist (vgl. Kap. 5.3.1.4). Die Abnahme des C/N-Verhältnisses war bei L- und F-Mull kaum ausgeprägt, während bei Moder und Rohhumus eine deutliche Abnahme des C/N-Verhältnisses festgestellt wurde (ZEZSCHWITZ, 1987). Auf eine Verengung des C/N-Verhältnisses deuten auch die Untersuchungen im Rahmen des Ökologischen Wirkungskataster (Baden-Württemberg), da bei über der Hälfte der Walddauerbeobachtungsflächen das C/N-Verhältnis enger war als aufgrund der Humusform zu erwarten war (LfU, 1993). Eine Abnahme des C/N-Verhältnisses und Zunahme der Auflagenmächtigkeit (im Zeitraum 1968 - 1986) wurde bei einer Catena des Ostsauerländer Oberland beobachtet (ZEZSCHWITZ, 1989; 1973). Bei einer Braunerde mit der Humusform mullartiger Moder dieser Profilsequenz war während dieses Zeitraumes eine beginnende Podsolierung mit Ausbildung eines A_{eh}-Horizontes und die Ausbildung eines feinhumusarmen Moder bei einer Zunahme der O_H-Lagenmächtigkeit festzustellen. Die Entwicklung ungünstigerer Humusformen mit einer Zunahme der Auflagenmächtigkeit wurde außerdem von BUCH (1983) in einem Hamburger Stadtwald im Zeitraum 1950 - 1980 festgestellt.

Bei Vergleichsuntersuchungen von Humusprofilen (Erstuntersuchung im Jahr 1960-71 im Vergleich zum Jahr 1984-85) von 43 Baumbeständen der alten Bundesländer (Bestandesalter > 50 Jahre) wurden dagegen keine eindeutigen Veränderungen von Humusform und Auflagenmächtigkeit festgestellt. Bei 7 Beständen wurde eine Zunahme und bei 4 Beständen eine Abnahme der Auflagenmächtigkeit bzw. Verschlechterung der Humusform beobachtet (BELOTTI, 1989).

Eine Zunahme der Gehalte an organischer Substanz während der letzten 25 Jahre stellten

RONSE et al. (1988) in Nordbelgien auf Wald- und Brachland (ca. 100 Proben) fest. Die Zunahme war bei allen untersuchten Bodentypen vorzufinden. Die Zunahme der organischen Substanz betrug im Vergleich zur Erstuntersuchung bei lehmigen Böden ca. 6 % und bei den anderen Böden weniger als 2 %. Eine Abnahme der Gehalte an organischer Substanz wurde lediglich in B_h-Horizonten von Podsolen festgestellt. Ähnliche Ergebnisse liegen aus Bayern beim Vergleich von Proben des Jahres 1970 mit denen von Wiederholungsbeprobungen der Jahre 1982 bzw. 1986 vor. Bei einer statistisch hochsignifikanten pH-Abnahme von 0,2 pH-Einheiten in den Auflagehorizonten und 0,3 pH-Einheiten im mineralischen Oberboden wurde bei Waldböden eine signifikante Zunahme der C-Gehalte um 10,2 % in den organischen Auflagen und um 1,7 % in den mineralischen Oberböden festgestellt. Das C/N-Verhältnis veränderte sich nicht, da der N-Gehalt im gleichen Ausmaß wie der C-Gehalt zunahm (MARTIN et al., 1991).

Sehr genaue Untersuchungen über Humusveränderungen liegen aus dem Solling vor. Dort nahmen unter Buche (zwischen den Jahren 1966 und 1983) die C- und N-Mengen im Auflagehumus um 60 % und die P-Mengen um 40 % zu. Im Fichtenbestand verdoppelten sich die C- und N-Mengen im Auflagehumus. Im Mineralboden beider Standorte fand keine statistisch gesicherte Änderung der C-, N- und P-Vorräte statt (MATZNER, 1988). Im Solling wurde keine signifikante Veränderung der C/N-Verhältnisse festgestellt. MATZNER (1988) und MAYER & HEINRICHS (1980) führen die Zersetzungshemmung in der Humusauflage auf deren hohe Schwermetallgehalte (insbesondere von Pb und Cu) zurück. REHFUESS (1988) betrachtet dagegen das starke Anwachsen des Auflagehumus für einen typischen Alterstrend in den dicht gehaltenen Beständen des Sollings der dort durch vermehrte Streuproduktion (durch hohen N-Eintrag) verstärkt wird. Matzner (1988) schließt dies aus, da mit ausgehendem Stangenholzalter die natürliche Humusakkumulation in der Regel abgeschlossen ist.

Die durchgeführten Vergleichsuntersuchungen zwischen älteren und neueren Untersuchungen zur Humuskörperausbildung zeigen in der Regel eine Abnahme des C/N-Verhältnisses im Humuskörpers oder eine Zunahme der C- und N-Mengen an. Die weiträumige Zunahme der N-Mengen in Auflagehumus und Humuskörper kann daher als gesichert gelten. In wie weit die zunehmende Bodenversauerung zur einer weiträumigen Auflagehumusanreicherung und zu einer Veränderung der Humusformenausbildung geführt hat, ist aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen trotzdem nicht eindeutig abzuleiten. Dies liegt vor allem in der hohen räumliche und zeitlichen Variabilität der Humuskörperausbildung begründet, die zeitliche Vergleichsuntersuchungen erschweren. So ist z. B. in Waldböden eine Auflagenhumusanreicherung im Jugendstadium normal, falls keine Auflichtung durch partielle Holzentnahme erfolgt. Diese natürliche Auflagenhumusanreicherung im Jugendstadium der Bestandesentwick-

lung wurde in vielen Untersuchungen zu diesem Thema nicht berücksichtigt. Eine Ausnahme stellen die Untersuchungen von BELOTTI (1989) dar, bei dessen Untersuchungen an älteren Waldbeständen - bei denen allenfalls eine geringe Zunahme der Auflagenmächtigkeit durch die Bestandesentwicklung zu erwarten ist - kein genereller Trend einer zunehmenden Auflagenhumusanreicherung festgestellt wurde.

10.2.2 VERÄNDERUNGEN DER BODENFAUNA- UND FLORA

Wichtige Funktionen der Bodenorganismen sind die Zerkleinerung, Einmischung und Umwandlung der Streu sowie die Mineralisation und Immobilisierung von Nährstoffen. Makrofaunengruppen (2 - 20 mm Körpergröße) (Diptera, Enchytraeiden) und Regenwürmer sind vor allem für Umwandlung, Massenverlust und Bioturbation der Streu verantwortlich, während die Mikroflora wie die Meso- (0,2 - 2 mm Körpergröße) (z. B. Collembola, Acari) und Mikrofaunengruppen (0,002 - 0,2 mm Körpergröße) (z.B. Protozoa, Nematoda) als Antagonisten der Mikroflora vorrangig für die Mobilisierung und Immobilisierung von Nährstoffen bedeutsam sind (SCHÄFER, 1989). Abb. 42 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Bodentiere.

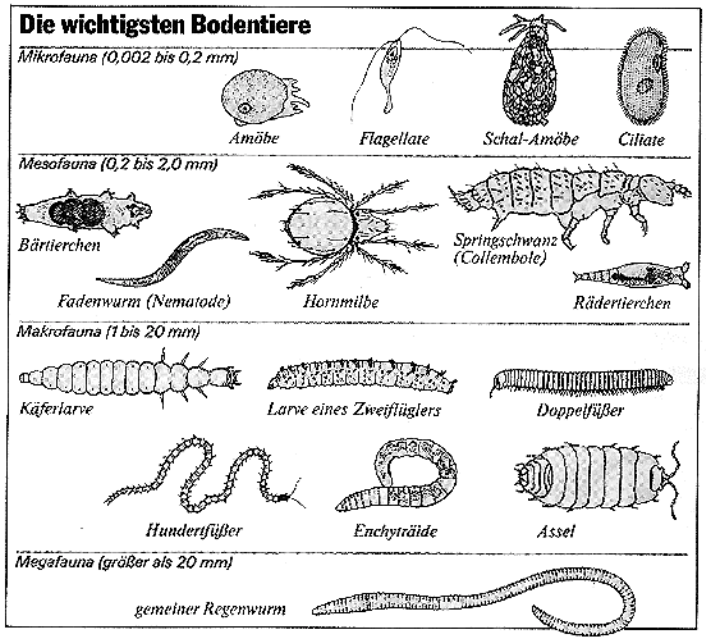


Abb. 42: Beispiele der wichtigsten Bodentiere (Ottow, 1985).

Die mikrobielle Aktivität und das Vorkommen bestimmter Bodenlebewesen ist von den Umweltbedingungen (im wesentlichen der Temperatur, der Feuchtigkeit, dem pH-Wert und/oder

dem Nahrungsangebot (Humus, Nährstoffe) abhängig. Die verbreitete Bildung von Auflagehumus mit einer Anreicherung von wenig zersetzter organischer Substanz mit hohem C/N-Verhältnis weist auf eine Hemmung der Bodenorganismentätigkeit und dem Vorherrschen wenig leistungsfähiger Organismen hin. Die Empfindlichkeit von Organismen gegenüber dem Säuregrad (und/oder Basizität) und Nährstoff- bzw. Schadstoffangebot (Al, Schwermetalle) des Bodens ist artspezifisch. Die meisten Arten haben ohne Konkurrenzdruck bei annähernd neutralen pH-Wert ihre besten Entwicklungsmöglichkeiten. Arten, die in ihre Schale oder Außenpanzer Kalk einlagern (Schnecken, Asseln, Doppelfüßer) sind auf Standorte mit hohen (austauschbaren) Ca-Gehalten bzw. hohen Kalkgehalten angewiesen. Säureintolerant sind vor allem Arten der tieferen Mineralbodenschichten (TOPP, 1981).

In den ungünstigeren Humusformen von Moder bis Rohhumus dominieren Dipteren, sowie Meso- und Mikrofaunengruppen. In Mullböden sind dagegen Regenwürmer, Makroarthropoden und Mikrofaunengruppen beim Umsatz der organischen Substanz bestimmend. Die Mikroflora der Mullböden wird von Bakterienpopulationen und Actinomyceten dominiert, wäh rend in Moderböden, mit mächtigeren organischen Auflagen und niedrigeren pH-Werten, Pilze hervortreten. In Moderböden ist die tierische Biomasse durch die Mesofaunengruppeder Hornmilben und Collembolen charakterisiert. Die tierische Biomasse ist in Moderböden insgesamt geringer als in Mullböden (ULRICH, 1989c). In sauren Böden ist außerdem die Artenvielfalt und Individuenzahl der Tiergruppen verringert (SCHÄFER, 1989; KOPESZKI, 1993). Dies bestätigen auch Untersuchungen, die im Rahmen der Aufstellung des Ökologischen Wirkungskatasters für Baden-Württemberg (LFU, 1993b) durchgeführt wurden .

Saure Beregnung führt im allgemeinen zu einer Verringerung der Populationsdichte, Artenverarmung und Artenverschiebung. Im allgemeinen werden Arten der Mesofauna durch saure Beregnung gefördert (Thecamoebae, Enchytraeiden, Oribatida, Uropodina, Collembolen, Elateridae, einige Dipterenarten), während vorrangige Arten der Makro- und Mikrofauna gehemmt werden (Protozoa, Nematoda, Lumbricidae, Gastropoda, Isopoda, Myriopoda, Protura andere Makroarthropoden wie Coleoptera und einige Diptera). Durch saure Beregnung werden damit vor allem Arten der Humusform Moder gefördert. Die Wirkung der sauren Beregnung ist dabei von den herrschenden Bodeneigenschaften abhängig. So werden in der Regel bei Moder Enchytraeiden durch saure Beregnung gefördert, und Diptera gehemmt, während bei Mull Diptera gefördert und Enchytraeiden gehemmt werden. Statistisch signifikante Veränderungen werden bei saurer Beregnung meist nur bei sehr hohen Protoneneinträgen erzielt, die in der Regel deutlich über den normalen Säureeinträgen liegen, weshalb bei diesen Versuchen eine direkte Säureschädigung von Bodenorganismen nicht auszuschließen ist (SCHÄFER, 1992).

REGENWÜRMER (LUMBRICIDAE)

Eine große funktionelle Bedeutung für die intensive Vermengung von Streu und Mineralboden wird im allgemeinen den Regenwürmern zugewiesen (WOLTERS & SCHAUERMANN, 1989). Regenwürmer (Lumbricidae) tolerieren je nach Art unterschiedliche Bodenaciditäten. In vielen versauerten Böden liegen die pH-Werte für viele Lumbriciden jedoch in einem physiologischen Minimum (GREVEN et al., 1987; HARTMANN et al., 1989), so daß sich Populationsdichte und Biomassegewichte der Regenwürmer bei pH-Veränderungen häufig verändern. In stark sauren Böden sind nur wenige, meist endogäische Arten (reine Streubewohner) vorzufinden (ROTH & FUNCKE, 1993). Im Mineralboden sind Abundanz und Biomasse der Regenwürmer mit Gesamt- und austauschbaren Ca und pH-Wert positiv und mit austauschbaren Al und H^+ negativ korreliert (MAKESCHIN, 1993)

Nach Untersuchungen von WOLTERS & SCHEU (1988) verringerte sich die Bioturbationsleistung von Regenwürmern nach saurer Beregnung um den Faktor 11. Bodenversauerung bzw. physiologisch saure Düngung wirken häufig hemmend auf die Regenwurmbiomasse (SCHÖPKE, 1993), während Kalkung meist eine Zunahme der Regenwurmpopulation bewirkt (BÅÅTH et al., 1980; HUHTA, 1980; WOLTERS & SCHAUERMANN, 1989; SCHAUERMANN, 1986; MAKESCHIN & AMMER, 1993; FUNKE & JAHN, 1989; ROTH & FUNKE, 1993; SCHÖPKE, 1993). Eine Zunahme der Lumbriciden-Biomasse führt jedoch nicht immer zu einer verbesserten Bioturbation, da in sauren Waldböden vor allem endogäische Arten, also reine Streubewohner vorzufinden sind und daher Durchmischungen von Humusauflage und Mineralboden unterbleiben. Eine durch Kalkung induzierte Abundanz- und Artenverteilungsverschiebung zwischen den an die Bedingungen des Moderbodens angepassten Streubewohnern verbesserte daher auch in einem sauren Buchenwald des Sollings weder die Humusform noch die Bioturbation, da keine Neubesiedlung durch bodenwühlende Arten erfolgte. Die verbesserte Zersetzungstätigkeit durch die Fraßtätigkeit der Lumbriciden verringerte lediglich die Mächtigkeit der Auflage, ohne aber deren Struktur zu verändern (WOLTERS & SCHAUERMANN, 1989). Bei Kalkungs- und Düngungsversuchen auf einem stark sauren Pseudogley der Schwäbischen Alb mit Fichtenbestockung führten die Düngungsmaßnahmen zwar zu einer Steigerung von Populationsdichte und Biomasse der Regenwürmer, betroffen waren davon allerdings vor allem die streubewohnenden Arten (*Dendrobaena octaedra* und *dendrobaena rubida)*, während *Lumbricus rubellus* als einzige Art die zumindest teilweise in die obersten Schichten des Mineralbodens eindringt zurückgedrängt wurde (ROTH & FUNKE, 1993).

ENCHYTRAEIDEN (BORSTENWÜRMER)

Enchytraeiden verhalten sich bei Kalkung oder saurer Beregnung unterschiedlich. Während Düngung häufig eine Abnahme der Siedlungsdichten und Biomassen dieser Tiergruppe bewirkt, sind die Auswirkungen einer sauren Beregnung sehr unterschiedlich. So war auf einer gekalkten Versuchsfläche im Solling ein deutlicher Anstieg der Enchytraeiden-Abundanz bei saurer Beregnung festzustellen, während auf einer ungekalkten Versuchsfläche und im Göttinger Kalkbuchenwald ein starker Rückgang der Enchytraeiden beobachtet wurde (SCHAUERMANN, 1986). ABRAHAMSEN (1983) stellte in einem Koniferenwald nach saurer Beregnung keinen Rückgang der Enchytraeiden-Anzahl fest, beobachtete jedoch deutliche Veränderungen in der Enchytraeiden-Artenzusammensetzung in Abhängigkeit von pH-Wert und Basensättigung der Böden. Einen Rückgang der Enchytraeiden, die vor allem von *Cognettia sphagnetorum* dominiert wurden, stellt HÅGVAR (1994) nach saurer Beregnung und Kalkung fest. *Cognettia sphagnetorum* ist in sauren Substraten eine sehr dominante Art, die häufig in Fichtenwäldern mit Rohhumusauflage häufig anzutreffen ist (JANS & FUNKE, 1989, ABRAHAMSEN, 1983). Diese Art hat ihren optimalen pH-Bereich bei 3,6 - 3,8. Unterhalb pH 3,0 sinkt die Populationsdichte jedoch dramatisch. Bei pH 2,5 ist die Art *Cognettia sphagnetorum* nicht mehr überlebensfähig (ABRAHAMSEN, 1983).

DIPTERA (ZWEIFLÜGLERLARVEN)

Nach SCHÄFER (1989) können einige Diptera-Arten vor allem der Familie der Sciaridae durch saure Beregnung gefördert, andere gehemmt werden. SCHAUERMANN (1987) findet nach saurer Beregnung eines Kalkbuchenwaldes eine Steigerung der Abundanz, während die Dipteren-Abundanz im stärker versauerten Buchenaltbestand des Solling nach saurer Beregnung deutlich abnimmt.

COLLEMBOLEN (SPRINGSCHWÄNZE)

Collembolen werden durch saure Beregnung meistens gefördert bzw. sind im stärker versauerten Stammfußbereich von Buchen in höherer Siedlungsdichte anzutreffen (WOLTERS, 1989; HÅGVAR, 1984; ABRAHAMSEN et al., 1980; ABRAHAMSEN, 1983; BÅÅTH et al., 1980; SCHAUERMANN, 1987). Im Höglwald führte saure Beregnung zu einer Dominanzstrukturverschiebung (Förderung von *Friesea mirabilis* bei Rückgang der meisten Collembolen-Arten) mit geringfügigen Einfluß auf die Artenvielfalt. Bei starker Versauerung wurde eine Abnahme von Populationsdichte und Artenvielfalt der Collembolen festgestellt (MELLERT, 1993; SCHAUERMANN, 1987). Während bei saurer Beregung bei den Arten

Mesaphorura yosii, *Msaphorura hylophila*, *Anurida pygmaea* und *Willemia anophthalma* die Abundanz häufig ansteigt, nimmt die Populationsdichte von *Isotoma notabilis* und anderen Arten die eher auf weniger versauerten Böden vorzufinden sind deutlich ab (HÅGVAR, 1994; 1984; KOPETZKI, 1993; STRAALEN et al., 1988).

ACARI (MILBEN)

Eine Reduktion der Gesamtanzahl sowie der Milbenartenvielfalt wurden sowohl bei Kalkung als auch bei saurer Beregnung beobachtet (HÅGVAR & AMUNDSEN, 1981). Eine geringfügige Abnahme der Populationsdichte stellte ABRAHAMSEN (1983) bei saurer Beregnung fest, während BÅÅTH et al. (1980) bei saurer Beregnung keine Veränderung der Populationsdichte feststellten. Eine geringere Populationsdichte wurde bei Kalkung beobachtet, während saure Beregnung einige Arten vor allem die der Oribatei (Hornmilben) förderte andere dagegen gehemmt wurden (HÅGVAR, 1994). In weniger versauerten Buchenwäldern dominieren im allgemeinen Milben vor Collembolen, während in stark versauerten Wäldern bzw. Bereichen (Stammfuß) Collembolen im allgemeinen in einer höheren Populationsdichte als Milben anzutreffen sind (KOPEZSZKI, 1993).

MIKROFLORA

Die Zerkleinerung der Streu- und Tierleichen durch Bodentiere fördert wesentlich die weitere Zersetzung durch Mikroorganismen. In einem Transekt durch Nadelwaldstandorte Nordeuropas nahm die mikrobielle Biomasse und Aktivität in Waldböden mit abnehmenden pH-Wert ab (RAUBUCH & BEESE, 1993). Bei den weniger versauerten Waldböden befand sich die mikrobielle Biomasse und Aktivität überwiegend im Mineralboden, während diese bei stark sauren Böden in den Auflagehorizonten lokalisiert war (RAUBUCH, 1992). Die Kalkung saurer Böden führt im allgemeinen zum Anstieg der C-,N- und S- Mineralisation (ROBSON & ABBOTT, 1989; PERSSON, 1988). Durch künstliche saure Beregnung wurde in einigen Untersuchungen eine Hemmung von Atmung (LOHM, 1984; GRESZTA, 1992) und CO_2-Produktion (FRANCIS, 1982) gefunden. Nach einer Literaturübersicht von CRONAN (1985) lassen sich allerdings keine Auswirkungen einer sauren Beregnung (bei Beregnungswasser mit pH-Werten > 3,0) auf die biologische Zersetzung erkennen.
Sinkende pH-Werte haben auf die Bakterien- und Aktinomycetenanzahl im allgemeinen negative Auswirkungen, so daß die relative Bedeutung der Pilze zunimmt (ALEXANDER, 1980). Dies bestätigen u. a. die Beregnungsversuche von BAATH et al. (1980) in schottischen

Kiefernwäldern. Nach saurer Beregnung nahm der mit der FDA[17]-Methode gemessene aktive Mycelanteil der Pilze sowie die Bakterienanzahl ab. Der beobachtete absolute Anstieg der Pilz-Mycelien war auf einen höheren Anteil toter und inaktiver Pilzhyphen zurückzuführen. Statistisch signifikante Abnahmen der Anzahl von Bakterien und der Pilz-Mycelien fanden GRESZTA et al. (1992) nach saurer Beregnung.
Die Mineralisierung (Ammonifikation) von organisch gebundenem Stickstoff wird im allgemeinen durch saure Beregnung wenig beeinflußt. In Kurzzeitversuchen wird häufig ein Anstieg der Ammonifikation bei saurer Beregnung gefunden (SCHÄFER, 1989; GRESZTA et al., 1992; ROBSON & ABBOTT, 1989). Eine deutliche Abnahme der Ammonifikation nach saurer Beregnung um 50 % im Vergleich zur Kontrollparzelle fand dagegen FRANCIS (1981). Allerdings wird die autotrophe Nitrifikation durch Nitrosomonas und Nitrobacter durch niedrige pH-Werten deutlich gehemmt (Robson, 1989). In sauren Böden wird die Nitrifikation des freigesetzten Ammoniums jedoch zum Teil von heterotrophen Mikroorganismen, Pilzen bzw. methylotrophen Bakterien durchgeführt (TAMM, 1991, LANG, 1986), deren Nitrifikationleistung - im Vergleich zu Nitrosomonas und Nitrobacter - meist deutlich geringer ist (Francis, 1982).

Die Auswirkungen anthropogener Umwelteinflüsse auf die Bodenflora und -fauna sind oft nur schwer zu erkennen und zu messen, da die Tierpopulationen eine sehr hohe zeitliche und räumliche Eigendynamik haben, die es erschweren neue wirksame Faktoren zu erfassen (SCHAUERMANN, 1987). Die Ergebnisse von Säureberegnungsversuchen (und auch Düngungsversuchen) sind häufig widersprüchlich und oft auch in ihrer Aussagekraft zweifelhaft, da bei den Versuchen zum Teil unnatürlich hohe Säurekonzentrationen (und/oder Mengen) verwendet wurden. Es ergeben sich jedoch meist Übereinstimmungen in den Auswirkungen von Säureeinträgen auf die Tierartenzusammensetzung der verschiedenen Humusformen. Die Tierartenzusammensetzung scheint sich durch saure Beregnung in Richtung der Artenzusammensetzung von ungünstigen Humusformen zu verschieben.
Um die Auswirkungen einer Bodenversauerung auf die Zusammensetzung der Tierpopulationen zu untersuchen, wären Beobachtungen der Populationen über längere Zeiträume erforderlich. Solche Untersuchen sind jedoch nur mit sehr hohen zeitlichen (und auch finanziellen) Aufwand durchzuführen, und liegen daher nur vereinzelt vor. Längerfristige Beobachtungen von Bodentier-Populationen werden im Solling seit dem Jahr 1968 durchgeführt. Bei diesen

[17] FDA = Fluoreszin-Diacetat-Färbemethode wird zur Bestimmung des aktiven Anteils von Pilzmyzelien benutzt.

Untersuchungen konnte jedoch trotz den zu beobachtenden Veränderungen des Humuskörpers keine Veränderung in der Populationsstruktur der Bodentiere beobachtet werden (SCHAUERMANN, 1987).

10.3 SCHWERMETALLE

10.3.1 BINDUNG UND VERFÜGBARKEIT VON SCHWERMETALLEN

Für die ökologischen Auswirkungen von Schwermetallgehalten in Böden ist die Konzentration und Speziesverteilung der Schwermetalle in der Bodenlösung von erstrangiger Bedeutung, da damit sowohl die Mobilität als auch die Pflanzenverfügbarkeit eng korrelieren (BRÜMMER et al., 1986). Hohe (lösliche) Schwermetallgehalte können geogene (z. B. bei Oxidation von Schwermetallsulfiden bzw. bei Mineralisation geogen schwermetallreicher organischer Substanz) oder anthropogene Ursachen haben.
Die Löslichkeit der Schwermetalle ist im wesentlichen vom Gehalt der nichtsilikatisch gebundenen Schwermetalle, der Oberfläche und den Sorptionseigenschaften der Sorbenten abhängig und wird im wesentlichen durch Ad- und Desorptionsprozesse, organische und anorganische Komplexbildner sowie insbesondere bei (wechsel-)nassen Böden durch Redoxprozesse bestimmt. Bedeutsame Sorbenten sind Huminstoffe, Tonminerale und Sesquioxide (HERMS & BRÜMMER, 1984).
Die Bodenversauerung hat sowohl direkt (pH-Absenkung) als auch indirekt (stoffliche Veränderungen, Beeinflußung der Redoxbedingungen) entscheidenden Einfluß auf die Schwermetallverfügbarkeit. Den Einfluß des pH-Wertes auf die Schwermetallmobilisierung in Böden und auf die Mobilisierung aus definierten Schwermetall-Verbindungen zeigt Abb. 43.
Der starke Anstieg der Schwermetallkonzentration in der Bodenlösung im sehr stark sauren Bereich kann daher besonders in stark sauren Waldböden mit hohen Schwermetall-Input (z. B. durch verstärkte Freisetzung im Boden) zu toxischen Effekten führen (BRÜMMER et al., 1987). pH-Werte, bei denen eine deutliche Mobilisierung der unterschiedlichen Schwermetalle beginnt, sind in Tab. 20 aufgeführt. Die steigende Mobilität von Schwermetallen bei abnehmenden pH-Werten wird auch durch eine NH_4NO_3-Extraktion von Böden (VwV 'ANORGANISCHE SCHADSTOFFE, 1993) erfaßt. Die Schwermetallmobilität sinkt häufig in der Reihenfolge Cd > Ni > Zn > Mn > Cu > Pb > Hg (BRÜMMER et al., 1986).

Tab. 20: pH-Werte für die beginnende Mobilisierung verschiedener Metalle in Böden (SCHIMMING 1990).

Cd	Zn	Ni	Co	Cu	As	Cr^{III}	Pb	Hg
6,5	6-5,5	5,5	5,5	4,5	4,5-4	4,5-4	4	4

Da die meisten Schwermetalle Komplexe mit Huminsäuren bilden, reichern sie sich bevorzugt im Auflagehumus und Oberboden saurer Waldböden an (BRÜMMER et al., 1986). Fe, Al, Pb und Cu bilden deutlich stabilere Komplexe mit Fulvo- oder Huminsäuren als Cd, Zn, Mn, Ca oder Mg (KÖNIG et al., 1986; KÖNIG & ULRICH, 1986). Für die Schwermetallbindung im Boden ist jedoch neben der Stabilität der organischen Komplexe auch das Adsorptions- und Lösungsverhalten der Komplexbildner (hauptsächlich Huminstoffe) entscheidend. Die Löslichkeit der komplexierenden Huminstoffe steigt mit zunehmendem pH-Wert (BRÜMMER et al., 1986), weshalb oberhalb von pH 6 - 7 insbesondere bei Pb und Cu ein deutlicher Anstieg in der Löslichkeit der Schwermetalle in den humosen Ap-Horizonten verschiedener Böden zu beobachten ist (Abb. 43), der hauptsächlich durch lösliche komplexierende organische Verbindungen verursacht ist.

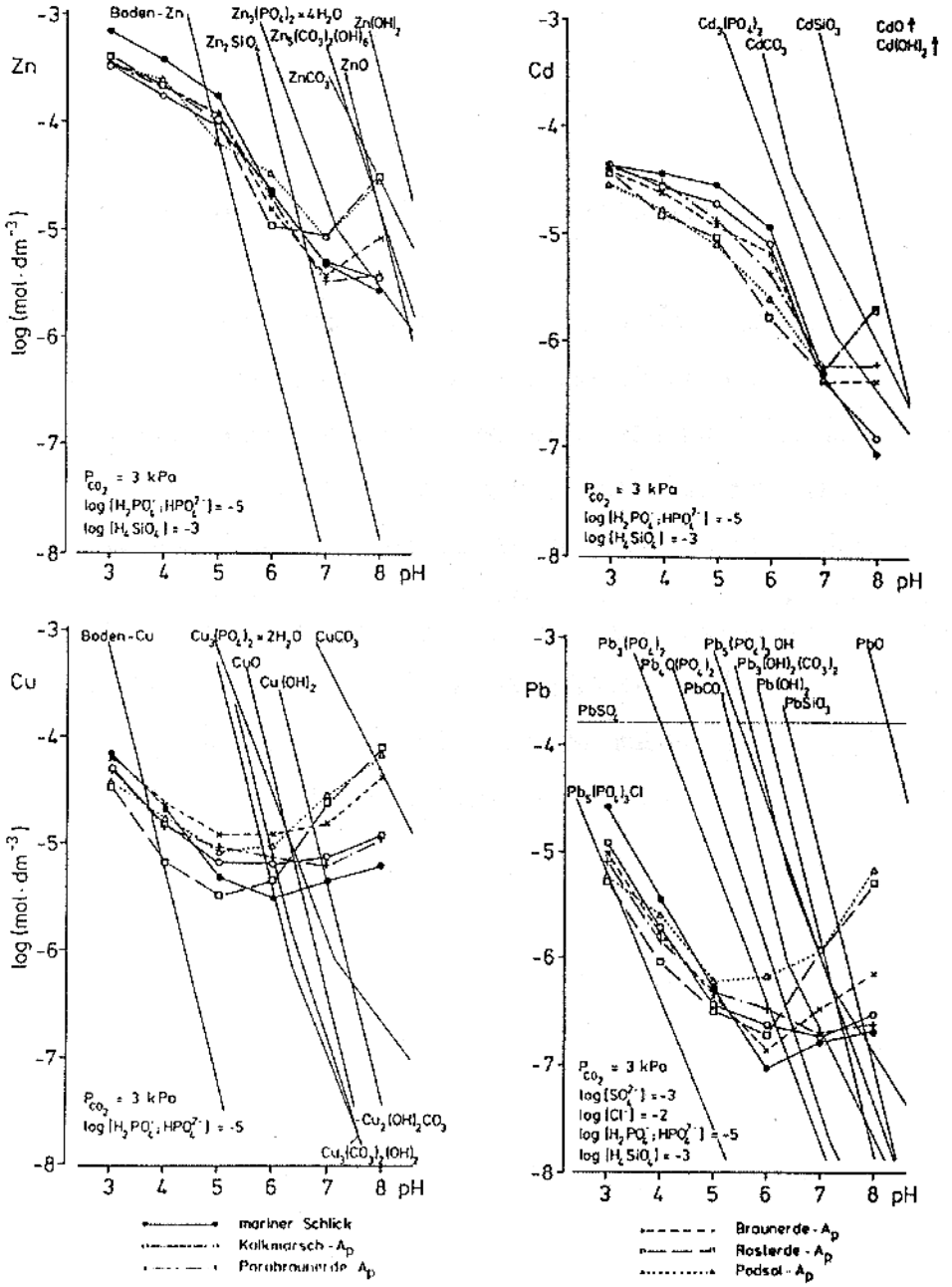


Abb. 43: Konzentrationen von Zn, Cd, Cu und Pb in Gleichgewichtsbodenlösungen von Ap-Horizonten von Böden und eines marinen Schlicks (HERMS & BRÜMMER, 1984).

Hochmolekulare Huminstoffe werden stärker an mineralische Oberflächen und Oxide adsorbiert als niedermolekulare (KÖNIG et al., 1986). Diese unterschiedliche Adsorption von Huminstoffen bewirkt eine differenzierte Verlagerung verschiedener Schwermetalle. Während Fe, Al und Pb vorwiegend an schwer verlagerbaren hochmolekularen Huminstoffen ge-

bunden sind, werden Cr und Cu vornehmlich an niedermolekularen Huminstoffen gebunden und sind damit leichter verlagerbar (KÖNIG & ULRICH, 1986). Bei stark saurer Bodenreaktion, schwer zersetzbarer Streu sowie kühlem Bodenklima und kurzer Vegetationszeit werden bei der Humifizierung überwiegend leicht lösliche niedermolekulare Huminstoffe (Fulvosäuren) gebildet, die Schwermetalle komplexieren und mobilisieren können und insbesondere bei pufferarmen sandigen Böden zu einer Schwermetallverlagerung führen (Podsolierung).

10.3.2 SCHWERMETALLBILANZEN IN WALDÖKOSYSTEMEN

SCHULTZ (1987) untersuchte 8 Waldökosysteme saurer Böden Norddeutschlands im Hinblick auf ihren Schwermetallumsatz. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:
Pb und Cr werden in allen Wäldern in der Humusauflage akkumuliert. Es treten teilweise hohe Konzentrationen in der Bodenlösung auf die zu toxischen Erscheinungen führen können. Eine zunehmende Bodenversauerung scheint jedoch noch nicht zu einer Mobilisierung dieser Schwermetalle zu führen. Eine Mobilisierung (Eintrag > Austrag) durch zunehmende Bodenversauerung findet bei Co, Ni (vorwiegend geogenen Ursprungs) und Cd (anthropogener Ursprung) statt. Cu und Zn weisen teils positive, teils negative Bilanzen auf.
Schwermetallbilanzen liegen auch aus dem Gebiet des Bärhaldegranits im Südschwarzwald vor (HEYN et al., 1987). Im Bärhaldegranitgebiet findet bei den meisten Schwermetallen - bis auf Be und Al - eine Speicherung im Boden statt (Input > Output).

10.4 GEWÄSSERVERSAUERUNG

10.4.1 DEFINITION UND ALLGEMEINE CHARAKTERISIERUNG VON GEWÄSSERVERSAUERUNG

Die Säureneutalisationskapazität der Gewässer wird durch die Alkalinität (Gl. 28) ausgedrückt (REUß et al., 1987; REUß & JOHNSON, 1985):

(Gl. 28)

$$\text{Alkalinität } (\mu\text{mol IÄ} \cdot l^{-1}) = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] - [H^+] - 3[Al^{3+}] - 2[Al(OH)^{2+}] - [Al(OH)_2^+]$$

Auf Grund des Prinzips der Elektroneutralität kann die Alkalinität (Gl. 28) auch als Verhältnis der in der Lösung enthaltenen Kationen und Anionen dargestellt werden (Gl. 29). Wie aus Gl. 29 zu ersehen, entspricht die Alkalinität der Äquivalentsumme der M_B-Kationen minus der Äquivalentsumme mobiler Anionen starker Säuren und ist unabhängig vom CO_2-Partialdruck[18] (REUß & JOHNSON, 1985). Bei Al wird in dieser Gleichung davon ausgegangen, daß es im Wasser als Säure zu einer Verringerung der Alkalinität führt (s. Kap. 2.2). Die Alkalinität stellt - wie die Defintion der SNK des Bodens - einen Kapazitätsparameter - die SNK des Wassers dar.

(Gl. 29.) $2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] - [Cl^-] - [NO_3^-] - 2[SO_4^{2-}] =$
$2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [H^+] - 3[Al^{3+}] - 2[Al(OH)^{2+}] - [Al(OH)_2^+]$

Für die Alkalinität von Gewässern sind die Puffereigenschaften der Böden ausschlaggebend, da der größte Teil des Niederschlagswassers im Boden gepuffert wird, bevor es in die Gewässer einfließt. Das im Sickerwasser (Grundwasser) gelöste CO_2 entweicht beim Übergang der Bodenlösung in die Oberflächengewässer, da im Oberflächengewässer gelöstes CO_2 im Gleichgewicht mit dem - im Vergleich zum Boden (Grundwasserleiter) deutlich geringeren - CO_2-Partialdruck der Atmosphäre steht (CO_2-Partialdruck im Boden etwa 1 - 5 kPa, in der Atmosphäre dagegen nur 0,03 kPa). Wie Abb. 44 zeigt, führt die CO_2-Entgasung bei positiver Alkalinität zu einem deutlichen pH-Anstieg, während Wasser mit negativer Alkalinität sauer bleibt (REUß & JOHNSON, 1986).

[18] Ursache hierfür ist, daß durch einen Anstieg des CO_2-Partialdrucks und in Folge dessen einer Erhöhung der Kohlensäure-Konzentration in der Lösung bei deren Dissoziation ($H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$) pro Mol HCO_3^- auch 1 Mol H^+ gebildet wird, sodaß sich nach Gl. xx die Alkalinität nicht verändert.

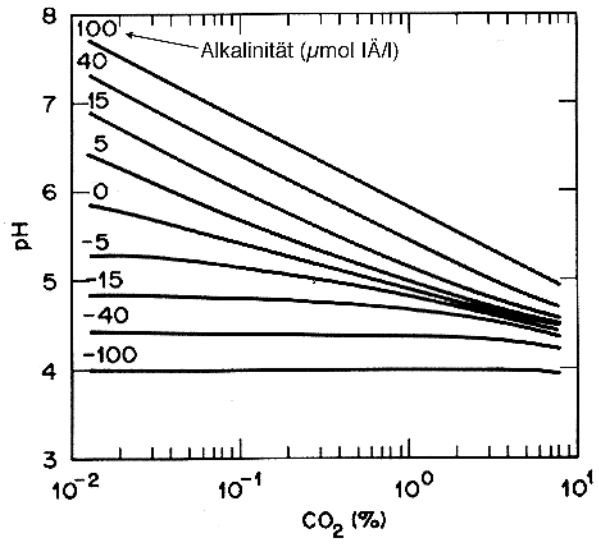


Abb. 44: pH-Wert des Boden- bzw. Oberflächenwassers in Abhängigkeit des CO_2-Partialdrucks und der Alkalinität von Boden- bzw. Oberflächenwasser (modifiziert, nach REUSS & JOHNSON, 1986).

Die Alkalinität der Bodenlösung ändert sich bei wenig versauerten Böden ($pH_{Boden} \approx > 5{,}0$) mit dem CO_2-Partialdruck, da mit der Erhöhung des CO_2-Partialdrucks im Boden die HCO_3^--Ionenkonzentration in der Bodenlösung ansteigt und H^+-Ionen durch Freisetzung von M_B-Kationen gepuffert werden. Mobile Anionen starker Säuren (SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-) führen in versauerten Böden bei niedrigem pH-Wert der Böden durch Freisetzung von M_A-Kationen zu einem Absinken der Alkalinität (REUSS et al., 1987). In sauren Böden liegt Hydrogencarbonat nur unterhalb der Versauerungsfront im Silikatpufferbereich ($pH_{Boden} > 5{,}0$) in relevanten Mengen vor. Wasser hoher Alkalinität kann daher nur von dort entstammen. Ob sich Bodenversauerung und Säureeinträge auf die Grundwasserqualitität auswirken, hängt daher neben den Puffereigenschaften der Böden vom Fließweg des Bodenwassers (vertikal, lateral), der Verweildauer des Sicker- und Grundwassers im Untergrund und der Pufferkapazität des durchströmten Substrats (Grundwasserleiters) ab. Hohe Fließgeschwindigkeiten (d. h. geringe Verweilzeiten) weisen Kluft- und Karstaquifere auf, wodurch die Ausnutzung der im Gestein vorhandenen Pufferkapazität bei diesen Aquifertypen eingeschränkt sein kann (LINKERSDÖRFER & BENECKE, 1987). Da sich das Sickerwasser vorwiegend in 'speziellen' Grobporen nach unten bewegt, erfolgt die Tieferverlegung der Versauerungsfront nicht gleichmäßig sondern auf bevorzugten Bahnen (EINSELE, 1989). Eine Grundwassergefährdung ist im wesentlichen auf flachgründige, silikatische bis quarzitische Substrate beschränkt,

die vor allem in den Mittelgebirgen verbreitet sind (LINKERSDÖRFER & BENECKE, 1987).

Hohe Säureausträge treten bei sauren Böden vor allem bei hohen Abflüßen nach Schneeschmelze und Starkniederschlägen (wobei Al^{x+}, Mn^{2+}, SO_4^{2-}, NO_3^- im Abfluß dominieren) auf, da dann aufgrund der kurzen Verweilzeit des in den Boden einsickernden Wassers und des überwiegend lateralen Abflußes atmogen eingetragene und in der Pedosphäre mobilisierte Säuren kaum abgepuffert werden und zudem hohe Wasserflüße in Grob- und Makroporen auftreten, deren Oberflächen gegenüber den Mittel- und Feinporen häufig an basischen Kationen stark verarmt sind. Umgekehrt sind höhere Konzentrationen an basischen Kationen mit Hydrogenkarbonat als dominierendes Anion bei sauren Böden häufig mit geringen Wasserflüssen verbunden, da dann tiefere Grundwässer mit langer Verweildauer (und höheren Pufferkapazitäten im durchströmten Substrat) in den Abflüssen dominieren (EINSELE et al., 1990; BRAHMER, 1990). Bei hohen Wasserflüssen außerhalb der Vegetationszeit besonders im Frühjahr wird häufig NO_3^- mit dem Sickerwasser in größeren Mengen ausgetragen (MEESENBURG & SCHOEN, 1988; BRAHMER, 1990; THIES & HOEHN, 1989). Solche Ereignisse können in den weniger sauren Gewässern zeitweise mit negativen Auswirkungen auf die Biozonöse verbunden sein.

Der Einfluß der Bodeneigenschaften auf die Gewässerversauerung wird auf den Flächen des ARINUS-Projekts im Südschwarzwald deutlich. Während beim 'Podsol Schluchsee' hohe Wasserleitfähigkeiten zu einer hohen vertikalen Versickerung führen, bewirkt Wasserstau im Unterboden des 'Stagnogleys Villingen' einem überwiegend lateralen Wasser- und Stofftransport in den gut leitenden stark versauerten, oberen Bodenhorizonten. Das abfließende Bachwasser ist daher im 'Stagnogley Villingen' durch den Chemismus des stark verarmten S_{ew}-Horizonts und durch den Chemismus der organischen Auflage geprägt. Es sind daher in diesem Einzugsgebiet stark huminstoffreiche Bachwässer mit geringen Anteilen basischer Kationen zu finden. Im Gegensatz dazu sind beim 'Podsol Schluchsee' aufgrund der überwiegend vertikalen Fließwege und der im Oberboden hohen Wasserleitfähigkeit geringere Konzentrationen von Al und Mn mit höheren pH-Werten und höherer Alkalinität der Bachwässer verbunden (BRAHMER, 1990).

Für die Auswirkung der Gewässerversauerung auf die Gewässerflora und -fauna sind letzlich die die Versauerung bewirkenden mobilen Anionen[19] entscheidend. Die hauptsächlich durch Immissionen eingetragenen mobilen Cl^--, SO_4^{2-}- oder NO_3^--Anionen sind gelegentlich auch aus geologischen bzw. biologischen (z. B. Waldbrände) Gründen für eine 'natürliche' Gewässerversauerung hauptverantwortlich. In den meisten Fällen sind in 'natürlich' versauerten Ge-

[19] Bei Verlagerung dieser mobilen Anionen in Verbindung mit H^+ und/oder Al, Mn, Fe in die Gewässer

wässern jedoch mobile organische Anionen dominierend, wodurch die Gewässer deutlich gefärbt sind. Diese Gewässer sind in Gebieten mit vorwiegend lateralen oberflächennahen Fließwegen und Fe- und Al-Verlagerung durch Podsolierung vorzufinden. Gewässer bei denen die organischen Anionen dominieren sind im allgemeinen für die Gewässerbiozonösen wesentlich weniger toxisch als Gewässer mit überwiegend anorganischen Anionen. Dies ist auf die Komplexierung gelöster, ionar toxischer Al-Spezies (insbesondere Al^{3+}) durch organischen Säuren zurückzuführen (REUSS & JOHNSON, 1986).

Da in sauren Gewässern H^+- und M_A-Kationen häufig ein Drittel bis über die Hälfte der Kationenäquivalentsumme und organische Anionen stets weniger als die Hälfte der Säurenanionen ausmachen, können die organischen Säureanionen nicht hauptverantwortlich für die Gewässerversauerung sein. Dominierendes Anion ist vielmehr häufig Sulfat, welches normalerweise überwiegend aus der Deposition stammt (ULRICH, 1988). Dies zeigen auch Vergleichsuntersuchungen in verschiedenen europäischen Ländern, bei denen seit den Jahren 1920-30 in empfindlichen Regionen mit der zunehmenden Industrialisierung eine deutliche Gewässerversauerung festgestellt wurde (LENHART & STEINBERG, 1984). Es kann daher als gesichert angesehen werden, daß die heute beobachteten Versauerungserscheinungen vieler Gewässer vor allem auf die sauren Immissionen zurückzuführen sind (REUß et al., 1987; HAMM & WIETING, 1987; LfU, 1990).

Eine mit der Gewässerversauerung einhergehende Schwermetall-Mobilisierung wurde im Westharz dokumentiert. Dort zeigen die Quell- und Bachwässer im Oberlauf mit den niedrigsten pH-Werten (pH < 5,5) die höchsten Metallkonzentrationen. Mit zunehmender Fließstrecke und dem Anstieg der pH-Werte der Bachwässer nehmen die Schwermetallkonzentrationen im Wasser ab. Die Bachsedimente verhalten sich umgekehrt. Bachsedimente von Fließstrecken mit niedrigen pH-Werten (< 4,5) sind nur gering mit Metallen belastet, da die Schwermetalle dort aus dem Sediment gelöst werden und mit dem Erreichen von Fließstrecken mit höheren pH-Werten (> 5,5) ausfallen, so daß die Schwermetallgehalte im Sediment sprunghaft ansteigen. Der Schwermetallaustrag findet dann bei höheren pH-Werten überwiegend durch den Schwebstofftransport statt und hat in den flußabwärts liegenden Seesedimenten zu einer deutlichen Schermetallanreicherung geführt. (MATSCHULLAT et al., 1989; 1994).

10.4.2 GEWÄSSERVERSAUERUNG IN BADEN-WÜRTTEMBERG

10.4.2.1 OBERFLÄCHENGEWÄSSER

In den Jahren 1985 - 1992 wurden von 44 Seen Baden-Württembergs Wasser- und Sediment-

proben entnommen und auf pH-Werte und andere Parameter untersucht (Abb. 45) Die Jahresmittelwerte der pH-Werte der Seewasser-Proben liegen zwischen 4,3 und 8,3. Besonders stark versauert sind die kleinen eiszeitlichen Seen in den Hochlagen und Buntsandsteingebieten des Nordschwarzwaldes (Herrenwieser See, Schurmsee, Buhlbachsee, Huzenbacher See und Mummelsee). Bei diesen Seen liegen die Jahresmittelwerte der pH-Werte zwischen 4,3 und 5,3 und die der Al-Gehalte zwischen 11,8 und 28,8 µmol Al/l. Die Al-Gehalte erreichen damit eine für Wasserorganismen zum Teil toxische Konzentration. Geringe Alkalinität und pH-Werte zwischen 6,3 und 7,8 weisen außerdem die Seen im Südschwarzwald auf, während die Seen in Oberschwaben eine hohe Alkalinität und pH-Werte zwischen 7,6 und 8,3 aufweisen (ROßKNECHT, 1992; LfU, 1994b).

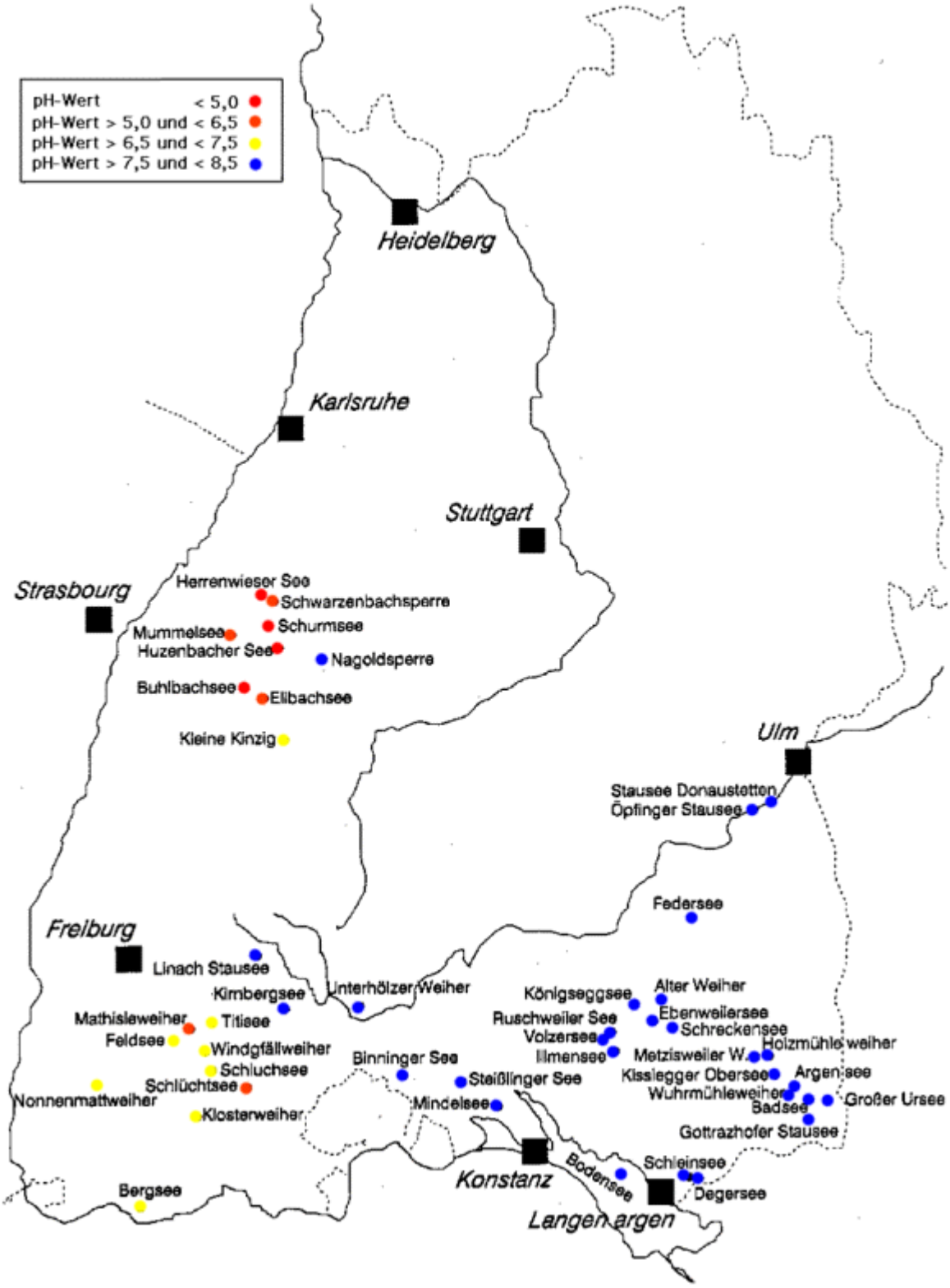


Abb. 45: Jahresmittelwerte der pH-Werte von 44 Seen Baden-Württembergs (modifiziert, nach ROßKNECHT, 1992)

Am Herrenwieser See konnte gezeigt werden, welchen Einfluß die Nutzungsgeschichte des Nordschwarzwaldes hatte. So ist im Herrenwieser See - nach der Diatomeen (Kieselalgen) - Rekonstruktion von ARZET (1987) - seit der Mitte des 18. Jahrhunderts als Folge einer devastierenden Nutzung, gekennzeichnet durch ein Vordringen von Fichte und Kiefer (vgl. Kap. 9.1.1), eine Zunahme der Gewässerversauerung festzustellen. Beim Wildsee ist nach der Diatomeenanalyse seit einigen Jahrzehnten ein leichter pH-Anstieg festzustellen. Bei beiden Seen handelt es sich um dystrophe (nährstoffarme, saure, durch Huminstoffe braun gefärbte) Gewässer, wobei zumindest der Herrenwieser See und wahrscheinlich auch der Wildsee nach der Diatomeenanalyse bereits 'von Natur aus' pH-Werte zwischen 4,5 und 5 aufwiesen (ZEITVOGEL & FEGER, 1990).

Der Versauerungszustand von Fließgewässern des Schwarzwaldes wurde in den Jahren 1990 - 1991 unter Zugrundelegung von Bio-Indikationsverfahren kartiert (Abb. 46) (LFU, 1992a; 1992b; 1992c, 1993b, 1994b). Mit zunehmendem Säuregrad nimmt die Besiedlungsdichte und Artenvielfalt der wirbellosen Kleintiere und der Fischfauna ab. Ständig saure Bäche sind zudem fischleer, während stark und kritisch saure Gewässer überaltete bzw. individuenarme Fischpopulationen aufweisen (LfU, 1992a; 1992b).

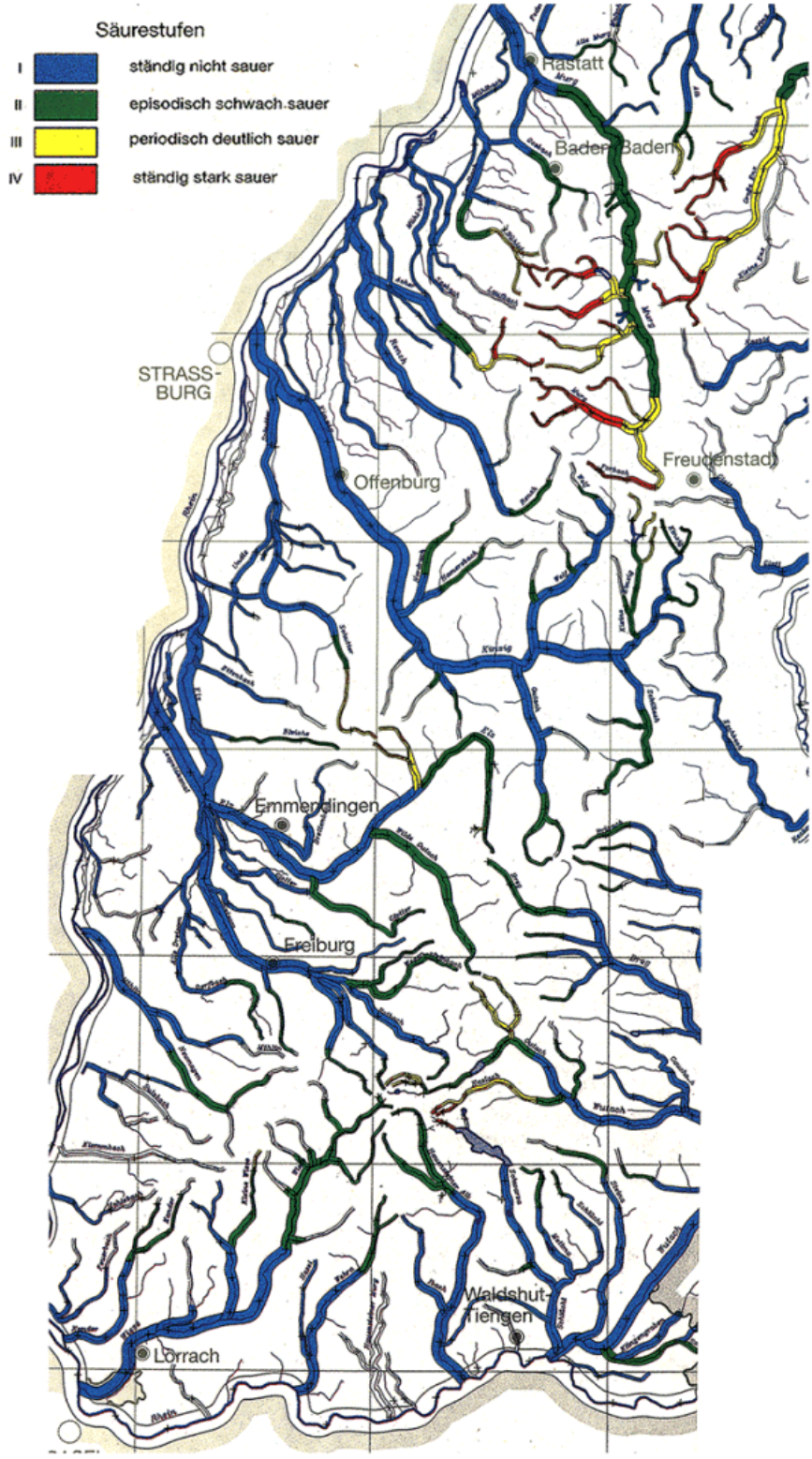


Abb. 46: Säurezustand der Fließgewässer im Schwarzwald kartiert auf der Grundlage biologischer Indikationsverfahren (UM, 1992; LfU, 1992c, LfU 1994b).

Der Versauerungsgrad der Fließgewässer des Schwarzwaldes (Abb. 46) zeigt ein ausgeprägtes räumliches Verteilungsmuster, das sich sehr gut mit den Hauptgesteinsarten deckt. Besonders stark versauert (periodisch deutlich sauer bis ständig stark sauer) sind die Oberläufe von Murg und Enz mit ihren Bachzuflüßen die im Einzugsgebiet des mittleren Buntsandsteins und Granit (nur Murg) liegen. Ständig nicht sauer sind in der Regel die Bäche im Einzugsgebiet des oberen Bundsandsteins. Deutlich geringer versauert sind die Bäche im Gneis/Granit-Gebiet des Südschwarzwaldes. Permanent sauer sind dort nur einige (z. B. Haslach) Bachoberläufe in granitischen Einzugsgebieten, während im Gneisgebiet einige wenige Bäche als episodisch schwach sauer eingestuft werden. In den Fließgewässern des Nordschwarzwaldes wurde eine Verringerung der Fischpopulationen seit Mitte der sechziger Jahre dokumentiert (SCHOEN & MEESENBURG, 1987). Zu akuten Fischsterben kann es nach rapiden Veränderungen des pH-Wertes und gleichzeitiger Erhöhung der Al-Konzentration z. B nach plötzlich einsetzender Schneeschmelze oder nach Starkniederschlägen kommen. Besonders säureempfindlich sind Eier und Jungbrut der Fische (LENHART & STEINBERG, 1984).
Die pH-Werte der Fließgewässer liegen in den mittleren Buntsandsteingebieten zwischen 3,5 und 5,0, in Granit-Gebieten zwischen 5,0 und 6,0 und im Gneis meist über 6,0 (SCHOEN & MEESENBURG, 1987). Ähnliche pH-Werte sind im Odenwald vorzufinden. Im westlichen kristallinen Odenwald (Granit, Diorit bzw. Gabbro), wurden keine Fließgewässer mit pH-Werten < 5 festgestellt, während im Buntsandstein-Odenwald deutlich niedrigere pH-Werte gemessen wurden (SCHOEN & KLÖS, 1987).

10.4.2.2 GRUNDWASSERVERSAUERUNG

Von einer zunehmenden Versauerung der Böden sind in bestimmten Mittelgebirgsregionen mit gering mineralisierten Wasser nicht nur die Oberläufe vieler Vorfluter sondern auch das flach zirkulierende, in pufferarmen Aquiferen auch das tiefere Grundwasser beeinflußt. Die Ergebnisse der pH-Messungen im Rahmen des Grundwasserüberwachungsprogramms Baden-Württembergs werden jährlich veröffentlicht (LfU, 1991; LfU, 1992d; LfU 1993e). Die Ergebnisse der Beprobung des Jahres 1992 sind in Abb. 47 dargestellt. Der aktuelle Warnwert des Grundwasserüberwachungsprogrammes sowie der Grenzwert der Trinkwasserverordnung liegen bei pH 6,5. Dieser pH-Wert wird großräumig im Schwarzwald und im Odenwald auf Buntsandstein und Kristallin-Gebirge unterschritten (LfU, 1993e; LfU, 1994b)).

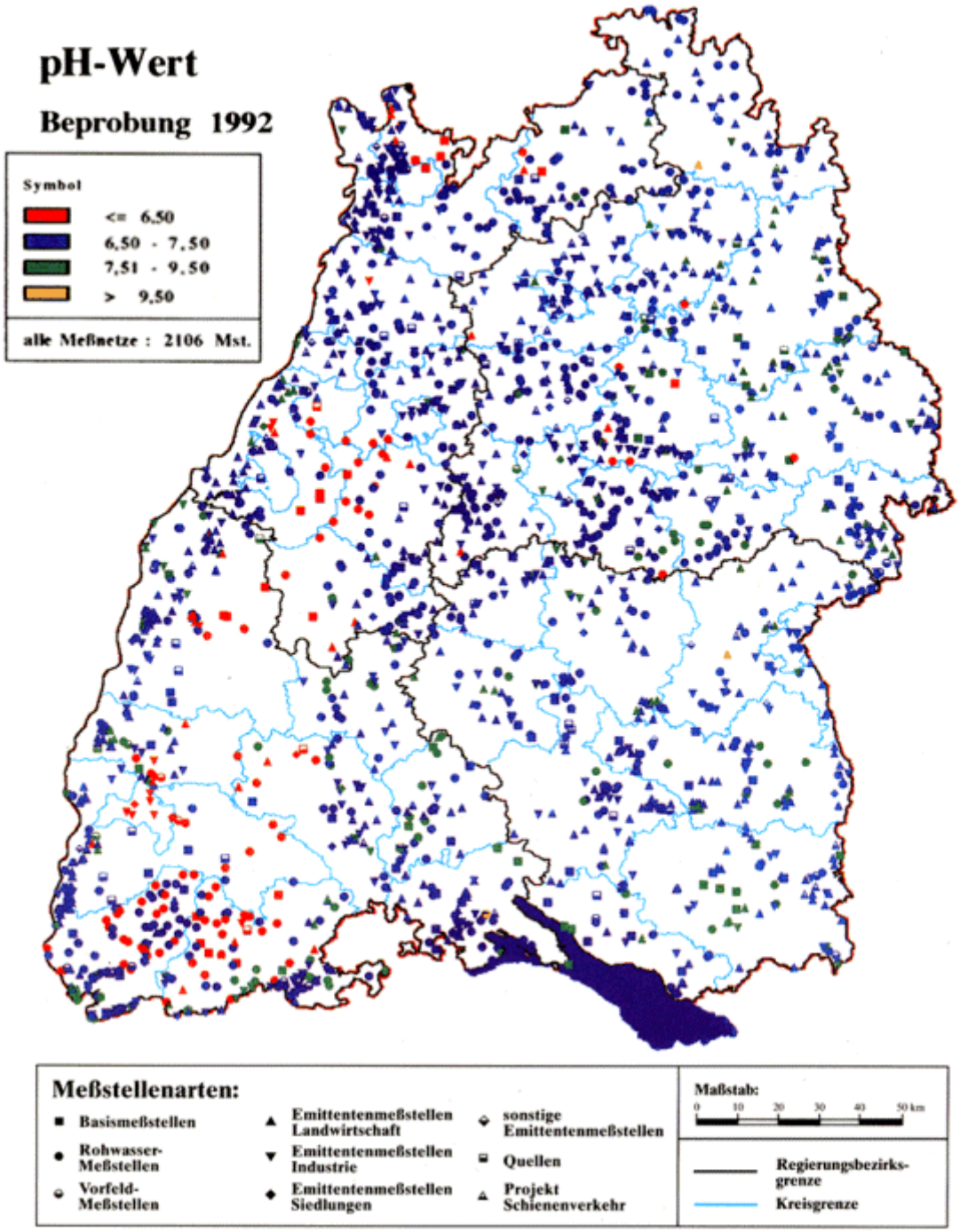


Abb. 47: Ergebnisse der pH-Wert-Messungen von Grundwässern im Rahmen der Aufstellung des Grundwasserbeschaffenheitsmeßnetzes Baden-Württembergs (LfU, 1993e).

Der Einfluß der atmogenen Stoffeinträge auf das Oberflächen-, Boden- und Grundwasser im Buntsandsteingebiet des Nordschwarzwalds wurden von IROUSCHEK (1990), EHMANN (1989), SEEGER (1990) und EINSELE et al. (1990) untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Im Schwarzwald sind saure Quellwässer im wesentlichen bei Deckschichtenquellen im Bereich des Mittleren Buntsandsteins vorzufinden. Im Kluftaquiferen des Mittleren Buntsandsteins ist aufgrund des raschen Grundwasserumsatzes (schnelle Sickerung) und der Basenarmut des Gesteins langfristig die Abpufferung saurer Sickerwässer gefährdet. Auf eine tiefgreifende Versauerung von etwa 150 m Aquifermächtigkeit bei einzelnen Quellen im Mittleren Buntsandsteins verweist ein Quellhorizont im Grenzbereich des 'Dobelbach-Gebiets' mit durchschnittlichen pH-Werten um 4,0. Ähnlich niedrige pH-Werte werden auch bei den Quellen im Einzugsgebiet des Michelbaches im Mittleren und Unteren Buntsandstein (pH 4,0 - 4,5) vorgefunden (IROUSCHEK, 1990).

Im Oberen Buntsandstein sind pH-Werte um 5,0 nur bei episodisch schüttenden Quellen mit sehr flach zirkulierendem Wasser und oberflächennah im Bereich der Missenflächen (Stagnogley-Flächen) vorzufinden. Ansonsten weisen die Quellen des Oberen Buntsandstein meist neutrale pH-Werte und positive Alkalinität auf, da der Obere Buntsandstein Carbonathorizonte (Kalke, Dolomite) enthält und die Kationenbelegung der Böden mit austauschbaren Ca und Mg mit meist 10-30 % noch relativ hoch ist. Die Nitrat- und Sulfat-Konzentrationen der Quell- und Grundwässer zeigen im Nordschwarzwald eine ähnliche Verteilung wie die Immissionseinträge (Abb. 48 im Vergleich mit Abb. 23), obwohl mit Ausnahme der am stärksten atmogen belasteten Gebiete in fast allen Untersuchungsgebieten des Nordschwarzwaldes eingetragenes Sulfat teilweise (vermutlich vorwiegend als Al-Hydroxosulfat) im Boden gespeichert wurde. So ist eine Abnahme der Sulfat-Konzentration von Norden nach Süden und von Westen nach Osten festzustellen. Der Schwarzwaldkamm stellt bezüglich der atmogenen Schadstoffausbreitung aus dem Rheintal eine Barriere dar. Langjährige Messungen der SO_4^{2-} - und NO_3^--Gehalte im Trinkwasser lassen parallel zu der veränderten Immissionsituation eine Abnahme der Sulfatgehalte bei steigenden Nitratgehalten erkennen (IROUSCHEK, 1990; EHMANN, 1989; SEEGER, 1990; EINSELE et al., 1990).

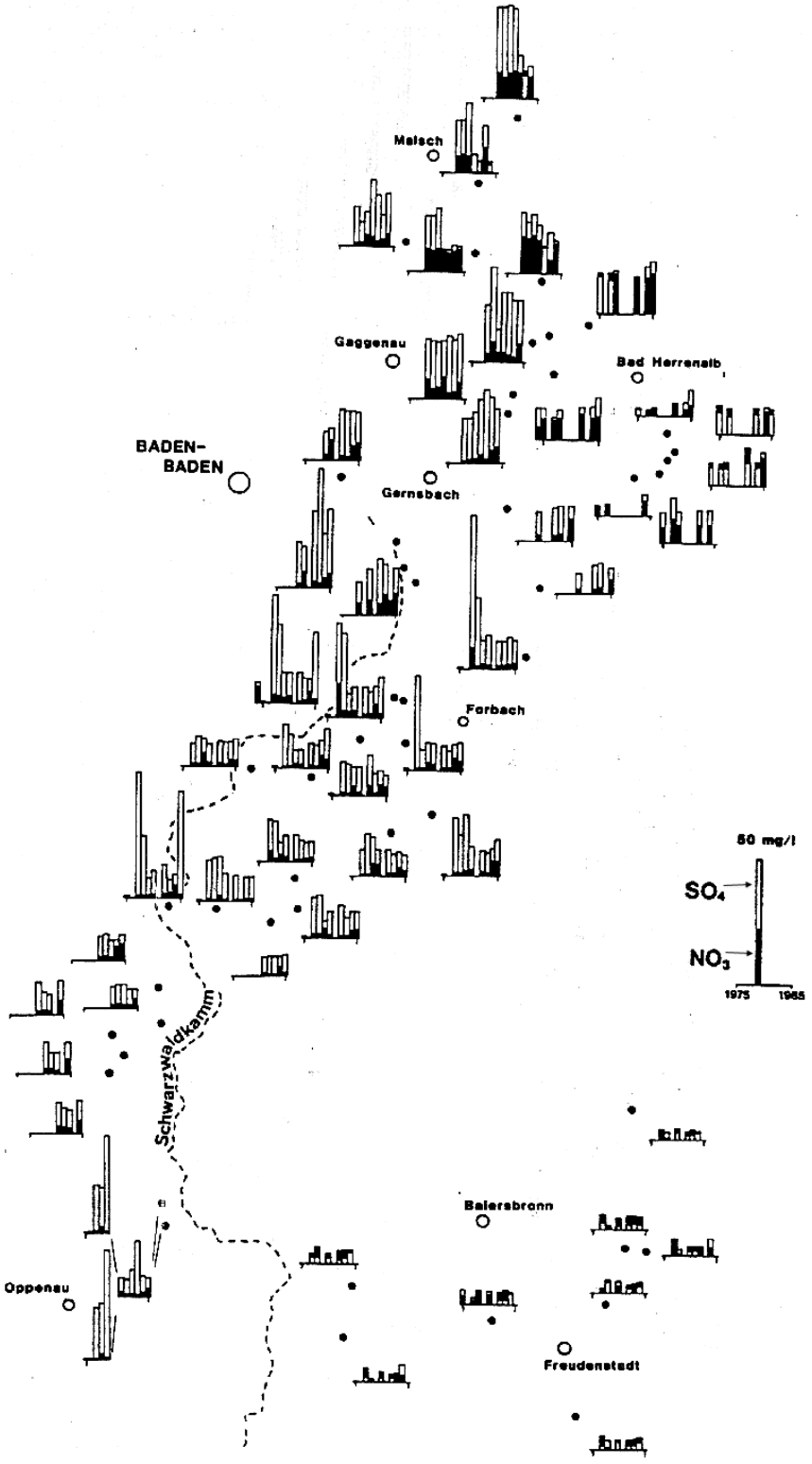


Abb. 48: Langjährige Sulfat- und Nitratgehalte in Trinkwasserversorgungsquellen des Nordschwarzwalds (EINSELE et al., 1990).

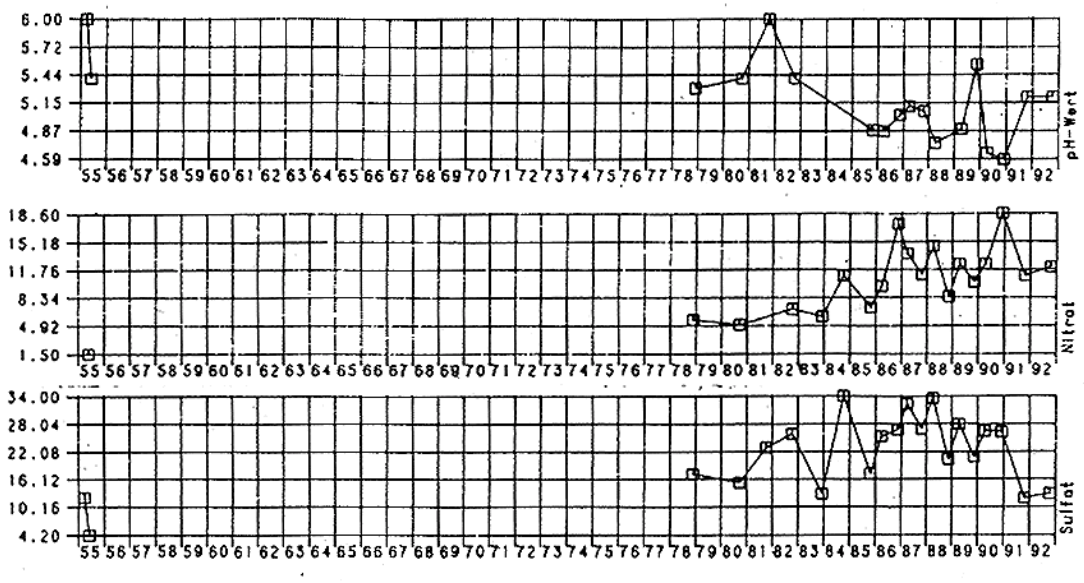


Abb. 49: Ganglinien von pH, Nitrat (mg/l) und Sulfat (mg/l) an einer Odenwaldquelle (Datenbasis: 1955 - 1992) (LfU, 1994b).

Historische Analysendaten einer Odenwaldquelle weisen unter Berücksichtigung der damals anderen Bestimmungsmethodik darauf hin, daß bereits in den 50er Jahren saure Quellen existierten (Abb.49), deren H^+-, Nitrat- und Sulfatgehalt im Laufe der Jahre durch ansteigende atmogene Stickstoff- und Schwefeldepositionen erhöht wurde (LfU, 1994b).
Oberflächennahe Grundwasser im Buntsandstein des Odenwaldes und Schwarzwaldes enthalten im Vergleich zu anderen Gebieten häufig erhöhte Al-, Mn-, Ni- (< 10 µg Ni/l) und Cd-Gehalte (< 0,87 µg Cd/l), wobei Grenzwerte der Trinkwasserverordung bei Mn und Al teilweise überschritten werden (KÖHLER et al., 1989; KÖHLER, 1992; LfU, 1994c). Bei mehreren Proben mit hohen Ni-Konzentrationen lag gleichzeitig der pH-Wert unter 6,0, während sich die Cd-Gehalte bei auftretenden Versauerungsschüben erhöhten (LfU, 1994c). Da Cd und Ni im Vergleich mit anderen Schwermetallen bei abnehmenden pH-Wert am ehesten mobilisiert werden, deutet dies auf einen versauerungsbedingten Schwermetalleintrag ins Grundwasser hin. Erhöhte Schwermetallgehalte im Grundwasser können jedoch auch durch geogen oder anthropogen erhöhte (verfügbare) Schwermetallgehalte im Boden (Gestein) (mit-) verursacht sein (z. B. geogen durch die im Schwarzwald häufig vorzufindenden Vererzungen (vgl. LfU, 1994c; 1994d)).
Untersuchungen über atmogene Einflüsse auf Grund- und Bachwässer wurden auch im Schönbuch (Keuper/Lias-Bergland) durchgeführt (AGSTER & EINSELE, 1986). Hauptlösungsinhalt der Wässer sind dort die geogenen Ca-Mg-Hydrogencarbonate und in einigen Teilgebieten auch geogenes Sulfat (Gipsauflösung, Pyritoxidation). Saure Quellen treten dort

lediglich aus dem Bereich des flachgründigen Rätsandsteins (pH_{Wasser} im Boden: 4,1 - 6,3) und aus oberflächennahen Stubensandsteinhorizonten (pH_{Wasser} im Boden: 5,8 - 7,9) hervor, wobei die pH-Werte der Quellwässer des Stubensandsteins sehr stark von deren Schüttung abhängig sind. Ähnlich wie im Gebiet des Schwarzwaldes wird die Höhe der Nitrat- und Sulfatkonzentrationen entscheidend vom atmosphärischen Stoffeintrag in die Waldbestände beeinflußt. In Quellwässern die hauptsächlich aus Sickerwasser von Buchenstandorten gespeist werden, bleiben die mittleren Sulfat-Konzentrationen unter 20 mg SO_4^{2-}/l und die Nitrat-Konzentrationen unter 3 mg NO_3^-/l, während von Fichtenstandorten gespeiste Quellen - in Folge der höheren Interzeptionsdeposition bei Fichtenbeständen - Konzentration bis ca. 50 mg SO_4^{2-}/l und bis 10 mg NO_3^-/l aufwiesen. In den Quellen, deren Wasser nur eine relativ kurze Verweilzeit im Boden und/oder Grundwasserleiter aufweist, stieg der Nitrat-Gehalt im Zeitraum 1964 - 1983 einhergehend mit der seit dem Jahr 1950 ansteigenden atmosphärischen NO_x-Zufuhr (AGSTER & EINSELE, 1986).

10.5 'NEUARTIGE WALDSCHÄDEN'

Seit dem Ende der 70er Jahre treten in Mitteleuropa flächenhaft Schadsymptome an Waldbäumen auf. Zunächst wurde lediglich über Tannensterben berichtet, heute sind jedoch nahezu sämtliche Baumarten mehr oder weniger stark betroffen (KAUPENJOHANN, 1989). Im Jahr 1989 wies 15,9 % der Waldfläche der BRD mittlere und starke Schäden auf. Am stärksten betroffen sind die Bundesländer Baden-Württemberg und Bayern. In Baden-Württemberg beträgt der Anteil der deutlich geschädigten Bäume (Schadstufen 2-4) 24 % (SCHRÖTER et al., 1993). Während sich der Gesundheitszustand bei Fichte und Tanne seit Mitte der 80er Jahre verbessert hat, ist bei Laubbäumen eine Zunahme der Schäden zu vermerken. Hauptschadensgebiet ist der Schwarzwald (LFU, 1990).

Der Luftverschmutzung wird vielfach eine maßgebliche Rolle bei den Walderkrankungen zugesprochen. Direkte Immissionsschäden treten nur bei sehr hohen SO_2-Belastungen auf - wie z. B. im Erzgebirge - (NEBE et al., 1987) - und stellen nur in Einzelfällen die Ursache von Waldschäden dar. Als Ursachen der Waldschäden werden vielmehr Nährstoffmangel (NEBE et al., 1987; HÜTTL, 1987; ZÖTTL, 1990), Wurzelschädigungen (ULRICH, 1986b) und weiträumiger Witterungsstreß (REHFUESS, 1990) angesehen. So zeigen statistische Untersuchungen, daß Waldschäden auf Böden mit geringer Basenversorgung häufiger als auf basenreicheren Standorten auftreten (SCHRÖDER & VETTER, 1986). Die Rolle der Bodenversauerung an den neuartigen Waldschäden wird kontrovers diskutiert (siehe ULRICH, 1988; REHFUESS, 1989).

Während ULRICH (1987) in der Bodenversauerung, die zu Wurzelschäden und Nährstoffmangel führt, die Hauptursache für die Waldschäden sieht, betrachtet REHFUESS (1988; 1989) lediglich das Krankheitsbild bei Fichte auf sauren Böden in den Hochlagen der Mittelgebirge (Vergilbung der Nadeln durch Mg-Mangel) als einen signifikanten Beitrag der Bodenversauerung. REHFUESS (1988; 1989) räumt zwar ein, daß auf lange Sicht eine Verarmung der Böden durch atmogene Säureeintrag zu erwarten ist und bei hohen Einträgen dies eine starke Basenverarmung der Böden zur Folge hat, er sieht aber die Hauptursache der Schäden im großräumigen Witterungsstreß durch Frost- und Trockenheit begründet. Immissionen von Schadgasen und Säuren sowie Nährelementmangel werden als regionale oder lokale Schadursachen angesehen (REHFUESS, 1988; 1989; 1990). Andere Autoren sehen in Ernährungsstörungen - verursacht durch Bodenversauerung, devastierende Nutzung und Witterungseinflüße - die entscheidende Ursache und schließen Wurzelschäden als direkte Ursache von Waldschäden aus (ZÖTTL, 1985; 1990; LIU & TRÜBY, 1990).

10.5.1 WURZELSCHÄDEN

Die Durchwurzelung von Böden wird von pflanzenspezifischen Eigenschaften und Bodeneigenschaften wie z. B. Nährstoffgehalt, Schadstoffgehalt (Al-Toxizität, Schwermetalllöslichkeit), Feuchtigkeit, Durchlüftung, Temperatur und Durchwurzelbarkeit beeinflußt. Auf Grund des starken Einflusses von Bodeneigenschaften auf die Durchwurzelung, führt die Veränderung von Bodeneigenschaften durch Versauerung auch zu einer Veränderung der Durchwurzelung, des Wurzelwachstum und der Nährstoffaufnahme durch Wurzeln (KOTTKE, 1986; SCHNEIDER et al., 1989; MATZNER et al., 1986). Die Interpretation von Versuchsergebnissen zum Thema 'Wurzelschäden' durch Versauerung wird dadurch erschwert, daß ein verringertes Wurzelwachstum nicht zwangsläufig auf einer Wurzelschädigung beruhen muß, sondern auch eine Anpassung an Nährstoffbedarf und einen ungünstigen Wasserhaushalt darstellen kann (MARSCHNER & LEISEN, 1990; SCHERFOSE, 1990).

In versauerten Böden ist eine verringerte Tiefendurchwurzelung festzustellen (SCHNEIDER et al., 1989; EICHHORN, 1987; MURACH & WIEDEMANN, 1988; SCHERFOSE 1990, REHFUESS et al., 1983; MARSCHNER 1989). Auf den flacher durchwurzelten, stärker versauerten Ca- und Mg-armen Böden sind meist höhere Feinwurzelbiomassen und -nekromassen vorhanden als auf basenreicheren Böden (REHFUESS, 1988; ULRICH, 1986b; SCHERFOSE, 1990). Die Befunde sind aber nicht eindeutig. MURACH & WIEDEMANN (1988) fanden die höchsten Feinwurzelbiomassen auf den basenreicheren Böden. Ein höherer Feinwurzelumsatz auf basenärmeren Böden ist jedoch plausibel, da Bäume auf nährstoffarmen Böden einen höheren Anteil ihrer Nettoprimärproduktion für das Wurzelwachstum verwenden müssen um z. B. ihren Mineralstoffbedarf zu sichern. Die größeren Wurzelnekromassen in den sauren Böden beruhen teilweise auch auf verlangsamter Mineralisation auf diesen Standorten (REHFUESS, 1988).

Fichtenbestände mit starken Nadelverlusten weisen in der Regel geringere Feinwurzelbiomassen als gesunde Fichtenbestände auf. Zwischen der Benadelung und den Feinwurzelbiomassen oder Feinwurzellängen bestehen daher enge Korrelationen (PUHE et al., 1986; MURACH & WIEDEMANN, 1988; LEISEN & MARSCHNER, 1990; VINCENT, 1989; EICHHORN et al., 1988). Bestände mit Mg-Mangelsymptomen, die sich in einer Nadelvergilbung äußern, können dagegen auch hohe Feinwurzelbiomassen aufweisen (MURACH & WIEDEMANN, 1988). Die Totwurzelanteile sind in Waldbeständen mit höheren Nadelverlusten meist höher als bei gesunden Beständen (MURACH & WIEDEMANN, 1988). Die geringeren Feinwurzelbiomassen bei den Bäumen mit Nadelverlusten können daher Ursache einer geringen Nährstoffversorgung sein und/oder auf direkten Wurzelschäden durch toxische

Al-Konzentrationen beruhen.

Al-Toxizität als Ursache für die zu beobachtenden Wurzel- bzw. Waldschäden in Folge einer zunehmenden Bodenversauerung wird von einer Reihe von Autoren diskutiert (z. B. ULRICH, 1986b; FRANK, 1987; ASCHE & FLÜCKIGER, 1987).
Al-Toxizität führt zu einer Hemmung der Zellteilung und der Zellstreckung der Wurzeln wie in Nährlösungsversuchen festgestellt wurde. (ROST-SIEBERT, 1985, JENTSCHKE, 1990, JORNS & HECHT-BUCHHOLZ, 1985). Inwieweit Al-Toxizität auftritt, ist u.a. vom Ca/Al bzw. Mg/Al-Verhältnis und der Aktivität und Toxizität der vorzufindenden Al-Spezies und der Al-Komplexbildung in der Bodenlösung abhängig. Bei den Al-Spezies nimmt die Toxizität der monomeren Al-Verbindungen von Al^{3+} über $Al(OH)^{2+}$ und $Al(OH)_2^+$ ab. Entgiftend wirken organische Komplexbildung sowie die Bildung von Sulfatkomplexen $(AlSO_4)^+$ (MARSCHNER, 1989). Das flache Wurzelwachstum in sauren Böden und eine häufig beobachtete Abnahme der Feinwurzelbiomassen und Verlagerung des Wurzelwachstums in die Auflagehorizonte nach Versauerungsschüben im Sommer oder Herbst, wird von einigen Autoren auf Al-Toxizität zurückgeführt, da das Ca/Al-Verhältnis der Bodenlösung sinkt und damit - nach ROST-SIEBERT (1985) - die Anfälligkeit der Wurzeln für Al-Toxizität ansteigt (MURACH & WIEDEMANN, 1988; RABEN, 1988, CASSENS-SASSE, 1987). ULRICH (1986b), FRANK (1987), ASCHE & FLÜCKIGER (1987) u.a. betrachten den Rückzug des Feinwurzelsystems aus dem Mineralboden daher als eine Reaktion auf Al-Toxizität, da das Al in den Auflagehorizonten und im humosen Oberboden nur in geringen Gesamtmengen enthalten ist und zudem durch lösliche organische Bestandteile komplexiert und damit 'entgiftet' wird. Als weiterer Effekt von hohen Al-Konzentrationen in der Bodenlösung wird die Hemmung der Ca- und Mg-Aufnahme durch Absenkung der Ladungsdichte und Belegung von Austauschadsorptionsstellen im Apoplasten von Rhizoderma und äußeren Wurzelrindenzellen angesehen (MARSCHNER, 1989; JORNS & HECHT-BUCHHOLZ, 1985).
Die Al-Toxizität als Ursache von Waldschäden wird allerdings von vielen Wissenschaftlern angezweifelt, da die Übertragung der meist in Nährlösungsversuch gewonnenen Ergebnisse auf Freilandbedingungen nur eingeschränkt möglich ist. So sind z. B. die Wurzeln von Fichten- und Buchenkeimlingen unter Freilandbedingungen in der Regel mykorrhiziert, während Nährlösungsversuche oft mit nichtmykorrhizierten Fichten- und Buchenkeimlingen durchgeführt wurden (ROST-SIEBERT 1985; REHFUESS, 1989; KOTTKE & OBERWINKLER, 1990). Zudem wird bei Nährlösungsversuchen zum Teil die Muzigelschicht an der Wurzeloberfläche beschädigt (KOTTKE & OBERWINKLER, 1990). Bei Untersuchungen von ZÖTTL (1985) sowie BAUCH & SCHRÖDER (1982) wurden keine Beziehungen zwischen dem Al-Gehalt in den Feinwurzeln von Fichten - als Maß für die 'Al-Toxizität' - zum phäno-

logischen Krankheitszustand der Bäume festgestellt. ZÖTTL (1985) sieht daher in der Al-Anreicherung in Baumwurzeln einen Aluminiumtoleranzmechanismus. KOTTKE & OBERWINKLER (1993) wiesen als Schutzmechanismus gegen Al-Toxizität die Ausfällung von Al in Form von Hydroxy-Phosphat-Komplexen an den Hyphenoberflächen vom Mykorrhizen und die Einlagerung von Al mit Polyphosphaten in den Vakuolen der Mykorrhizen-Hyphen nach. KOTTKE & OBERWINKLER (1990) nehmen daher an, daß die beobachteten Ab- und Zunahmen der Feinwurzelbiomasse nach Versauerungsschüben von einer jahreszeitlichen Dynamik des Feinwurzeldickenwachstum bestimmt werden.
Der pH-Werte in unmittelbaren Umgebung der Wurzelspitzen von Fichten sind in der Regel deutlich höher als im Restboden (LEISEN et al., 1990; HÄUßLING, 1991). Durchschnittliche pH-Werte der Bodenlösung haben daher nur eine begrenzte Aussagekraft. Eine pH-Anhebung in unmittelbarer Umgebung der Wurzelspitze wurde von RODE (1988) auch bei einjährigen an saure Standorte angepaßten Pflanzenarten gefunden. Arten mäßig saurer und basischer Böden wiesen diesen Mechanismus nicht auf. Höhere pH-Werte in der Rhizosphäre vermindern die Gefahr der Al-Toxizität für die Wurzel. Weitere Mechanismen von Wurzeln zur Verminderung von Al-Toxizität ist die Bildung von Mucilage an Wurzelspitzen (gelartige Schicht mit hoher Bindungskapazität für Al) sowie als Folge von Al-Belastung die Callosebildung im Apoplasten der Rhizodermis wodurch der Al-Transport in die Wurzelrindenzellen allerdings auch die weitere Wurzelstreckung verhindert wird. Möglicherweise wird Al im Apoplasten der Wurzelrindenzelle auch durch Ausscheidung von organischen Komplexbildnern entgiftet (MARSCHNER, 1989).

Nach SCHNEIDER & ZECH (1989), HAUG & OBERWINKLER (1990), CASCÓN et al. (1990), RASPE (1992) u. a. spricht gegen Al-Toxizität als hauptsächliche Ursache von Waldschäden, daß nach physiologisch saurer Düngung mit $MgSO_4$ trotz deutlicher Absenkungen des Ca/Al-Verhältnis in der Bodenlösung keine Wurzelschäden beobachtet werden. Neuere Untersuchungen zeigen, daß bei einigen Standorten das Feinwurzelwachstum von Fichten und Tannen durch physiologisch saure $MgSO_4$-Düngung (SCHNEIDER & ZECH, 1989, CASCÓN et al., 1990, RASPE, 1992) bzw. NH_4SO_4-Düngung (RASPE, 1992) gefördert wird. Ursache hierfür könnte jedoch auch eine von verschiedenen Autoren vermutete entgiftend wirkende Bildung von Al-Sulfatkomplexen im Boden sein (z. B. Marschner, 1989).

Auf sauren Böden wird häufig eine Verlagerung des Wurzelwachstum in die Humushorizonte festgestellt. Dies führt bei Trockenheit zu einer erhöhten Anfälligkeit gegenüber Wasser- und Nährstoffmangel (KAUPENJOHANN 1989). Die Verlagerung des Wurzelwachstum bei sauren Böden ist wahrscheinlich vorrangig auf die relativ höheren Nährstoffgehalte in den Humushorizonten im Vergleich zum Mineralboden zurückzuführen (SCHERFOSE 1990, CA-

SCÓN et al. 1990, SCHNEIDER & ZECH 1989). Bestätigt wird diese Annahme durch Untersuchungen bei denen durch physiologisch saure $MgSO_4$-Düngung bei Mg-Unterversorgung der Waldbestände (bzw. der Böden) eine verbesserte Tiefendurchwurzelung festgestellt wurde, die in enger Beziehung zu den austauschbaren Mg-Gehalten im Mineralboden stand (RASPE, 1992; SCHAAF & ZECH, 1991). Bei Untersuchungen im Höglwald (Bayern) wurde durch saure Beregnung gegenüber normaler Beregnung das Langwurzelwachstum von Fichten in der Humusauflage vermindert und im Mineralboden gefördert, was vermutlich auf die durch die saure Beregnung induzierte hohen Ca- und Mg-Gehalte in der Bodenlösung des Mineralbodens zurückzuführen ist (HÄUSSLING et al., 1991).

10.5.2 NÄHRSTOFFMANGEL

Durch atmogene Säureeinträge und interne Säureproduktion (NO_3^-,HCO_3^-, organische Säuren) werden mobile Anionen im Boden produziert oder eingetragen. Nährstoffverluste entstehen im Boden durch Auswaschung von mobilen Anionen mit M_B-Kationen und Abfuhr von Kationenüberschuß im Erntegut (Holz, Streu). Übersteigen Auswaschung und Nährstoffentzug der M_B-Kationen die Rate der Silikatverwitterung plus der atmogenen Nachlieferung von Alkali- und Erdalkaliionen verarmt der Boden an Nährstoffen. Die Bodenversauerung ist damit maßgeblich an der Entstehung von Nährstoffmängeln beteiligt.

10.5.2.1 NÄHRSTOFFVERSORGUNG VON WÄLDERN IN BADEN-WÜRTTEMBERG UND ZEITLICHE VERÄNDERUNG DER NÄHRSTOFFVERSORGUNG

Im südwestdeutschen Raum wurde in den letzten Jahrzehnten eine Verschlechterung der Nährstoffversorgung von Wäldern festgestellt (Tab. 21, 22). Auf den Moränenstandorten gingen vor allem die K-Gehalte (Tab. 21) und auf Granit und Paragneisstandorten die Mg-Gehalte zurück (Tab. 22). Nach LIU & TRÜBY (1989) deuten Elementgehalte von 4-jährigen Fichtennadeln (IV.4) von $\leq$ 3,5 mg K/g Ts, $\leq$ 0,7 mg Mg/g Ts und $\leq$ 0,2 mg Ca/g Ts auf Nährstoffmängel hin. Eine mangelhafte Versorgung tritt bei 1-jährigen Fichtennadeln (I.1) bei 4,0-4,5 mg K/g Ts, 0,6-0,8 mg Mg/g Ts und 1,0-2,0 mg Ca/g Ts auf (ZÖTTL, 1990).

Tab. 21: Elementgehalte 1-jährigen grüner Nadeln (1.Quirl) von Fichtenbeständen (in mg/g Ts) auf Moränenstandorten im Bayrischen Schwaben und Württembergischen. Oberschwaben (nach HÜTTL, 1985; historische Daten von REHFUESS & MOLL (1965) auf Jungmoränenstandorten und STREBEL (1960) von vergleichbaren Standorten Westbayerns).

Element	1957/58 Strebel (1960) n=21	1961 Rehfuess & Moll (1965) n=18	1983 Hüttl (1985) n=24
N	13,8	14,3	14,3
P	1,5	1,5	1,9
K	7,0	9,8	3,7
Ca	4,0	4,5	3,5
Mg	1,4	1,7	1,1

Tab. 22: Elementgehalte in 1- und 4-jährigen Nadeln von Fichtenbeständen (in mg/g Ts) des Grundgebirgs-Schwarzwald (nach HÜTTL, 1985; FERRAZ, 1985).

	Ferraz 1975/76		Hüttl 1983/84		Ferraz 1975/76		Hüttl 1983/84	
	Granit				Paragneis			
	1-jähr. n=21	4-jähr. n=19	1-jähr. n=20	4-jähr. n=18	1-jähr. n=18	4-jähr. n=15	1-jähr. n=10	4-jähr. n=8
N	13,4	11,4	14,0	11,6	14,2	12,0	14,4	11,3
P	1,8	1,4	1,9	1,3	1,8	1,2	1,9	1,1
K	6,0	5,2	6,0	5,7	6,5	5,2	5,1	5,8
Ca	3,4	4,3	3,1	4,1	2,7	2,8	3,8	4,2
Mg	1,4	0,7	1,0	0,4	1,3	0,7	1,1	0,5

Bestandsaufnahmen zum Ernährungszustand von Tannen- und Fichtenbeständen Baden-Württembergs wurden von HÜTTL (1985) und der Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg im Rahmen der Waldschadensinventur des Jahres 1983 (EVERS & SCHÖPFER, 1988) und des Jahres 1988 (HILDEBRAND & SCHÖPFER, 1993) durchge-

führt (Abb. 50).

Nach diesen Untersuchungen sind geringe Ca-Gehalte[20] in Fichtennadeln vor allem im Schwarzwald, Odenwald und Südwestdeutschen Alpenvorland weitverbreitet (Abb. 50).

Geringe Mg-Gehalte[21] in Fichtennadeln treten landesweit verstreut auf. Extrem niedrige Mg-Gehalte in den Fichtennadeln sind im Odenwald und Schwarzwald weit verbreitet. Eine geringe Mg-Versorgung wurde bei Nadelanalysen von Fichtenbeständen in der Altmoränenlandschaft und der Deckenschotterlandschaft des Südwestdeutschen Alpenvorlandes festgestellt.

Geringe K-Gehalte in Fichtennadeln wurden vor allem im Südwestdeutschen Alpenvorland auf meist lehmigen Substraten gefunden, die nach Bodenanalysen gut mit K versorgt sind. Im Schwarzwald - mit Ausnahme einiger Mangelstandorte im östlichen Südschwarzwald und westlichen Baar-Wutachgebiet - und im Odenwald sind die Fichtenbestände dagegen meist relativ gut mit K versorgt. Geringe K-Gehalte wurden auch bei Nadelanalysen von Fichtenbeständen auf Kalkstein der Schwäbischen Alb ermittelt.

[20] Geringe Nadelgehalte sind < 2 g Ca/kg Ts beim 3. Nadeljahrgang, wobei diese Gehalte wahrscheinlich noch keinen physiologischen Mangel darstellen (HILDEBRAND & SCHÖPFER, 1993).

[21] Mangel bei < 0,3 g Mg/kg Ts beim 3.Nadeljahrgang (HILDEBRAND & SCHÖPFER, 1993).

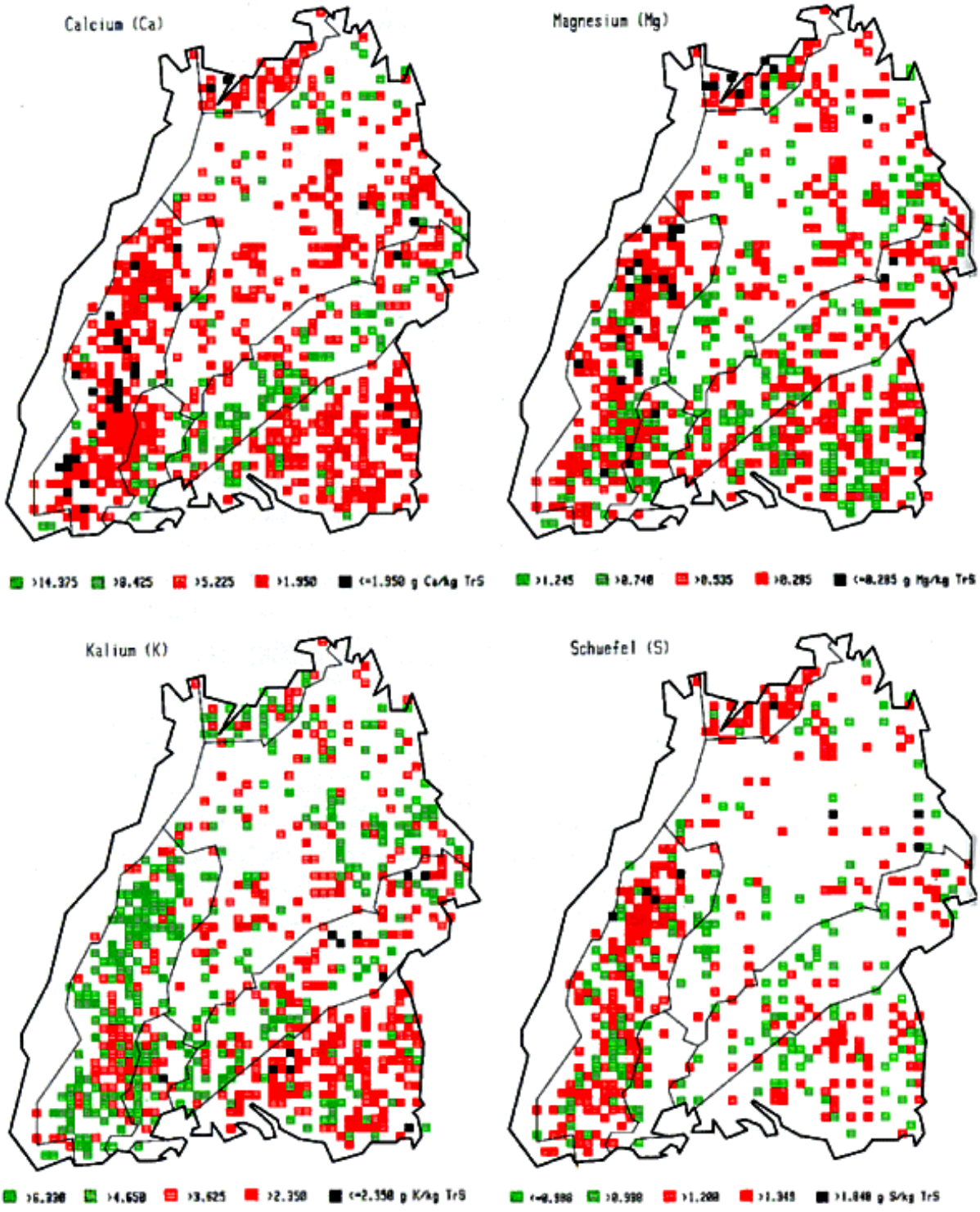


Abb. 50: Ca-, Mg-, K- und S-Gehalte von Fichtennadeln des 3. Nadeljahrgangs bei der IWE 1988 (HILDEBRAND & SCHÖPFER, 1993).

Mn-Mangel ist auf Kalk-Standorten des Neckarlandes und der Schwäbischen Alb sowie auf armen Buntsandstein-Standorten zu finden, wenn bei fortgeschrittener Versauerung das Mn von H^+- und Al-Ionen weitgehend verdrängt wurde. Im Süddeutschen Alpenvorland ist außerdem Zn-Mangel weit verbreitet. Hohe Schwefelgehalte in Fichtennadeln sind entsprechend der Immissionshöhe (Abb. 23, Kap. 5.3.1.5) vor allem im Odenwald und (Nord-) Schwarzwald zu finden.

Im Vergleich zur Waldschadensinventur des Jahres 1983 (EVERS & SCHÖPFER, 1988) nahmen die Ca-Gehalte älterer Fichtennadeln bei der Waldschadensinventur des Jahres 1988 (HILDEBRAND & SCHÖPFER, 1993) landesweit überwiegend ab, lediglich im Schwarzwald ist bei sehr niedriger Ca-Ausgangsgehalten eine leichte Verbesserung der Ca-Versorgung der Fichtennadeln festzustellen. Bei der Mg-Versorgung ist bei guter Ausgangsversorgung vorwiegend eine Abnahme und bei schlechter Versorgung überwiegend eine Zunahme der Mg-Gehalte in den Fichtennadeln zu beobachten. Während sich die Mg-Versorgung im nordwestlichen Schwarzwald deutlich verbesserte nahmen die Mg-Gehalte von Fichtennadel des Odenwaldes bei niedriger Ausgangslage ab. Bei Kalium ist auf Landesebene mit Ausnahme von Standorten mit einer sehr guten K-Versorgung eine Verbesserung der Ernährungssituation festzustellen. Eine Verbesserung der K-Versorgung ist vor allem in den K-Mangelgebieten - Alpenvorland und Neckarland - zu finden. Im Schwarzwald sind dagegen im Vergleich zur Inventur von 1983 neue Wuchsbezirke mit lokaler K-Mangelsituation dazugekommen.

Auf Landesebene ist insgesamt eine Nivellierung der Nährelementgehalte zu beobachten, da die Ca-, Mg- und K-Gehalte bei hoher Versorgung eher abnahmen, während sie bei niedriger Versorgung zunahmen. Die Veränderungen waren in der Regel jedoch gering, so daß die typischen 'Problemareale' weiterhin bestehen. Eine Ausnahme stellt der Odenwald dar, bei dem trotz sehr ungünstiger Ca- und Mg-Versorgungslage eine weitere Abnahme der Nadel-Gehalte zu beobachten ist, was hier vermutlich auf die unverändert hohen säurewirksamen Einträge und auf das geringe Puffervermögen dieser Böden zurückzuführen ist. Die Verbesserung der K- und Mg- und (Ca)-Versorgung auf Mangelstandorten ist wahrscheinlich auf die im Vergleich zur ersten Waldschadensinventur (1983) etwas verbesserte Wasserversorgung in den Jahren 1985 - 88 zurückzuführen (HILDEBRAND & SCHÖPFER, 1993).

10.5.2.2 BEZIEHUNGEN ZWISCHEN BODEN- UND NADELGEHALTEN

Mg-, und Ca-Mangelstandorte sind vor allem pufferämere sandigere Böden (Abb. 51) mit starker Bodenversauerung und ungünstiger Humusform ('Faktorenkomplex Bodenversauerung'). Im Gegensatz zu den Standorten mit geringen Mg- und Ca-Nadelgehalten sind ge-

ringe K-Gehalte in den Nadeln von Fichten vor allem auf lehmigen Standorten festzustellen (Abb. 51) ohne daß ein deutlicher Zusammenhang mit der Humusform erkennbar ist. Lediglich in der schlechtesten Versorgungsstufe ist eine Zunahme der Rohhumusformen erkennbar (HILDEBRAND & SCHÖPFER, 1993).

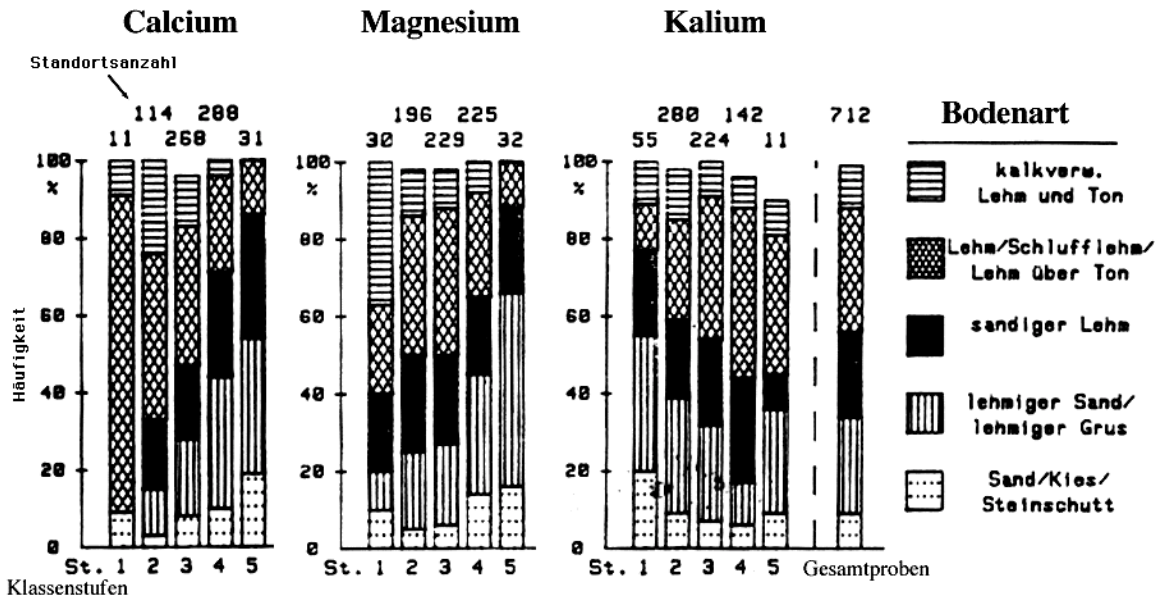


Abb. 51 Ergebnisse der terrestrischen Waldschadensinventur des Jahres 1988: Beziehungen zwischen den Ca-, Mg- und K-Gehaltsklassen von Fichtennadel des 3. Nadeljahrgang (Abzisse) und der Häufigkeit verschiedener Bodenarten (Ordinate) (Klasseneinteilung der Nadelgehalte entsprechend Abb. 41: von Klassenstufe 1 bis 5 abnehmende Gehalte; modifiziert nach HILDEBRAND & SCHÖPFER, 1993).

Die Mg- und Ca-Gehalte der Nadeln zeigen häufig eine gute Beziehungen zu den austauschbaren Bodengehalten. Im Gegensatz dazu konnten zwischen K-Gehalt der Nadeln und dem austauschbaren K-Gehalt im Boden nur sehr lose Beziehungen gefunden werden (LIU & TRÜBY, 1989; HILDEBRAND & SCHÖPFER, 1993). Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt auch KAUPENJOHANN (1989), der allerdings auch für Mg nur eine sehr lose Beziehung zwischen Boden- und Nadelgehalten feststellte.

Die Ursache für die geringe Korrelation zwischen den austauschbaren K-Gehalten im Boden und den K-Gehalten in den Nadel ist in der Regel eine selektive K-Verarmung der Aggregatoberflächen (vgl. Abb. 5, Kap. 3.2), die durch die Analyse des Gesamtbodens auf austauschbares Kalium nicht erfaßt wird. Gute Beziehungen zwischen Nadel- und Bodenanalysen ergeben sich daher unter Berücksichtigung der Bodenstruktur, indem die Austauscherlösung durch natürlich gelagerte Bodensäulen perkoliert wird (HILDEBRAND, 1990). Die Intensität der

strukturgebundenen Ungleichgewichte zwischen den Aggregatoberflächen und dem Aggregatinneren sind vom Bestandesalter, der Aggregatgröße und den Ausgleichsreaktionen (Massenfluß, Diffusion und Aggregatneubildung durch Bodenorganismen) abhängig. Die Ungleichgewichte sind auf gut verlehmten Moderstandorten am stärksten ausgeprägt. Auf Mullstandorten sorgt die hohe biologische Aktivität für eine hohe Aggregatneubildungsrate, während auf Rohhumusstandorten geringe Aggregierung mit geringen Nährstoffvorräten nur zu wenig ausgeprägten Ungleichgewichten führen (HILDEBRAND, 1988b). Mit dem Bestandesalter nimmt die bevorzugte Verarmung der Aggregatoberflächen deutlich zu, da der in der Biomasse akkumulierte Kationenüberschuß zum größten Teil aus dem begrenzten Element-Pool der von Wurzeln erreichbaren Oberflächen stammt. Da Kalium vorzugsweise durch Diffusion zur Wurzel transportiert wird und damit dessen Verfügbarkeit in sehr viel stärkerem Ausmaß von der Durchwurzelung abhängig ist als die Verfügbarkeit der meist in höheren Konzentrationen in der Bodenlösung und somit überwiegend durch Massenfluß transportierten Elemente Ca und Mg, sind die Unterschiede zwischen der K-Versorgung der Pflanzen und den K-Gehalten des Gesamtbodens bei 'gestörten' Bodenproben (stark ausgeprägte selektive Verarmung) viel stärker ausgeprägt (HILDEBRAND, 1989b). Kalium-Mangel ist daher vor allem auf lehmigen Standorten insbesondere des Südwestdeutschen Alpenvorlandes (Jung- und Altmoräne) teilweise bei gleichzeitig geringer Ca-Versorgung (vor allem Altmoräne und Deckenschotter) weitverbreitet (HILDEBRAND & SCHÖPFER, 1993). Durch Einlagerung von Al-Hydroxopolymere in die Zwischenschichten ist bei starker Versauerung eine Abnahme der K-spezifischen Bindungspositionen bei den Tonmineralen zu beobachten. Die K-Sorption wird dann zusehend wie die der anderen M_B-Kationen von variablen Ladungen gesteuert und damit auswaschungsanfälliger (HILDEBRAND, 1986).
Vergleiche des Verhältnisses Pflanzenaufnahme zu Bodenauswaschung für die Kationen Ca und Mg zeigen für Ca eine höhere Aufnahme, während Mg zu einem relativ hohen Anteil aus dem Boden ausgewaschen wird (KAUPENJOHANN, 1989). Die Unterschiede in der 'Auswaschbarkeit' dieser beiden Elemente sind auf deren unterschiedlichen Sorptionseigenschaften zurückzuführen. So zeigen Untersuchung zur Ermittlung von Ca/Mg-Gapon-Koeffizienten , daß Ca besser sorbiert wird als Mg (HILDEBRAND, 1987).

Direkte Einwirkungen von Säuren auf die Blätter können z. B. über eine erhöhte Mg-Auswaschung aus den Blättern den Mg-Mangel verstärken. Dies gilt besonders für Standorte, die häufig sauren Nebel ausgesetzt sind. (HÜTTL, 1987; MÜNCH et al., 1990; REHFUESS & BOSCH, 1986). Eine Hemmung der Mg-Aufnahme erfolgt außerdem durch NH_4^+ - (LIU 1988) und Al-Ionen vermutlich in Folge von Ionenantagonismen bei deren Aufnahme (KAUPENJOHANN, 1989; REHFUESS & BOSCH, 1986).

Nutzungsbedingte Basenentzüge durch (historische) intensive Waldnutzung spielen für die Verschlechterung der Mg-Versorgung ebenso eine maßgebliche Rolle. Mg-Mangelbestände weisen daher häufig signifikant niedrigere Humusgehalte im Oberboden als vergleichbare Standorte auf (ZÖTTL, 1990). Mg-Einträge aus der Luft, die zu einer Verbesserung der Mg-Versorgung der Pflanzen beitragen können, entstammen hauptsächlich dem Meerwasserspray. Die Einträge sind daher in Norddeutschland deutlich höher als in Süddeutschland. Süddeutsche Standorte sind daher für Mg-Mangel anfälliger (MATZNER, 1988; ZÖTTL, 1990).
Auch die Witterung beeinflußt die Nährstoffversorgung von Pflanzen und die Gehalte an austauschbaren Kationen im Boden. Nach LIU (1988) bewirkte eine verstärkte Mineralisation der organischen Substanz im feuchteren Jahr 1986 gegenüber dem trockeneren Jahr 1984 einen Anstieg der austauschbaren K-, Mg- und Ca-Gehalte des Oberbodens und führte dadurch zu einer verbesserten Versorgung der Nadeln mit diesen Elementen und zu einem Rückgang der Waldschäden. Durch Düngung gehen die als Folge von Nährelementmängeln auftretenden Schäden in der Regel schnell zurück. Die rasche Aufnahme der gedüngten Nährelemente und die schnelle Revitalisierung der Bäume deuten darauf hin, daß die Funktionalität des Wurzelsystems der geschädigten Bäume meist nicht gestört ist (HÜTTL, 1987).

10.5.3 NÄHRSTOFFBILANZEN SAURER WÄLDER

In Tab. 23 sind Kationen-Bilanzen verschiedener Wäldbestände auf stark versauerten Böden dargestellt. Die Bilanzen verdeutlichen die Bedeutung der atmogenen Nährstoffeinträge für die Nährstoffversorgung der Waldbäume auf sauren Böden. Wird die gesamte Biomasse dem Boden wieder zugeführt (GD-OUT) wie es für natürliche, ungenutzte Waldökosysteme der Fall ist, so findet bei den dargestellten Standorten allein durch atmogene Einträge eine K- und Ca-Anreicherung der Böden statt.

Tab. 23: Komponenten des M_B-Kationenhaushalt (in kg ha^{-1} a^{-1}; Gesamtdeposition, Nettoaufnahme, Output) und Vorräte an austauschbaren M_B-Kationen (kg/ha; Biomassevorrat, Bodenvorrat) saurer Böden des Sollings (MATZNER, 1988), des Fichtelgebirges (Oberwarmen-Steinach, Wülfersreuth; KAUPENJOHANN, 1989) und des Bärhalde-Granitgebietes im Südschwarzwald (BRAHMER, 1990)

	SOLLING BUCHEN-ALTBESTAND			SOLLING FICHTEN-ALTBESTAND			OBERWARMENSTEINACH FICHTENJUNGBESTAND		
	K	Mg	Ca	K	Mg	Ca	K	Mg	Ca
GESAMTDEPOSITION (GD)	6,7	2,9	17,1	8,1	3,8	18,2	9,6	2,5	10,0
NETTOAUFNAHME (NA)	6,6	1,7	6,7	6,2	1,1	5,6	31,3	5,7	54,4
OUTPUT (OUT)	3,4	3,1	9,4	3,8	5,8	14,1	15,2	2,3	8,0
GD - OUT	3,3	-0,2	7,7	4,3	-2,0	4,1	-5,6	0,2	2,0
GD - OUT - NA	-3,3	-1,9	1,0	-1,9	-3,1	-1,5	-36,9	-5,5	-52,4
BIOMASSEVORRAT	370	93	405	500	68	470	*	*	*
austauschb. Bodenvorrat	359	64	380	395	72	250	*	*	*
	WÜLFERSREUTH FICHTENJUNGBESTAND			VILLINGEN FICHTEN-ALTBESTAND			SCHLUCHSEE FICHTENALTBESTAND		
	K	Mg	Ca	K	Mg	Ca	K	Mg	Ca
GESAMTDEPOSITION (GD)	13,2	3,5	15,2	1,9	0,8	6,2	2,1	1,0	5,9
NETTOAUFNAHME (NA)	19,1	9,3	68,1	3,2	0,8	6,6	7,9	2,0	19,7
OUTPUT (OUT)	11,3	8,1	13,6	2,7	2,0	5,6	8,7	2,7	16,4
GD - OUT	1,9	-4,6	1,6	-0,8	-1,2	0,6	-6,6	-1,7	-10,5
GD - OUT - NA	-17,2	-13,9	-76,5	-4,0	-2,0	-6,0	-14,5	-3,7	-30,2
BIOMASSEVORRAT	*	*	*	194	49	401	154	35	290
austauschb. Bodenvorrat	*	*	*	545	179	365	126	24	67

* nicht angegeben
Nettoaufnahme = Bestandesaufnahme - Streufall - Kronenraumauswaschung
Output = Output mit dem Sickerwasser
GD - Out = durchschnittliche langjährige Kationenvorratsänderung ohne nutzungsbedingten Nährstoffentzug
GD - Out - NA = aktuelle jährliche Kationenvorratsänderung
Biomassevorräte = M_B-Kationenvorräte im Aufwuchs
Bodenvorräte = Vorräte austauschbarer Kationen

Verluste ergeben sich dagegen bei allen Böden bei Mg. Mg ist sehr häufig das Element, das in sauren Böden im Mangel vorliegt. Die leichtere Auswaschbarkeit von Mg ist auf die - im Vergleich zum Ca - geringere Bindung an Austauscheroberflächen zurückzuführen (HILDEBRAND, 1987; KAUPENJOHANN, 1989), weshalb saure Depositionen bevorzugt

zu Mg-Verlusten führen. Bei den Standorten 'Schluchsee' und 'Villingen' beruhen die Output-Messungen auf Gebietsabflußmessungen. Die relativ hohen M_B-Kationenverluste des Schluchseegebietes sind daher aufgrund der dort überwiegend vertikalen Fließwege des Sickerwassers auf Pufferreaktionen im Untergrund-Gestein zurückzuführen und deshalb nicht mit den anderen Bilanzen vergleichbar.

Die aktuelle jährliche Kationen-Vorratsänderung (GD-Out-NA) führt bei allen Elementen durch die Nährstoffaufnahme zu Bodenvorratsabnahmen an austauschbaren M_B-Kationen. Während bei den Altbeständen relativ geringe Nährstoffverluste durch Pflanzenaufnahme auftreten, die meist weitgehend durch die Verwitterung ausgeglichen werden können, sind die Nährstoffverluste durch Pflanzenaufnahme bei Jungbeständen (Oberwarmensteinach, Wülfersreuth) sehr hoch. Die hohen Nährstoffaufnahmeraten können auf verarmten Böden sehr rasch zur Erschöpfung der austauschbaren Vorräte an diesen M_B-Kationen führen. In Oberwarmensteinach und Wülfersreuth beträgt z. B. die Mg-Aufnahme pro Jahr ca. 23 - 20 % der gesamten austauschbaren Mg-Bodenvorräte (KAUPENJOHANN, 1989).

In sauren Böden liegt ein Großteil der Nährstoffe in der Biomasse gebunden vor (Tab. 23). Bei Entfernung der gesamten Biomasse ist der Boden aus eigener Kraft nicht mehr in der Lage einen neuen Bestand aufzubauen. Hierin wird die Destabilität von Waldökosystemen auf sauren stark verarmten Böden sichtbar. Ungünstige äußere Bedingungen können zum Beispiel durch Witterungsstreß (LIU, 1988; REHFUESS, 1990), aber auch durch Veränderung der Immissionssituation eintreten und deutliche Auswirkungen haben. Eine Veränderung der Immissionssituation ist ab ca. dem Jahr 1970 aufgrund der technischen Ausfilterung der meist basischen Verbrennungsstäube bei gleichzeitig ansteigenden N- und S-Depositionen eingetreten. Der verstärkte Eintrag mobiler Anionen führte zu beschleunigten Auswaschungsverlusten bei gleichzeitig verringerter Nachlieferung von M_B-Kationen (KAUPENJOHANN, 1989). Nach einer Modellrechnung von KAUPENJOHANN (1989) führte dies in Oberwarmensteinach (Fichtelgebirge) in den letzten zwei Jahrzehnten zu einer Abnahme der Basensättigung der Böden von 7 auf 4 %.

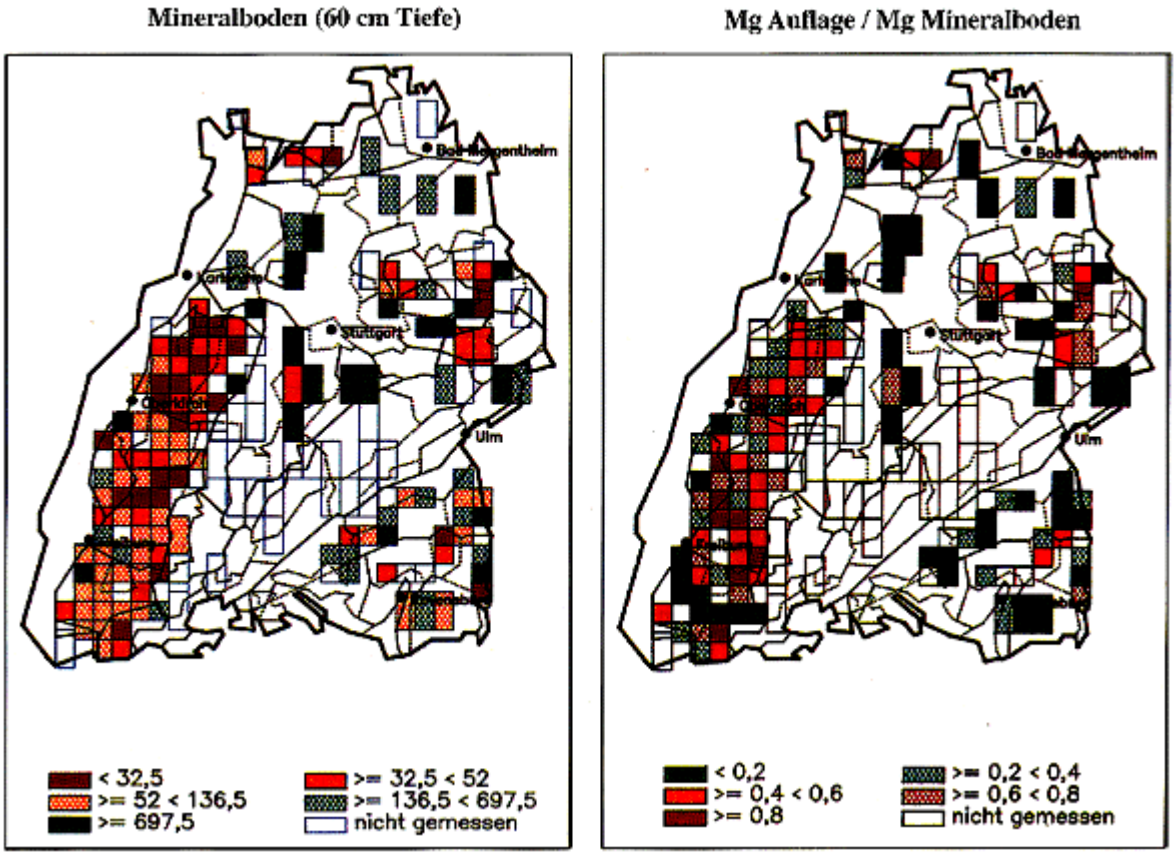


Abb. 52: Linke Grafik: Austauschbares Mg (kg/ha) in 0- 60 cm Bodentiefe in Mineralböden Baden-Württembergs ohne Standorte mit freiem Carbonat (HILDEBRAND, 1994). Rechte Grafik: Anteil des in der Auflage gespeicherten austauschbaren Magnesiums im Verhältnis zum gesamten austauschbaren Mg in 0 - 60 cm Bodentiefe (HILDEBRAND, 1994).

Die austauschbaren Mg-Mengen im Mineralboden (0 - 60 cm Bodentiefe) und der Anteil des in der Auflage gespeicherten austauschbaren Magnesiums von Standorten Baden-Württembergs verdeutlicht die schlechte Mg-Versorgung vieler saurer Standorte (Abb. 52). Insbesondere zeigt sich, daß bei starker Versauerung ein Großteil der Vorräte an Basischen Kationen in der Auflage gespeichert werden. Dies hat zur Folge, daß einer Verlagerung der Mg-Aufnahme der Waldbäume in den Auflagehorizont erfolgt und erklärt zu einem großen Anteil die starke Wtterungsabhängigkeit der Nährstoffaufnahme von Wäldern auf sauren Böden (HILDEBRAND, 1994).

10.5.4 SCHWERMETALLE

Nährlösungsversuche zeigen, daß Schwermetalle (z. B. Cd, Zn, Hg) toxische Effekte auf Wurzeln von Fichtenkeimlingen ausüben können (GODBOLD, 1984). Da in sauren Böden die Verfügbarkeit der Schwermetalle deutlich erhöht wird, könnte den Schwermetallen auch eine Rolle bei den Waldschäden zukommen. Fichten können Schwermetalle aus dem Boden aufnehmen. TRÜBY & ZÖTTL (1989) wiesen auf den von ihnen untersuchten stark belasteten Standorten nach, daß 75 % des in den Bäumen enthaltenen Bleis, Cadmiums und Zinks fast ausschließlich aus dem Boden aufgenommen wurden. Untersuchungen auf stark mit Pb, Cu und Zn belasteten Standorten ergaben ebenfalls eine hohe Pflanzenaufnahme. Es wurde jedoch im Vergleich zu unbelasteten Standorten keine Vitalitätsminderungen der Bäume festgestellt (TRÜBY & ZÖTT, 1990). Im Hinblick auf die aufgetretenen Waldschäden spielen die Schwermetalle daher höchstwahrscheinlich keine große Rolle (TRÜBY & ZÖTTL, 1990; ZÖTTL, 1990).

11. MAßNAHMEN

Trotz erster Erfolge bei der Verminderung der SO_2-Emissionen liegen die säurewirksamen Immissionen in der Regel noch deutlich über den natürlichen Versauerungsraten. Säurewirksame Immissionen stellen die größte Versauerungsquelle in sauren Böden dar. Insbesondere im Hinblick auf die negativen Auswirkungen starker Bodenversauerung auf 'Bodenfruchtbarkeit', Grund- und Oberflächenwasser sind weitere Emissionsminderungsmaßnahmen erforderlich. Besonderes Augenmerk ist dabei - auf Grund der zunehmenden N-Sättigung der Wälder - auf die Minderung der N-Emissionen zu richten, da diese nicht nur zur Bodenversauerung beitragen, sondern auch unerwünschte Auswirkungen auf die Trinkwasserqualität haben können. Da Emissionsminderungsmaßnahmen nur mittel- bis langfristig umsetzbar sind bzw. umgesetzt werden und der Erfolg dieser Maßnahmen eine multilaterale Zusammenarbeit erfordern (BRÄUTIGAM et al. 1988), sollten auch weitere Maßnahmen auf nationaler Ebene ergriffen werden (z. B. forstwirtschaftliche Maßnahmen) um eine fortschreitende, überwiegend anthropogen bedingte starke Bodenversauerung zu verhindern. Für eine effektive Handlungs- und Emissionsminderungsstrategie ist die Frage welche Säureeinträge in Böden langfristig ohne schädliche Auswirkungen toleriert werden können von zentraler Bedeutung. Solche sog. 'ccritical loads' wurden für N- und S-Einträge erarbeitet (NILSSON, 1988; SCHULZE et al., 1989).

11.1 CRITICAL LOADS

'Critical loads' stellen ein quantitatives Maß bzw. 'Schwellenwerte' für einen oder mehrere Belastungsfaktoren dar, unterhalb denen nach dem heutigen Stand des Wissens keine nachteiligen Effekte für einzelne Elemente eines Ökosystems oder das gesamte Ökosystem zu erwarten sind (SCHULZE et al., 1989).

Die Abschätzung von 'critical loads' für säurewirksame Einträge erfolgt unter der Annahme, daß sich die Bodeneigenschaften bei einem konstant bleibendem M_B-Kationenpool nicht verändern. Die Stabilität der Bodeneigenschaften ist somit langfristig gewährleistet, wenn die M_B-Kationennachlieferung aus der Verwitterung der Basenauswaschung in Folge der S- und N-Deposition (ohne Berücksichtigung der Versauerung durch organische Anionen) entspricht. Während die Bestimmung von 'critical loads' für Schwefel relativ einfach ist, da die S-Einträge auf lange Sicht den S-Austrägen entsprechen (siehe Kap. 5.2.2), ist eine Bestimmung von 'critical loads' für Stickstoff aufgrund der Komplexizität des N-Kreislaufs bzw. des unzureichenden Wissensstands sehr viel schwieriger. Außerdem stellt Stickstoff ein vielfach (Anm.: immer weniger) die Biomasseproduktion begrenzender Faktor (SCHULZE et al.,

1989), so daß bei N-Mangel die N-Einträge einen positiven Effekt auf das Waldwachstum haben. Bei N-Mangelstandorten wird Stickstoff im Boden weitestgehend gespeichert (Biomasse, Humus), so daß dort meist nur sehr geringe Basenverluste in Folge von Nitrat-Auswaschung auftreten. Aus obigen Überlegungen können zur Berechnung von 'critical loads' Gl. 30 und Gl. 31 abgeleitet werden.

(Gl. 30) $$\text{'critical load'} = BN_V = S_D + N_A$$

BN_V = Basennachlieferung aus der Verwitterung
S_D = H^+-Deposition aus der Schwefeldeposition
N_A = Basenauswaschung in Folge von Nitrat-Aauswaschung

Die N-Deposition kann um die Netto-N-Immobilisierung (= N-Immobilisierung in stabile Huminsäuren minus N-Mineralisierung) und die Netto-N-Aufnahme in die Pflanzen höher sein als die N-Auswaschung. Daraus ergibt sich:

(Gl. 31) $$N_D \leq N_{Pflz.} + N_{Netto\text{-}Immb.} + N_A$$

N_D= N-Deposition
$N_{Pflz.}$= N-Nettopflanzenaufnahme
$N_{Netto\text{-}Immb.}$= N-Nettoimmobilisierung
(N-Immobilisierung in stabile N-Verbindungen minus N-Mineralisierung;
Annahme: 0,07 - 0,14 kmol IÄ·ha·a)
N_A = N-Auswaschung

Die Basennachlieferung aus der Verwitterung ist von der Pufferkapazität[22] des Ausgangsgesteins (Bodens) abhängig. Nach diesem Ansatz errechnen sich in Abhängigkeit von der Gesteinsart die in Abb. 53 dargestellten 'critical loads' für Schwefel und Stickstoff.

[22] Die abgeschätzten Verwitterungsraten verschiedener Gesteine sind in Tab. 12 (Kap. 6) aufgeführt.

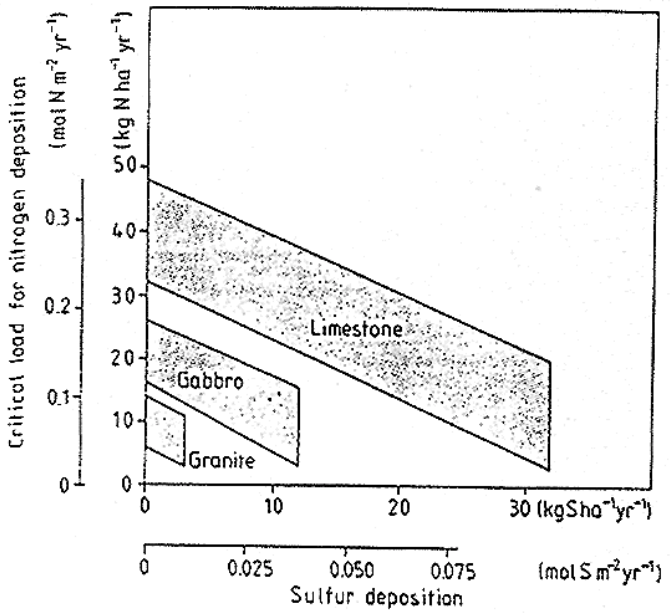


Abb. 53 'Critical loads' für die N- und S-Deposition (SCHULZE et al., 1989).

Wie aus Abb. 53 zu erkennen, weisen die tolerierbaren N-Einträge bei vorgegebenen S-Einträgen einen Spielraum auf. Dieser 'Spielraum' dient zur Berücksichtigung standortsabhängiger Faktoren wie z. B. ehemalige Nutzung, N-Speicherfähigkeit des Standortes usw..
Wird auch der N-Einfluß der zu Veränderungen bei Vegetationszusammensetzung führen kann berücksichtigt - ein Großteil der Pflanzenarten der Roten Liste kommen vorzugsweise auf N-armen Standorten vor - , verringern sich die tolerierbaren 'critical N-loads' entsprechend (Tab. 24).

Tab. 24: 'Critical loads' für Stickstoff (kg $N \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$) für verschiedene Ökosysteme (SCHULZE et al., 1989).

Ökosystem	'critical load' (kg $N \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$)
Laubwald	5 - 20
Koniferenwald	3 - 15
Grasland	3 - 10
Hochmoor	3 - 5

11.2 FORSTWIRTSCHAFTLICHE MAßNAHMEN

Als forstwirtschaftliche Maßnahmen kommen Düngungsmaßnahmen sowie die Beeinflußung der Böden durch die Nutzungsintensität der Wälder, die Baumartenwahl und die Bestandesführung in Frage. Durch forstwirtschaftliche Maßnahmen können externe atmosphärische Säureinträge reduziert und Quellen ökosysteminterner Säureproduktion gemindert werden. Die folgenden Ausführungen beruhen auf Vorschlägen von ULRICH (1986b), KREUTZER (1989b) und EDER (1990).

11.2.1 BEWIRTSCHAFTUNGSMAßNAHMEN ZUR VERMINDERUNG EXTERNER SÄUREQUELLEN

Die atmosphärischen Säureeinträge in Waldbestände sind von der Niederschlags- und Interzeptionsdeposition abhängig. Die Interzeptionsdeposition, die von Größe, Art und chemischen Zustand der Akzeptoroberfläche abhängig ist (siehe Kap.5.3.1), kann durch die Baumartenwahl, die Bestandesdichte und die Bestandesführung beeinflußt werden. Mögliche Maßnahmen zur Verringerung der Interzeptionsdeposition sind:

- Verstärkter Anbau von Laubbäumen statt Koniferen bzw. Umbau von Koniferenreinbeständen in Mischbestände
- Verringerung der Bestandesdichte (nicht in extrem niederschlagsreichen Gebieten)
- Dichteres Pflanzen der Bestandesränder (zur Verringerung der Windgeschwindigkeit im Bestand)
- Aufrechterhaltung möglichst geschlossener Bestände und Vermeidung von Kahlhieben und Schneisen zur Vermeidung von Turbulenzen.

11.2.2 BEWIRTSCHAFTUNGSMAßNAHMEN ZUR VERMINDERUNG INTERNER SÄURE-ENTSTEHUNG

Bedeutende Ökosystem-interne H^+-produzierende Elementkreisläufe, die durch forstwirtschaftlichen Maßnahmen beeinflußbar sind, sind der Kationen- und Stickstoff-Kreislauf.
Um den Kationenüberschußexport saurer Böden möglichst gering zu halten, sollte die Erntenutzung auf das Stammholz beschränkt werden. Schlag- und Rindenabfälle sollten im Bestand verbleiben oder zurückgeführt werden. Der Zuwachs sollte durch weite Bestandesbegründung und starke Durchforstung auf das waldbaulich und ertragskundlich vertretbare Maß gehalten werden. Die Umstellung dicht geschlossener Bestände auf geringere Bestockungsgrade sollte allerdings zur Vermeidung einer Überschuß-Nitrifikation nur langsam erfolgen. Eine weite Bestandesführung fördert außerdem eine ausgeglichene Zersetzungsrate der orga-

nischen Substanz und verringert dadurch die Kationenüberschußakkumulation im Auflagehumus. Durch eine solche Auflichtung wird gleichzeitig die leicht zersetzbare Streu liefernde Kraut- und Strauchschicht gefördert, welche nach Baumfällung durch Bodenbedeckung und Nährelementaufnahme den Mineralisationsschub und die damit verbundene Nährstoffauswaschung abschwächt. Kahlschläge sollten auf jeden Fall vermieden werden.
Vom Fichtenreinbeständen sollte weitgehend abgesehen werden, da die Fichte die Streuzersetzung hemmt, durch schnelle Zuwächse dem Boden hohe Nährstoffmengen entzieht und auf einigen Standorten die Podsolierung fördert. Es ist daher bei Fichtenbeständen ein Umbau auf Laub- und Mischwälder anzuraten. Da Laubbäume in der Regel ein tieferreichendes Wurzelsystem besitzen als Nadelbäume, wird durch deren Anbau meist die Nitrat- und Nährstoffauswaschung verringert. Vermieden werden sollte auch ein Anbau von Fichte nach Buche, da die Hauptwurzelmasse von Fichte meist im Oberboden lokalisiert ist und somit die durch Mineralisation und Nitrifikation der N-Rückstände des Buchenvorbestand freigesetzten Nitrate von der Fichtenwurzel nur zu einem geringen Teil aufgenommen werden.

11.2.2 DÜNGUNG

Durch Düngungsmaßnahmen (z. B. Kalkung) kann die Bodenversauerung kompensiert bzw. stark versauerte Böden melioriert werden.
Im Vergleich zu ungekalkten Flächen zeigen sich bei gekalkten Flächen älterer Kalkungsversuche im Schwarzwald auch heute noch positive Effekte dieser Maßnahme, wie verbesserte Humusform, erhöhte Regenwurmaktivität und höhere pH-Werte in Humusauflage und oberen Mineralboden (ALDINGER, 1983).
Von Tiefumbruchverfahren als Meliorations- bzw. Düngungsmaßnahme saurer Böden ist abzuraten, da sie einen unverhältnismäßigen Eingriff ins Ökosystem darstellen und zumindest in den ersten Jahren nach der Melioration zu beträchtlichen Nitrat-Verlusten führen (WENZEL, 1989). Ein Vorteil von Tiefumbruchverfahren ist die gleichmäßige Vermischung der verfügbaren Nährstoffvorräte im Boden, womit wahrscheinlich eine hohe Tiefendurchwurzelung zu erreichen wäre.
Werden Kalkungsmaßnahmen zur Melioration saurer Böden erwogen, sollten kompensatorische Kalkungsmaßnahmen im Vordergrund stehen. Unter Kompensationskalkung versteht man den Ausgleich schädlicher saurer Einträge durch Aufbringen von Kalk auf den Boden, um eine weiter fortschreitende Bodenversauerung zu vermeiden. Da es günstig ist dabei gleichzeitig die Mg-Versorgung zu verbessern, sollten vor allem Mg-haltige Kalke ausgebracht werden. Der basische Gegenwert der durchschnittlichen jährlichen H^+-Deposition Baden-Württembergs (= 2 kmol H^+) liegt bei etwa 55 kg $CaO \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$ (≈ 109 kg $CaCO_3$; GUS-

SONE, 1987).
Die größte Gefahr von großflächigen Kalkanwendungen wird in der Anfachung der Nitrifikation und nachfolgender Nitrat-Verunreinigung des Grundwassers gesehen, weshalb Kalkungsmaßnahmen normalerweise mit geringen Mengen durchgeführt werden. Daher wird in der Regel bei oberflächlicher Kalkausbringung nur ein leichter, akzeptabler NO_3-Anstieg festgestellt, was durch eine Vielzahl von Untersuchungen belegt ist (WENZEL, 1989, KREUTZER & SCHIERL, 1989, BEESE & PRENZEL, 1985, OLDIGES, 1989, KREBS, 1989, MATZNER et al, 1985). Im Solling bewirkten selbst Kalkgaben von 300 dt/ha nach einer Versuchsdauer von 5 Jahren keinen Nitratanstieg im Sickerwasser (BEESE, 1989). Trotz zahlreicher Untersuchungen mit geringer NO_3-Auswaschung sind Kalkungen insbesondere aufgrund der zunehmenden Stickstoff-Anreicherung der Böden nicht auf allen Standorten unbedenklich, wie die Untersuchungen auf den stark N-übersättigten Flächen des Höglwalds zeigen. Dort wurden bei hohen NO_3-Gehalten der Bodenlösung bereits bei ungekalkten Parzellen (76 mg NO_3^-/l im Mittel mehrerer Jahre) bei gekalkten Parzellen im Oberboden Spitzenwerte von über 250 mg NO_3^-/l in der Bodenlösung gemessen (KREUTZER & SCHIERL, 1989). Vor Kompensationskalkungen sollte daher eine Risikoabwägung unter besonderer Berücksichtigung des N-Haushalts der Böden und der regionalen Situation der Grundwasserqualität stattfinden (KREUTZER & SCHIERL, 1989). Die obigen Versuche zeigen zudem, daß eine oberflächig aufgebrachte Kalkung mit langsam wirkenden Carbonaten nur zu einer langsamen Tiefenverlagerung der basischen Kationen führt, was meist eine Fördung des Feinwurzelwachstums im Auflagehorizont und eine Verminderung des Feinwurzelwachstum im Mineralboden zur Folge hatte. Das durch eine oberflächige Kalkung geförderte Wurzelwachstums im Auflagehorizont erhöht bei trockener Witterung die Anfälligkeit der Waldbestände für Nährstoff- und Wassermangel (ULRICH, 1986b; PERSSON, 1988). Die Tiefenverlagerung der Wurzeln könnte bei Kalkungsmaßnahmen auf den meisten Standorten wahrscheinlich durch Beimischung von gut löslichen Neutralsalzen (z. B. $MgSO_4$) gefördert werden.

Zur Behebung von Nährelementmängeln von Wäldern ist eine gezielte nach Nadel- und/oder Bodenanalysen bemessene Düngung erforderlich (LIU & TRÜBY, 1989). Die Erfolge von Düngungsmaßnahmen sind durch viele Untersuchungen nachgewiesen (HÜTTL, 1989, ISERMANN, 1987; LIU, 1988). Bei Mg-Mangel wurden durch Düngung Mg-haltiger Kalke meist vitälitätssteigernde Effekte erzielt. Durch Düngung von Mg-haltigen Kalken wird zudem die Bodenreaktion und SNK des Bodens erhöht. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Karbonate ist jedoch die Düngewirkung im Vergleich mit sulfatischen Mg-Formen verzögert, so daß bei starkem akuten Mg-Mangel im Einzelfall eine schneller wirkende $MgSO_4$-Dün-

gung zu bevorzugen ist. Die Nachhaltigkeit einer $MgSO_4$-Düngung hängt von der SO_4^{2-}-Mobilität im Boden ab. Bei hoher Anionenspeicherung ist die Nachhaltigkeit der Düngung beachtlich (KAUPENJOHANN & ZECH, 1989a; 1989b), während bei geringer Anionenspeicherung Mg schnell wieder ausgewaschen wird (HILDEBRAND, 1988a).

12 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Literaturstudie wird der Forschungstand zur Bodenversauerung unter besonderer Berücksichtigung der Situation in Baden-Württemberg dargestellt. Bodenversauerung ist im humiden Klima ein natürlicher Prozeß und daher auf lange Sicht ohne anthropogene Eingriffe ein unabänderlicher Prozeß. pH-Wert-Vergleiche und Veränderungen der Austauscherbelegung dokumentierten jedoch in den letzten Jahrzehnten in vielen Gegenden Nord- und Mitteleuropas eine stark zunehmende Bodenversauerung. In Baden-Württemberg sind stark versauerte Böden vor allem auf basenarmen Gesteinen [(Wald-)Böden] im Schwarzwald, Odenwald, und Südwestdeutschen Alpenvorland sowie auf sehr alten Böden (z. B. Feuersteinlehme der Ostalb) anzutreffen.

Ursachen der Bodenversauerung sind atmogene Depositionen vor allem von ionaren S- und N-Verbindungen, die Kationenüberschußaufnahme in Vegetation und Auflagehumus sowie die 'Basenauswaschung' durch Eintrag oder bodeninterner Bildung von mobilen Anionen (HCO_3^-, organische Anionen, NO_3^-). Während die Auswaschung von HCO_3^- und organischen Anionen weitestgehend auf natürliche Prozesse zurückzuführen ist, beruht die anthropogene Versauerung im wesentlichen auf Biomasseexport und atmogenen Depositionen. Die H^+-und NH_4^+-Einträge liegen in Baden-Württemberg im Mittel bei 2 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1}. Höhere Einträge treten in den Luv-Lagen des Westschwarzwaldes und Westodenwalds auf. Im Südwestdeutschen Alpenvorland sind die Protoneneinträge gering, dafür tragen dort höhere NH_4-Einträge zur Versauerung bei. Aufgrund von Emissionsminderungsmaßnahmen ist mittlerweile ein deutlicher Rückgang bei den Sulfat-Einträgen feststellbar, während die N-Einträge weitgehend unverändert sind.

Der Einfluß der verschiedenen Versauerungsursachen auf die weitere Bodenversauerung hängt vom Versauerungsgrad des Bodens und dessen Nutzung ab. Die Kohlensäuredissoziation führt in kalkhaltigen Böden zu sehr hohen Versauerungsraten. Unterhalb pH 5,0 wirkt sie jedoch nicht mehr versauernd, da sie aufgrund ihres hohen pK_S-Wertes ($pK_S \approx 6{,}4$) dann nicht mehr dissoziiert vorliegt. Insbesondere unter ungünstigen klimatischen Verhältnissen bilden sich auf extrem pufferarmen Böden aufgrund der gehemmten Zersetzbarkeit der Streu mächtige Auflagehorizonte sowie aus der Dissoziation starker organischer Säuren mobile organische Anionen bzw. Komplexbildner, die zu einer sehr starken Bodenversauerung führen können. Die sehr starke Versauerung durch organische Anionen bleibt bei diesen Böden jedoch meistens auf den Oberboden beschränkt, da die organischen Anionen größtenteils im Unterboden gefällt und/oder teilweise abgebaut werden.

In Gebieten mit pufferarmen Böden hatte bereits die historische Waldnutzung durch intensi-

ven Biomasseexport (z. B. Streunutzung, Niederwaldbewirtschaftung) und/oder durch 'Entkopplungen' der Stoffkreisläufe (Brandrodung, Kahlschlag, Waldweidenutzung) die Versauerung stark vorangetrieben. Die Wirkung dieser intensiven Nutzung lag vor allem in einer extremen Nährstoffverarmung und manifestierte sich daher vor allem in einer Förderung der Podsolierung. Die nutzungsbedingte Versauerung hat heutzutage durch eine maßvollere Waldnutzung an Bedeutung verloren. Drastisch zugenommen hat indessen in den letzten Jahrzehnten der Eintrag starker anorganischer Säuren durch Immissionen. Die mobilen anorganischen Anionen sind im Gegensatz zu den organischen Anionen auch im tieferen Unterboden mobil und können daher zu einer sehr tiefgründigen Bodenversauerung führen.

Während die Bodenversauerung zu Beginn der Bodenentwicklung in der Regel durch Erhöhung der KAK, der verfügbaren Nährstoffmengen und der Durchwurzelungstiefe positive Auswirkungen auf die Standortseigenschaften der Böden hat, nehmen bei starker Bodenversauerung die verfügbaren Nährstoffvorräte an austauschbaren Kationen wieder ab und die KAK des Bodens sinkt durch Einlagerung von Al-Hydroxoverbindungen. Bei sehr starker Bodenversauerung setzt Tonzerstörung ein. Der Mineralboden verarmt zusehends an Nährstoffen und es bilden sich Auflagehorizonte, in denen ein Großteil der verfügbaren Nährstoffe gebunden ist. Die Zersetzerfauna wird bei sauren Böden vor allem von weniger leistungsfähigen Meso- und Mikrofaunengruppen dominiert, die tiefwühlenden Makrofaunengruppen verschwinden zunehmend, wodurch die Bioturbation vermindert wird. Inwieweit hohe anthropogene Einträge von sauren Immissionen zu einer Veränderung des Humuskörpers und der Zusammensetzung und Leistungsfähigkeit der Bodenfauna geführt haben, wurde durch saure Beregnungsversuche untersucht. Aufgrund der bei verschiedenen sauren Böden unterschiedlichen (kurzfristigen) Auswirkungen von saurer Beregnung auf den Nährstoffhaushalt und den pH-Wert der Bodenlösung, der bei hohen Säuregaben möglichen direkten Säureschäden für die Bodenorganismen und der hohen zeitlichen (und räumlichen) Variabilität sind säurebedingte Veränderungen in Leistungsfähigkeit und Bodenfaunazusammensetzung nur schwer festzustellen. Die Ergebnisse sind daher nicht immer eindeutig. Saure Beregnung mit Schwefelsäure führt jedoch häufig zu einer (eigentlich zu erwartenden) Verschiebung der Zersetzerfauna in Richtung saurer Böden. Die Ergebnisse von zeitlichen Vergleichsuntersuchungen zur Humuskörperveränderungen sind sehr unterschiedlich. Eine allgemeine Zunahme der Humusauflagenmächtigkeit läßt sich aufgrund der vor allem durch die Waldbestandesentwicklung bedingten hohen räumlichen und zeitlichen Variabilität der Humuskörperausbildung nicht sicher nachweisen. Festzustellen ist jedoch eine Zunahme der N-Mengen durch Zunahme von Auflagenmächtigkeit und/oder Abnahme des C/N-Verhältnisses. Evtl. kompensieren die hohen atmogenen N-Einträge (noch) die zu erwartenden Auswirkun-

gen zunehmender Bodenversauerung in Richtung auf eine noch stärkere Humusanreicherung in der Auflage.

Ungünstige Auswirkungen der Bodenversauerung auf die Bodeneigenschaften und das gesamte Ökosystem werden vom Boden solange abgepuffert, wie die langsam fließende Pufferreaktion der Silikatverwitterung die Protoneneinträge übersteigt und keine großen Mengen organischer Anionen im Boden gebildet werden. Auf silikatischen Böden beträgt die Silikatverwitterungsrate etwa < 0,1 - 1,2 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1}. Geschätzte natürliche Einträge starker Säuren (< 0,2 - 0,34 kmol IÄ·ha^{-1}·a^{-1}) werden daher auf den meisten Böden unseres Klimabereichs abgepuffert, solange ausreichende leicht verwitterbare Silikatmengen im Boden vorliegen. Die durchschnittlichen Säureeinträge liegen in Baden-Württemberg jedoch deutlich höher, so daß ohne wirksame Maßnahmen zumindest auf Waldböden eine weitere Verschlechterung der Boden- und Standortseigenschaften zu erwarten ist.

Die schwerwiegensten Auswirkungen der Bodenversauerung sind die Gewässerversauerung und die 'neuartigen Waldschäden'.
Die Gewässerversauerung beeinflußt der Boden maßgeblich über Pufferreaktionen. Die Pufferungsreaktionen im Boden sind u. a. abhängig von den vorhandenen bzw. 'zugänglichen' Puffersubstanzen, den Fließwegen und den Verweilzeiten des Sickerwassers. Von einer Fließgewässerversauerung mit der Folge einer deutlichen Verringerung der Artenvielfalt und der Populationsdichte des Fischbestandes bzw. Absterben von Fischpopulationen sind in Baden-Württemberg vor allem die Flußoberläufe im Mittleren Bundsandstein und (weniger stark) Granit, vereinzelt auch im Gneisgebiet des Schwarzwalds und Odenwalds betroffen. Saure Seen (pH < 5,0) sind vor allem im Mittleren Buntsandstein des Nordschwarzwalds zu finden, während die Seen im Südschwarzwald noch eine geringe positive Alkalinität aufweisen. Beim Grundwasser wird der Grenzwert der Trinkwasserverordnung (pH 6,5) im Kristallin- und Buntsandsteingebiet weiträumig unterschritten. Stark saure Quellwässer sind jedoch vor allem im Mittleren Buntsandstein insbesondere bei flach zirkulierenden Deckschichtenquellen vorzufinden. Die Versauerungsgefährdung von tieferen Grundwasserstockwerken ist aufgrund der Pufferung im Untergrund im allgemeinen gering. Im Mittleren Buntsandstein ergeben sich jedoch Anzeichen, daß die Pufferkapazität des tieferen Gesteins bereits erschöpft ist. Die Gewässerversauerung ist höchst wahrscheinlich vorrangig auf saure Immissionen zurückzuführen. Einige Gewässer waren allerdings wahrscheinlich durch den Eintrag organischer Säuren bereits 'von Natur aus sauer', während bei anderen die Versauerung bereits durch historische devastierende Nutzungen verursacht wurde.

Als Ursache versauerungsbedingter Waldschäden ('neuartige Waldschäden') werden Nähr-

stoffverarmung, Wurzelverflachung und Wurzelschäden diskutiert, wodurch besonders bei Wasserstreß die Anfälligkeit der Wälder erhöht ist. Nährstoffmangel ist erwartungsgemäß in Gegenden mit starker Bodenversauerung am stärksten ausgeprägt. Während im Schwarzwald und Odenwald Mg-Mangel sowie schwache Ca-Versorgung der Fichten weit verbreitet sind, herrschen im Südwestdeutschen Alpenvorland K-Mangel und schwache Mg-Versorgung vor. Inwieweit die in sauren Böden erhöhte Al-Löslichkeit zu Wurzelschäden führt ist umstritten. Neuere Untersuchungen zeigen, daß Waldbäume wahrscheinlich wirksame Abwehrmechanismen gegen Al-Toxizität besitzen.

Die wirksamsten Maßnahmen zur Vermeidung ungünstiger Auswirkungen der Bodenversauerung sind (Kompensations-)Kalkungen und Nährstoffdüngung. Bei Kalkungen besteht allerdings die Gefahr einer ansteigenden Nitratauswaschung. Die gegenwärtig hohen N-Immissionen sind daher als besonders kritisch einzustufen.
Weitere forstwirtschaftliche Maßnahmen sind die Reduzierung des Fichtenanbaus, insbesondere nach tiefwurzelnden Buchenbeständen, die Förderung einer gleichmäßigen Mineralisation und Nährstoffaufnahme durch geringere Bestandesdichten und Vermeidung von Kahlschlägen sowie eine maßvolle Nutzung der Wälder, die auf das Stammholz beschränkt sein sollte.

Auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ist die Versauerungsgefährdung trotz hoher möglicher interner Säureproduktion durch die überschüssige Aufnahme von Kationen in die Pflanzen und durch N-Düngung in der Regel gering, da diese Säureproduktion bzw. Säureeinträge in der Regel durch Kalkungsmaßnahmen ausgeglichen werden und die landwirtschaftlich genuzten Böden in der Regel eine hohe Pufferkapazität besitzen. Im Hinblick auf die möglichen Wirkungen der Bodenversauerung auch auf Artenvielfalt von Bodenlebewesen und Pflanzenarten ist insbesondere bei pufferarmen Böden ein aus Gründen des 'Naturschutzes' über längere Zeiträume unkontrollierter Kationenüberschußexport durch Biomassefortfuhr zur Nährstoffverarmung von Böden und Förderung extensiver Pflanzengesellschaften als bedenklich zu beurteilen.

13. LITERATURVERZEICHNIS

ABRAHAMSEN G., 1980: Impact of atmospheric sulfur deposition on forest ecosystems, In: Shriner D., Richmond C.R. & S.E. Lindberg (eds.), Atmospheric sulfur deposition: Environmental Impact and Health Effects S.397-415.

ABRAHAMSEN G., 1983: Effects of lime and artificial acid rain on the enchytraeid (Oligochaeta) fauna in coniferous forest, Holarctic ecology 6, S.247-254.

ABRAHAMSEN G., HOVLAND J. & S. HÅGVAR, 1980: Effects of artificial acid rain and liming on soil organisms and the decomposition of organic matter, In: Hutchinson T.C. & M. Havas (eds.): Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems, S.341-362.

ADAM K., F. H. EVERS, TH. LITTEK, 1987: Ergebnisse niederschlagsanalytischer Untersuchungen in südwestdeutschen Wald-Ökosystemen 1981-1986, Kernforschungszentrum Karlsruhe-PEF 24, S.119.

AGSTER G. & G. EINSELE, 1986: Geogene und atmogene Einflüsse auf die Beschaffenheit der Grund- und Bachwässer im Schönbuch, In: Einsele G. (ed.), Das Landschaftsökologische Forschungsprojekt Naturpark Schönbuch, S.343-356.

AGSTER G., 1986: Ein- und Austrag sowie Umsatz gelöster Stoffe in den Einzugsgebieten des Schönbuchs, In: Einsele G. (ed.), Das Landschaftsökologische Forschungsprojekt Naturpark Schönbuch, S.343-356.

AHRENS D., HANSS A. & W. OBLÄNDER, 1988: Bericht über die räumliche Verteilung von Luftschadstoffen in Südwestdeutschland, Forstw. Cbl. 107, S.326-341.

ALDINGER E., 1983: Gesundheitszustand von Nadelholzbeständen auf gedüngten und ungedüngten Standorten im Buntsandstein-Schwarzwald, Allg. Forstz. 38, S.794-796.

ALDINGER E., 1987: Elementgehalte im Boden und in Nadeln verschieden stark geschädigter Fichten-Tannen-Bestände auf Praxiskalkungsflächen im Buntsandstein-Schwarzwald, Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen Heft 19, S.266.

ALEXANDER M., 1980: Effects of acidity on microorganisms and microbial processes in soil, In: Hutchinson T.C. & M. Havas (eds.): Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems, S.363-374.

ARNDT U., OBLÄNDER W., KÖNIG E. & W. MAIER, 1983: Auftreten und Wirkung gasförmiger Luftverunreinigungen in Waldgebieten Baden-Württembergs, VDI-Berichte 500, S.249-255.

ARZET K., 1987: Diatomeen als pH-Indikatoren in subrezenten Sedimenten von Weichwasserseen, Dissertation Universität Innsbruck.

ASCHE N. & W. FLÜCKIGER, 1987: Erste Ergebnisse der Wurzeluntersuchungen in zwei Buchen-Beständen in der Nordwest-Schweiz, AFZ 42, S.758-761.

BÅÅTH E., BERG B., LOHM U., LUNDGREN B., LUNDKVIST H., ROSSWALL, T., 1980: Effects of experimental acidification and liming on soil organisms and decomposition in a Scots pine forest., Pedobiologia 20, S.85-100.

BAUCH J. & W. SCHRÖDER, 1982: Zellulärer Nachweis einiger Elemente in den Feinwurzeln gesunder und erkrankter Tannen (Abies alba Mill.) und Fichten (Picea abies (L.) Karst.), Forstw. Cbl. 101, S.285-294.

BECKER K.-W., 1984: Düngung, N-Umsatz und Pflanzenwachstum in ihrer Wirkung auf die langfristige Protonenbilanz von Böden, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 147, S.476-484.

BEESE F. & B. ULRICH, 1986: Belastungen von Waldböden - Wirkung und Bedeutung von Schadstoffeinträgen -, In: Belastungen der Land- und Forstwirtschaft durch äußere Einflüsse, Agrarspektrum Schriftenreihe des Dachverbandes Bd.11, S.83-116.

BEESE F. & J. PRENZEL, 1985: Das Verhalten von Ionen in Buchenwald-Ökosystemen auf podsoliger Braunerde mit und ohne Kalkung, AFZ 40, S.1162-1164.

BEESE F., 1986: Parameter des Stickstoffumsatzes in Ökosystemen mit Böden unterschiedlicher Acidität, Göttinger Bodenkundliche Berichte 90, S.344.

BEESE F., 1989: Wirkungen von Kalkungs- und Düngemaßnahmen auf Böden und Bäume, IMA-Querschnittseminar "Düngung geschädigter Waldbestände", Kernforschungszentrum Karlsruhe-PEF 55, S.271-286.

BEF, 1989: Emissionen von Ammoniak - Quellen - Verbleib - Wirkungen - Schutzmaßnahmen -, Arbeitsmaterialien des Bundesamtes für Ernährung und Forstwirtschaft Frankfurt/Main, S.104.

BELOTTI E., 1989: Untersuchungen zur Variabilität und Stabilität von Humusprofilen in Wäldern (Unter Besonderer Berücksichtigung anthropogenen Säureeintrags)., Dissertation Univ. Hohenheim.

BENECKE P. & VAN DER PLOEG, R.R., 1978: Wald und Wasser I. Komponenten des Wasserhaushaltes von Waldökosystemen, Forstarchiv 49, S.1-7.

BÉRDEN M., NILSSON S.I., ROSÉN K. & G. TYLER, 1987: Soil acidification - extent, causes and consequences, National Swedish Environment Protection Board 3292, S.161.

BINKLEY D. & D. RICHTER, 1987: Nutrient cycles and H^+-budgets of forest ecosystems, Advances in ecological research Vol.16, S.1-51.

BINKLEY D., DRISCOLL C.T., ALLEN H.L. SCHÖNEBERGER P. & D. Mc AVOY, 1989: Acidic deposition and forest soils, Ecological Studies 72, S.149.

BOYSEN B., MATTIS M., FRIEDRICH R. & A. VOSS, 1989: Kosten-Effektivitäts-Analyse von Maßnahmen zur Minderung von SO_2- und NO_X-Emissionen in Baden Württemberg für alle Emittentengruppen unter besonderer Berücksichtigung regionaler Aspekte, Kernforschungszentrum Karlsruhe PEF 54.

BRAHMER G., 1990: Wasser- und Stoffbilanzen bewaldeter Einzugsgebiete im Schwarzwald unter besonderer Berücksichtigung naturräumlicher Ausstattungen und atmogener Einträge, Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen Heft 25, S.295.

BRÄUTIGAM K.-R. & G. HALBRITTER, 1988: Weiträumige Immissionsanalysen für säurebildende und pflanzentoxische Luftschadstoffe, Kernforschungszentrum Karlsruhe PEF 42, S.55.

BRECHTEL H.-M., 1989: Stoffeinträge in Waldökosysteme. - Niederschlagsdeposition im Freiland und in Waldbeständen -, In: Immissionsbelastung des Waldes und seiner Böden -Gefahr für die Gewässer?, DVWK-Mitteilungen 17, S.27-52.

BREDEMEIER M. & B. ULRICH, 1988: Belastung von Waldböden durch Stoffeinträge und ihre Folgewirkungen für Waldökosysteme, In: Rosenkranz, Einsele & Harreß (eds.), Bodenschutz, 4160, S.1-22.

BREDEMEIER M. & B. ULRICH, 1989: Depositionsbedingte und Ökosysteminterne Anteile der Säurebelastung von Waldböden, In: Ergebnisse neuerer, ökosystemarer Untersuchungen an Buchenbeständen im Solling, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe A, Bd.49, S.49-66.

BREDEMEIER M., 1987: Stoffbilanzen, interne Protonenproduktion und Gesamtsäurebelastung des Bodens in verschiedenen Waldökosystemen Norddeutschlands, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben, Reihe A, Bd.33, S.172.

BREEMEN van N., 1987: Effects of redox processes on soil acidity, Netherlands Journal of Agricultural Science 35, S.271-279.

BREEMEN van N., DRISCOLL C.T. & J. MULDER, 1984: Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters, Nature Vol.307, S.599-604.

BREEMEN van N., MULDER J. & C.T. DRISCOLL, 1983: Acidification and alkalinization of soils, Plant and Soil 75, S.283-308.

BREEMEN van N., MULDER J. & J.J.M. GRINSVEN, 1987: Impacts of acid atmospheric deposition on woodland soils in the Netherlands: II. Nitrogen transformations, Soil Sci. Soc. Am. J. 51, S.1634-1640.

BREEMEN van N., VISSER W.F.J. & TH. PAPE, 1988: Biogeochemistry of an oak-woodland ecosystem in the Netherlands affected by acid atmospheric deposition, S.131.

BRÜCKNER J., REHFUESS K.-E. & F. MAKESCHIN, 1987: Braunerden auf Schotterterrassen im Alpenvorland unter Grünland, Fichten-Erstaufforstung, Laubbaum-Folgebestand und altem Wald, Mitt. Verein Forstl. Standort 33, S.49-59.

BRÜMMER G.W., GERTH J. & U. HERMS, 1986: Heavy metal species, mobility and availability in soils, Z. Pflanzenernähr. Bodenk.149, S.382-398.

BUCH von M.-W., 1983: Micro-morphological characteristics of humus forms as indicators of increased environmental stress in Hamburg's forests, In: Ulrich B. & J. Pankrath, Effects of Accumulation of air pollutants in forests ecosystems, S.247-255.

BÜCKING W. & R. STEINLE, 1990: Stoffdeposition und Stoffkreislauf in naturnahen Waldökosystemen, Kernforschungszentrum Karlsruhe 61, S.121-130.

BÜCKING W. & S. MÜLLER, 1989: Bioturbationsmessungen in Waldböden - Ein Beitrag zur Untersuchung baden-würtembergischer Bannwälder., In: Mitteilungen der Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt Bd. 4, Mykologische und Ökologische Untersuchungen in Waldschutzgebieten., S.192-266.

BÜCKING W., EVERS F.H. & A. KREBS, 1986: Stoffdeposition in Fichten- und Buchenbeständen des Schönbuchs und ihre Auswirkungen auf Boden- und Sickerwasser verschiedener Standorte, In: Einsele G. (edt.), Das landschaftsökologische Forschungsprojekt Naturpark Schönbuch: Wasser- und Stoffhaushalt, bio-, geo- und forstwirtschaftliche Studien in Südwestdeutschland, S.271-323.

BÅÅTH E., BERG B., LOHM U., LUNDGREN B., LUNDKVIST H., ROSSWALL T., LÖDERSTRÖM B. & A. WIREN, 1980: Effects of experimental acidification and liming on soil organisms and decomposition in a Scots pine forest, Pedobiologia 20, S.85-100.

CASCÓN M.R.G., ALCUBILLA M. & K.E. REHFUESS 1990: Wirkungen von Magnesium- und Calcium-Sulfat und -Carbonat auf Sproß- und Wurzelentwicklung junger Weißtannen (Abies alba Mill.) im Topfversuch mit sauren Böden, Allg. Forst- u. J.-Ztg.161, S.21-28.

CASSENS-SASSE E., 1987: Witterungsbedingte saisonale Versauerungsschübe im Boden zweier Waldökosysteme, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben, Reihe A, Bd.30, S.287.

CHAO T.T., HARWARD M.E. & S.C. FANG, 1962: Adsorption and desorption phenomena of sulfate ions in soils, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 26, S.234-237.

CRONAN C.S., 1984: Vegetation and soil chemistry of the ILWAS watersheds. In: Goldstein R.A. & S.A. GHERINI (eds.), The integrated lake - watershed acidification study Vol.4: Summary of major results, S.1-31.

CRONAN C.S., 1985: Comparative effects of precipitation acidity on three forest soils: carbon cycling responses, Plant and Soil 88, S.101-112.

CULLIS C.F. & M.M. HIRSCHLER, 1979: Emissions of sulfur into the atmosphere. Intl. Symp. Sulfur Emissions and the Environment 8-10 May 1979, London.

CULLIS C.F. & M.M. HIRSCHLER, 1980: Atmospheric sulfur: natural and man-made sources. Atmos. Environ. 14: S.1263-1278.

DANIELS W.L., AMOS D.F. & J.C. BAKER, 1983: The influence of forest and pasture on the genesis of a humid temperate-region Ultisol, Soil Sci. Soc. Am. J. Vol.47, S.560-566.

DAVID M.B. & W. ZECH, 1990: Adsorption of dissolved organic Carbon and Sulfate by acid Forest Soils in the Fichtelgebirge., Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde 153, S.379-384.

DRISCOLL C.T., FULLER R.D. & W.D. SCHECHER, 1989: The role of organic acids in the acidification of surface waters in the eastern U.S., Water, Air, and Soil Pollution 43, S.21-40.

DVWK, 1990: Stoffeintrag und Stoffaustrag in bewaldeten Einzugsgebieten, Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau Heft 91, S.151.

E.E. HILDEBRAND & W. SCHÖPFER, 1993: Ergebnisse der Belastungsinventur Baden-Württemberg 1988., Mitteilungen der Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg Heft 172.

EDER W., 1990: Maßnahmen zur Erhaltung und zum Schutz der Waldböden, AFZ 45, S.602-604.

EHMANN M., 1989: Auswirkungen atmogener Stoffeinträge auf Boden- und Grundwässer sowie Stoffbilanzierungen in drei bewaldeten Einzugsgebieten im Oberen Buntsandstein (Nordschwarzwald), Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten Reihe C Nr.3, S.134.

EICHHORN J., GÄRTNER E. & A. HÜTTERMANN, 1988: Wurzelspitzenhäufigkeit von Feinwurzeln als Funktionsparameter der Schädigung von Altfichten, Allg. Forst- u. J.-Ztg. 159, S.37-42.

EINSELE G., 1989: Art, Ursachen und Weiterentwicklung der starken Gewässerversauerung im mittleren Buntsandstein des Schwarzwalds im Vergleich zu anderen Gebieten, In: Tagungsführer zum Symposium Gewässerversauerung in Baden-Württemberg, 27. u. 28. November 1989.

EVERS F.H. & G. SEUFERT, 1991: Wasser- Nadel- und Bodenanalytische Begleituntersuchungen zu den Versuchen mit Oben Offenen Kammern und dem Luftmessprogramm beim Edelmannshof/Welzheimer Wald, Kernforschungszentrum Karlsruhe 76, S.75-105.

EVERS F.H. & W. SCHÖPFER, 1988: Ergebnisse der Belastungsinventur Baden-Württemberg 1983 - Dokumentationsband -, Forstliche Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg, S.166.

EVERS F.H., 1983: Orientierende Untersuchungen langfristiger Bodenreaktionsänderungen in südwestdeutschen Düngungsversuchsflächen, Forst und Holzwirt 38, S.317-320.

FEDERER P. & H. STICHER, 1994: Zusammensetzung und Speziierung der Bodenlösung eines mit Schwermetallen belasteten kalkreichen Bodens, Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde 157, S.131-138.

FEGER K.-H., 1986: Biogeochemische Untersuchungen an Gewässern im Schwarzwald unter besonderer Berücksichtigung atmogener Stoffeinträge, Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen Heft 17, S.253

FEGER K.-H., 1989: Projekt ARINUS: Bilanzierung von Stoffumsatz und -austrag nach Neutralsalzdüngung in bewaldeten Wassereinzugsgebieten, Kali-Briefe (Büntehof) 19, S.425-441.

FEGER K.-H., BRAHMER G. & H.W. ZÖTTL, 1990b: Element budgets of two contrasting catchments in the Black Forest (Federal Republic of Germany), Journal of Hydrology 116, S.85-99.

FEGER K.-H., ZÖTTL H.W. & G. BRAHMER, 1990a: Projekt ARINUS: IV. Auswirkungen der Kieseritdüngung, Kernforschungszentrum Karlsruhe-PEF 61, S.21-35.

FEGER K.-H., 1993: Bedeutung von ökosysteminternen Umsätzen und Nutzungseingriffen für den Stoffhaushalt von Waldlandschaften., Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen Heft 31.

FERRAZ J., 1985: Standortsbedingungen, Bioelementversorgung und Wuchsleistung von Fichtenbeständen (Picea abies Karst.) des Südschwarzwaldes, Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen Heft 14, S.224.

FISCHER M., 1988: Schwefel-Vorräte und -Bindungsformen süddeutscher Waldböden in Abhängigkeit von Gestein und atmogener Schwefel-Deposition, Diss. Univ. München, S.245.

FÖLSTER H., 1985: Proton consumption rates in holocene and present-day weathering of acid forest soils, In: Drever (ed.), The chemistry of weathering, S.197-209.

FOWLER D., 1980: Wet and dry deposition of sulphur and nitrogen compounds from the atmosphere, In: Hutchinson T.C. & M. Havas (eds.), Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems, S.9-27.

FOWLER D., J.N. CAPE, M.A. SUTTON, R. MOURNE, K.J. HARGREVES, J.H. DUYZER, M.W. GALLAGHER, 1992: Deposition of Acidifying Compounds., T. Schneider (Edt.) Acidification Research Evaluation and Policy Applications.

FRANCIS A.J., 1982: Effects of acid precipitation and acidity on soil microbial processes, Water, Air, and Soil Pollution 18, S.375-394.

FRANK U. & H. GEBHARDT, 1989: Mineralverwitterung, Tonmineralumwandlung und Tonzerstörung als Folge starker Bodenversauerung auf ausgewählten Waldstandorten, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 59/II, S.1163-1168.

FRANK U. & H. GEBHARDT, 1991: Datierung und Quantifizierung jüngerer Versauerungs- und Mineralverwitterungsprozesse in forstlich genutzten Eschböden Nordwest-Deutschlands., Mitteilungen Dt. Bodenkundl. Gesellsch. 66 II, S.1081-1084.

FRANK U., 1987: Aluminiumformen in sauren Waldböden Nordwest-Deutschlands und Al-Anreicherung in den Fein- und Schwachwurzeln von Waldbäumen, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 55/1, S.321-326.

FUNKE W. & W. JANS, 1989: Kurz- und Langzeiteffekte von Kalk- und Mineraldüngergaben auf die Bodenfauna in Fichtenforsten., KfK-PEF 55, IMA-Querschnittseminar Düngung geschädigter Waldbestände, S.61-74.

FUNKE W., 1986: Tiergesellschaften im Ökosystem "Fichtenforst" (Protozoa, Metazoa - Invertebrata) - Indikatoren von Veränderungen in Waldökosystemen, Kernforschungszentrum Karlsruhe-PEF 9, S.150.

GEORGII H.-W., PERSEKE C. & E. ROHBOCK, 1983: Trockene und nasse Deposition säurebildender Verbindungen, VDI-Berichte Nr. 500, S.127-134.

GLATZEL G., 1989: Internal Proton Generation in Forest Ecosystems as influenced by historic Land use and Modern Forestry., Forschungsbeirat Waldschäden/Luftverunreinigungen Ulrich B. (edt.) Internationaler Kongreß Waldschadensforschung: Wissenstand und Perspektiven vom 2-6. Oktober 1989., S.335-349.

GLATZEL G., KAZDA M. & L. LINDEBNER, 1986: Die Belastung von Buchenwaldökosystemen durch Schadstoffdeposition im Nahbereich städtischer Ballungsgebiete: Untersuchungen im Wienerwald, Düsseldorfer Geobot. Kolloq. 3, S.15-32.

GLAVAC V. & H. KOENIES, 1986: Kleinräumige Verteilung der pflanzenaufnehmbaren Mineralstoffe in den vom Stammablaufwasser beeinflußten Bodenbereichen alter Buchen verschiedener Waldgesellschaften, Düsseldorfer Geobot. Kolloq. 3, S.3-13.

GODBOLD D.L., 1984: The uptake and toxicity of heavy metals in Picea abies (Karst.) seedlings, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben Bd.4, S.197-212.

GÖTTLEIN A. & H. PRUSCHA, 1991: Statistische Auswertung des Einflusses von saurer Beregnung und Kalkung auf die Wasserlöslichkeit organischer Bodeninhaltsstoffe., In: Ökosystemforschung Höglwald, K. Kreutzer & A. Göttlein (edts.), S.221-228.

GÖTTLEIN A., 1989: Der Gehalt an wasserlöslichen organischen Substanzen und Gesamtkupfer in der Bodenlösung in Abhängigkeit vom pH-Wert, In: Immissionsbelastung des Waldes und seiner Böden - Gefahr für die Gewässer?, DVWK-Mitteilungen 17, S.483-502.

GRESZTA J., GRUSZKA A. & T. WACHALEWSKI, 1992: Humus degradation under the influence of simulated acid rain., Water, Air, and Soil Pollution 63, S.51-66.

GREVEN H., BETTIN C., REICHELT R. & U. RÜTHER, 1987: Die Wirkung von Säurestreß auf Lumbricus terrestris L. Methode und erste Ergebnisse, Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie Bd.15, S.327-332.

GRIMM R. & K.E. REHFUESS, 1986: Kurzfristige Veränderungen von Bodenreaktion und Kationenaustauscheigenschaften in einem Meliorationsversuch zu Kiefer (Pinus sylv. L.) auf Podsol-Pseudogley in der Oberpfalz., Allg. Forst- u. Jagdztg. 157, S.205-213.

GROTH P., 1989: Eintrag von Metallen in Gewässer aus sauren Böden in bewaldeten Einzugsgebieten. - Gefährdung der Trinkwasserversorgung? In: Brechtel H.-M. (ed.), Immissionsbelastung des Waldes und seiner Böden - Gefahr für die Gewässer? DVWK Mitteilungen 17, S.503-519.

GRYSCHKO R., 1991: Literaturstudie Bodenversauerung - Ursachen, Auswirkungen und Maßnahmen - im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz.

GUSSONE H.A., 1987: Kompensationskalkungen und die Anwendung von Düngemitteln im Walde, Forst- und Holzwirt 42, S.158-163.

HÅGVAR S. & T. AMUNDSEN, 1981: Effects of liming and artifical acid rain on mite (Acari) fauna in coniferous forest. Oikos 37, S.7-20.

HÅGVAR S., 1984: Effects of liming and artificial acid rain on Collembola and Protura in coniferous forest., Pedobiologia 27, S.341-354.

HÅGVAR S., 1993: Soil Biology: Soil Animals and Soil Acidity. Long-Term Experiments with Acid Rain in Norwegian Forest Ecosystems., Abrahamsen G., Stuanes A.O. & Tveite B., (edts.).

HALLBÄCKEN L. & C.O. TAMM, 1986: Changes in soil acidity from 1927 to 1982-1984 in a forest area of south-west Sweden, Scand J. For. Res. 1, S.219-232.

HAMM A. & J. WIETING, 1987: Einführung in die Thematik, In: Gewässerversauerung in der Bundesrepublik Deutschland, Umweltbundesamt-Texte 22/87, S.4-17.

HARTMANN P., SCHEITLER M. & R. FISCHER, 1989: Soil fauna comparison in healthy and declining Norway spruce stands, In: Schulze e.-D., Lange O.L. & R. Oren, Forest decline and air pollution, S.137-148.

HAUG I. & F. OBERWINKLER, 1990: Feinwurzel- und Mykorrhiza-Untersuchungen auf K-Mg- und N-Düngungsflächen, Kernforschungszentrum Karlsruhe 61, S.75-86.

HAUHS M. & R.F. WRIGHT 1990: Acid deposition: Reversibility of soil and water acidification - a review -, Air Pollution Research Report 11, S.37.

HAUHS M., 1985: Der Einfluß des Waldsterbens auf den Zustand von Oberflächengewässern, Z. dt. geol. Ges. 136, S.585-597.

HÄUßLING M., 1991: PH-werte in der Rhizosphäre, Wurzelwachstum und Mineralstoffaufnahme von unterschiedlich geschädigten Fichten auf verschiedenen Standorten in Baden-Württemberg, sowie Wasser- und Nährstoffaufnahme entlang von Fichtenwurzeln., Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe A, Bd. 73.

HÄUßLING, M., GEORGE E., LORENZ K., KREUTZER K. & H. MARSCHNER, 1991: Einfluß von saurer Beregnung auf Wachstum von Langwurzeln und pH-Werte in der Rhizosphäre von Fichten im Versuch Höglwald., S.44-49., Ökosystemforschung Höglwald - Beiträge zur Auswirkung von saurer Beregnung und Kalkung in einem Fichtenaltbestand. Hrsg.: Kreutzer K. & A. Göttlein.

HEPP R. & E. E. HILDEBRAND, 1993: Stoffdeposition in Waldbeständen Baden-Württembergs, AFZ, S. 1139-1142.

HERMS U. & G. BRÜMMER, 1984: Einflußgrößen der Schwermetallöslichkeit und -bindung in Böden, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 147, S.400-424.

HEYN B., 1989: Elementflüsse und Elementbilanzen in Waldökosystemen der Bärhalde - Südschwarzwald, Freiburger Bodenkundliche Berichte Heft 23, S.199.

HEYN B., ZÖTTL H.W., HÄDRICH F. & K. STAHR, 1987: Steuerung des Nähr- und Spurenelement-Umsatzes an der Bärhalde (Südschwarzwald), Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 55/I, S.351-356.

HILDEBRAND E.E., 1986: Zustand und Entwicklung der Austauschereigenschaften von Mineralböden aus Standorten mit erkrankten Waldbeständen, Forstw. Cbl. 105, S.60-76.

HILDEBRAND E.E., 1987: Zustand und Entwicklung chemischer Eigenschaften von Mineralböden aus Standorten mit erkrankten Waldbeständen, Kernforschungszentrum Karlsruhe, PEF 28, S.23.

HILDEBRAND E.E., 1988a: Ionenbilanzen von organischen Auflagen und Mineralbodenhorizonten nach Forstdüngungen, Kernforschungszentrum Karlsruhe-PEF 35 Bd.1, S.39-48.

HILDEBRAND E.E., 1988b: Strukturgebundene chemische Ungleichgewichte in Waldböden, Bulletin BGS 12, S.67-86.

HILDEBRAND E.E., 1989a: Bedeutung der Waldbodenstruktur für die Kalium-Ernährung von Fichtenbeständen, Kernforschungszentrum Karlsruhe PEF 50, S.37-46.

HILDEBRAND E.E., 1989b: Ernährungskundliche Aspekte der Waldbodenstruktur, In: IMA-Querschnittseminar Düngung geschädigter Waldbestände, KfK-PEF 55, S.167-183.

HILDEBRAND E.E., 1990a: Die Bedeutung der Bodenstruktur für die Waldernährung, dargestellt am Beispiel des Kaliums, Forstw. Cbl. 109, S.2-12.

HILDEBRAND E.E., 1994: Der Waldboden - ein konstanter Produktionsfaktor?, Allgemeine Forstzeitung 49, S.99-104.

HOCHSTEIN E. & E.E. HILDEBRAND, 1992: Stand und Entwicklung der Stoffeinträge in Waldbestände von Baden-Württemberg., Allg. Forst- u. J.-Ztg., 163, S.21-27.

HOFFMANN G., 1983: Abschätzung einer möglichen Gefährdung der Ackerböden in Baden-Württemberg durch Säureeintrag aus der Atmosphäre, VDI-Berichte 500, S.301-306.

HUHTA V., 1979: Effect of liming and deciduous litter on earthworm (Lumbricidae) populations of a spruce forest, with an inoculation experiment on Allolobophora caliginosa., Pedobiologia 19, S.340-345.

HUHTA V., 1979: Effects of liming and deciduous litter on earthworm (Lumbricidae) populations of a spruce forest, with an inoculation experiment on Allolobophora caliginosa, Pedobiologia 19, S.340-345.

HÜTTERMANN A., 1982: Frühdiagnose von Immissionsschäden im Wurzelbereich von Waldbäumen, In: Immissionsbelastung von Waldökosystemen, LÖLF-Mitteilungen 1982, S.26-31.

HÜTTERMANN A., 1984: Auswirkungen "saurer Deposition" auf die Physiologie des Wurzelraumes von Waldökosystemen, AFZ 39, S.663-664.

HÜTTL R.F. & S. FINK, 1988: Diagnostische Düngungsversuche zur Revitalisierung geschädigter Fichtenbestände (Picea abies Karst.) in Südwestdeutschland, Forstw. Cbl. 107, S.173-183.

HÜTTL R.F., 1985: "Neuartige" Waldschäden und Nährelementversorgung von Fichtenbeständen (Picea abies Karst.) in Südwestdeutschland, Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen Heft 16, S.195.

HÜTTL R.F., 1987: "Neuartige" Waldschäden, Ernährungsstörungen und Düngung, AFZ 42 S.289-299.

HÜTTL, R.F., 1989: Vergleichende Analyse von Düngungsversuchen in der Bundesrepublik Deutschland und in den USA, Kernforschungszentrum Karlsruhe 55, IMA-Querschnittseminar "Düngung geschädigter Waldbestände", S.221-248.

HÅGVAR S. & T. AMUNDSEN, 1981: Effects of liming and artificial acid rain on the mite (Acari) fauna in coniferous forest, Oikos 37, S.7-20.

HÅGVAR S., 1984: Effects of liming and artificial acid rain on Collembola and Protura in coniferous forest, Pedobiologia 27, S.341-354.

IROUSCHEK T., 1990: Hydrogeologie und Stoffumsatz im Buntsandstein des Nordschwarzwaldes, Dissertation Univ. Tübingen, S.144.

ISERMANN K., 1987: Revitalisierung geschädigter Fichten-Altbestände durch Mineraldüngung, AFZ 42, S.997-1000.

JANS W. & W. FUNKE, 1989: Die Enchyträen (Oligochaeta) von Laub- und Nadelwäldern Süddeutschlands und ihre Reaktion auf substantielle Einflüsse, Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie Bd.28, S.741-746.

JENTSCHKE G., 1990: Die Wirkung von Aluminium, Blei und Stickstoff auf mykorrhizierte Fichtenkeimlinge in monoxenischer Sandkultur, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme Reihe A, Bd.55, S.104.

JOCHHEIM H., 1985: Der Einfluß des Stammablaufwassers auf den chemischen Bodenzustand und die Vegetationsdecke in Altbuchenbeständen verschiedener Waldgesellschaften, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben, Bd. 13, S.225.

JOHNSON D.W. & D.E. TODD, 1983: Relationships among iron, aluminum, carbon, and sulfate in a variety of forest soils, Soil Sci. Soc. Am. J. 47, S. 792-800.

JOHNSON D.W., 1987: A discussion of the changes in soil acidity due to natural processes and acid deposition, In: Hutchinson T.C. & K.M. Meema (eds.), Effects of atmospheric pollutants on forests, wetlands and agricultural ecosystems, NATO ASI Series, Vol. G16, S.333-345.

JOHNSON D.W., COLE D.W., GESSEL S.P., SINGER M.J. & R.V. MINDEN, 1977: Carbonic acid leaching in a tropical, temperate, subalpine and northern forest soil, Arctic and Alpine Research 9, S.329-343.

JORNS A. & C. HECHT-BUCHHOLZ, 1985: Aluminiuminduzierter Magnesium- und Calciummangel im Laborversuch bei Fichtensämlingen, AFZ 40, S.1248-1252.

KAUPENJOHANN M., 1989: Chemischer Bodenzustand und Nährelementversorgung immissionsbelasteter Fichtenbestände in NO-Bayern, Bayreuther Bodenkundliche Berichte Bd.11, S.202.

KAUPENJOHANN M., SCHNEIDER B.U., HANTSCHEL R., ZECH W. & R. HORN, 1988: Sulfuric acid rain treatment of Picea abies (Karst L.): Effects on nutrient solution, throughfall chemistry, and tree nutrition. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 151, S.123-128.

KHANNA P.K., PRENZEL J., MEIWES K.J., ULRICH B. & E. MATZNER, 1987: Dynamics of sulfate retention by acid forest soils in an acidic deposition environment, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol 51, S.446-452.

KOHL R. & H.-U. PREUSSE, 1988: Kennwerte zur Beschreibung der Sensibilität landwirtschaftlich genutzter Böden gegenüber Versauerung, Z. f. Kulturtechnik und Flurbereinigung 29, S.156-165.

KÖHLER W.-R., 1992: Beschaffenheit ausgewählter, nicht direkt anthropogen beeinflußter oberflächennaher und tiefer Grundwasservorkommen in Baden-Württemberg., Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten Reihe C, Heft 10.

KÖHLER W.-R., FEUERSTEIN W. & J. GRIMM-STRELE, 1989: Auswirkungen der Versauerung auf gering mineralisierte Grundwässer der Basismeßstellen in Baden-Württemberg, In: Gewässerversauerung in Baden-Württemberg Tagungsführer zum Symposium 27. u. 28. November 1989, S.19-20.

KÖLLING CH., 1991: Stickstoffsättigung von Waldökosystemen, Allg. Forstzeitschrift 10, S.513- 517.

KÖNIG N. & B. ULRICH, 1986: Molekülgrößenverteilung, Komplexierungs- und Adsorptionsverhalten natürlicher organischer Substanzen eines sauren Waldbodens in Lützelinde und ihr Einfluß auf die Schwermetallkonzentrationen in der Bodenlösung, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben, Reihe B, Bd.3, S.122-133.

KÖNIG N., BACCINI P. & B. ULRICH, 1986: Die Bedeutung der Humusstoffe für die Schwermetallverteilung zwischen Boden und Bodenlösung in einem sauren Waldboden, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben, Reihe B, Bd.3, S.133-182.

KOPESZKI H., 1993: Auswirkungen von Säure- und Stickstoff-Deposition auf die Mesofauna, insbesondere Collembolen., Forstw. Cbl. 112, S. 88-92.

KOTTKE I. & F. OBERWINKLER, 1988: Vergleichende Untersuchungen der Feinstwurzelsysteme und der Anatomie von Mykorrhizen nach Trockenstreß und Düngemaßnahmen, Kernforschungszentrum Karlsruhe-PEF 39, S.19.

KOTTKE I. & F. OBERWINKLER, 1990: Aufnahme und Verbleib von Nähr- und Schadelementen in Ektomykorrhizen in Abhängigkeit von den umgebenden Bodenfaktoren, Kernforschungszentrum Karlsruhe-PEF, Bd.61, S.65-73.

KOTTKE I. & F. OBERWINKLER, 1993: Aufnahme und Verbleib von Nähr- und Schadelementen in Ektomykorrhizen in Abhängigkeit von den umgebenden Bodenfaktoren., KfK-PEF 104, S.263-272.

KOTTKE I., 1986: Wurzelentwicklung und Wachstum der Fichte auf unterschiedlichen Böden und künstlichen Substraten, In: Einsele G. (ed.), Das landschaftsökologische Forschungsprojekt Naturpark Schönbuch, DFG-Forschungsbericht, S.443-463.

KREBS A., 1989: Auswirkungen einer Düngungsmaßnahme auf Bestand und Sickerwasser, IMA-Querschnittseminar "Düngung geschädigter Waldbestände", Kernforschungszentrum Karlsruhe-PEF 55, S.287-302.

KREUTZER K. & R. SCHIERL, 1989: Auswirkungen der Kalkung auf die Sickerwasserqualität - Ergebnisse aus dem Höglwald-Projekt und der Oberpfalz, IMA-Querschnittseminar "Düngung geschädigter Waldbestände", Kernforschungszentrum Karlsruhe-PEF 55, S.129-141.

KREUTZER K., 1989a: The impact of forest management practices on the soil acidification in established forests, In: Barth H. (ed.), Air Pollution Research Report 13, S.75-90.

KREUTZER K., 1989b: Änderungen im Stickstoffhaushalt der Wälder und die dadurch verursachten Auswirkungen auf die Qualität des Sickerwassers, In: Immissionsbelastung des Waldes und seiner Böden - Gefahr für die Gewässer?, Brechtel H.-M., DVWK-Mitteilungen 17, S.121-132.

KRUG E.C. & C.R. FRINK, 1983: "Acid rain on acid soil: A new perspektive", Science 221, S.520-525.

KÜNSTLE E., MITSCHERLICH G. & G. RÖNICKE, 1977: Untersuchungen über Konzentration und Gehalt an Schwefel, Chlorid, Kalium und Calcium sowie den pH-Wert im Freilandniederschlag und Kronendurchlaß von Nadel- und Laubholzbeständen bei Freiburg i. Br., Allg. Forst- u. J.-Ztg. 152, S.147-165.

KURTH F., FEGER K.-H. & M. FISCHER, 1989: Sulfatadsorptionskapazität und Schwefelbindungsformen in Böden des Schwarzwaldes, In: Brechtel H.-M. (ed.), Immissionsbelastung des Waldes und seiner Böden - Gefahr für die Gewässer?, DVWK-Mitteilungen 17, S.149-156.

KUSSMAUL H., 1969: Vergleich von Lößböden unter Laubwald und Acker, Dissertation Univ. München, S.170.

LANG E., 1986: Heterotrophe und autotrophe Nitrifikation untersucht an Bodenproben von drei Buchenstandorten., Göttinger Bodenkdl. Ber. 89, S.1-119.

LEISEN E. & H. MARSCHNER, 1990: Wirkung von Düngung und saurer Benebelung auf Photosyntheserate, Kohlenhydratgehalt in Nadeln und Wurzeln sowie Sproß- und Wurzelwachstum von Fichten (Picea abies L. Karst.), Forstw. Cbl. 109, S.264-274.

LEISEN E., HÄUSSLING M. & H. MARSCHNER, 1990: Einfluß von Stickstoff-Form und -Konzentration und saurer Benebelung auf pH-Veränderungen in der Rhizosphäre von Fichten (Picea abies L. Karst.), Forstw. Cbl. 109, S.275-286.

LENHART B. & C. STEINBERG, 1984: Auswirkungen der Versauerung auf Fische, Fischer und Teichwirt 35, S.298-302.

LEONARDI S. & W. FLÜCKIGER, 1988: Der Einfluß einer durch saure Benebelung von Buchenkeimlingen in Nährlösungskultur. Forstw. Cbl. 107, S.160-172.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1991: Grundwasserüberwachungsprogramm Projektbericht 1991.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1992 a: Bewertung des Säurezustandes von Fließgewässern im Mittleren Schwarzwald anhand ihrer Fischfauna und Moosflora., Ökologisches Wirkungskataster Sonderbericht 5.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1992 b: Die Fischfauna der Bäche des Norschwarzwaldes., Ökologisches Wirkungskataster Sonderbericht 3.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1992 c: Gütezustand der Gewässer in Baden-Württemberg 7, Hrsg.: Ministerium für Umwelt, Wasserwirtschaftsverwaltung Heft 27.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1992 d: Grundwasserüberwachungsprogramm - Ergebnisse der Beprobung 1991.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1993 a: Jahresbericht 1992, Berichte der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1993 b: Ökologisches Wirkungskataster Baden-Württemberg Jahresbericht 1990/91.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1993 c: Stickoxidbelastungen in Baden-Württemberg.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1993 d: Die Luft in Baden-Württemberg - Jahresbericht 1992 -.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1993 e: Grundwasserüberwachungsprogramm - Ergebnisse der Beprobung 1992.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1994a: Die Luft in Baden-Württemberg - Jahresbericht 1993 -.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1994b: Auswirkungen saurer Niederschläge auf Böden und Gewässer in Baden-Württemberg.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1994c: Grundwasserüberwachungsprogramm - Geogen geprägte Hintergrundbeschaffenheit - Ergebnisse aus dem Basismeßnetz -.

LfU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1994d: Berichte der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Jahresbericht 1993.

LFU, 1990: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Umweltdaten 89/90.

LfU, 1990: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Pressemitteilung vom 30.11.90.

LfU, 1990: Umweltdaten 89/90, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Ministerium für Umwelt Baden Württemberg (eds.).

LIKENS G.E., BORMANN F.H., JOHNSON N.M., FISHER D.W. & R.S. PIERCE, 1970: Effects of forest cutting and herbicide treatment on nutrient budgets in the Hubbard Brook watershed-ecosystem, Ecological Monographs, S.23-47.

LIKENS G.E., BORMANN F.H., PIERCE R.S., EATON J.S. & N.M. JOHNSON, 1977: Biogeochemistry of a forested ecosystem, S.146.

LINKERSDÖRFER S. & P. BENECKE, 1987: Auswirkungen von sauren Depositionen auf die Grundwasserqualität in bewaldeten Gebieten - Eine Literaturstudie -, Umweltbundesamt Materialien 4/87, S.170.

LIU J.C. & P. TRÜBY, 1989: Bodenanalytische Diagnose von K- und Mg-Mangel in Fichtenbeständen (Picea abies Karst.), Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 152, S.307-311.

LIU J.C., 1988: Ernährungskundliche Auswertung von diagnostischen Düngungsversuchen in Fichtenbeständen (Picea abies Karst.) Südwestdeutschlands, Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen Heft 21, S.193.

LOHM U., 1984: Acidification and liming of Coniferous forest soil: Long-term effects on turnover rates of carbon and nitrogen during an incubation experiment, Soil Biol. Biochem. Vol.16, S.343-346.

MAKESCHIN F. & S. AMMER, 1993: Habitat und Populationsstruktur der Lumbricidenfauna in einem Fichtenwaldboden in Abhängigkeit von saurer Beregnung und Kalkung (Höglwald-Experiment)., Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 72, S.597-600.

MAKESCHIN F., 1993: Regenwurmfauna und Bodenchemismus saurer Waldböden., Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 69, S.123-126.

MALESSA V. & B. ULRICH, 1989: Beitrag zum Einfluß der Bodenversauerung auf den Zustand der Grund- und Oberflächengewässer, In: Immissionsbelastung des Waldes und seiner Böden - Gefahr für die Gewässer? DVWK-Mitteilungen 17, S.213-218.

MARSCHNER H., 1986: Mineral nutrition of higher plants, S.674.

MARSCHNER H., 1989: Effect of soil acidification on root growth, nutrient and water uptake., Forschungsbeirat Waldschäden/Luftverunreinigungen, Ulrich B. (edt.) Internationaler Kongreß Waldschadensforschung: Wissenstand und Perspektiven vom 2-6. Oktober 1989., S.381-404.

MARTIN W., RUPPERT H. & G. FRIED, 1991: Veränderungen von Elementgehalten, pH-Wert und potentieller Kationenaustauschkapazität in ausgewählten Böden Bayerns., GLA Fachberichte 6, S.1-35.

MATSCHULLAT J., HEINRICHS H. & J. SCHNEIDER, 1989: Schwermetallbelastung und Gewässerversauerung im Westharz, In: Brechtel H.-M. (ed.), Immissionsbelastung des Waldes und seiner Böden - Gefahr für die Gewässer, DVWK-Mitteilungen 17, S.293-300.

MATSCHULLAT J., HEINRICHS H., SCHNEIDER J. & B. ULRICH, 1994: Gefahr für Ökosysteme und Wasserqualität, Ergebnisse interdisziplinärer Forschung im Harz, Springer-Verlag.

MATZNER E., 1988: Der Stoffumsatz zweier Waldökosysteme im Solling, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben, Reihe A, Bd.40, S.217.

MATZNER E., 1989: Stoffliche Veränderungen in schadstoffbelasteten Gebieten, In: BRECHTEL H.-M. (ed.), Immissionsbelastung des Waldes und seiner Böden - Gefahr für die Gewässer?, DVWK-Mitteilungen 17, S.107-120.

MATZNER E., KHANNA P.K., MEIWES K.J. & B. ULRICH, 1985: Effects of fertilization and liming on the chemical soil conditions and element distribution in forest soils, Plant and Soil 87, S.405-415.

MATZNER E., KHANNA P.K., MEIWES K.J. LINDHEIM M., PRENZEL J. & B. ULRICH, 1982: Elementflüsse in Waldökosystemen im Solling - Datendokumentation, Göttinger Bodenkundliche Berichte 71, S.267.

MATZNER E., MURACH D. & H. FORTMANN, 1986: Soil acidity and its relationship to root growth in declining forest stands in Germany, Water, Air, and Soil Pollution 31, S.273-282.

MAYER R & H. HEINRICHS, 1980: Flüssebilanzen und aktuelle Änderungsraten der Schwermetall-Vorräte in Wald-Ökosystemen des Solling, Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 143, S.232-246.

MEESENBURG H. & R. SCHOEN, 1988: Auswirkungen saurer Niederschläge auf die Wasserqualität der Haslach im Südschwarzwald, In: Köhler A. & H. Rahmann (eds.), Hohenheimer Arbeiten, Gefährdung und Schutz der Gewässer, S.211-214.

MEIWES K.-J., KÖNIG N., KHANNA P.K., PRENZEL J. & B. ULRICH, 1984: Chemische Untersuchungsverfahren für Mineralboden, Auflagehumus und Wurzeln zur Charakterisierung und Bewertung der Versauerung in Waldböden, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben Bd.7, S.67.

MELLERT K., 1993: Einfluß von saurer Beregnung und kompensatorischer Kalkung auf die bodenlebenden Collembolen und andere Mikroarthropoden in einem Fichtenaltbestand., Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 69, S. 131-134.

MIEGROET van H. & D.W. COLE, 1984: The impact of nitrification on soil acidification and cation leaching in a red alder ecosystem, Journal of Environmental Quality 13, S.586-590.

MIES E., 1987: Elementeinträge in tannenreiche Mischbestände des Südschwarzwaldes, Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen Heft 18, S.247.

MONN L., 1987: Der Beitrag des N-Umsatzes in Laub- und Nadelforsten zur Versauerung von Böden, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., 55/I, S.393-395.

MÜLLER S., 1981: Oberbodenstörungen nach Weide und Streunutzung. Mitt. Ver. Forstl. Standortskunde und Forstpflanzenzüchtung., Heft 29,S.3-5.

MÜNCH D., FEGER K.-H. & H.W. ZÖTTL, 1990: Nadelvergilbung, Elementverteilung und Wachstum von Fichten eines Hochlagenstandortes im Südschwarzwald, Allg. Forst- u. J.-Ztg. 161, S.210-218.

MURACH D. & H. WIEDEMANN, 1988: Dynamik und chemische Zusammensetzung der Feinwurzeln von Waldbäumen als Maß für die Gefährdung von Waldökosystemen durch toxische Luftverunreinigungen, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe B, Bd.10, S.287.

NEBE W., FIEDLER H.J., ILGEN G. & W. HOFMANN, 1987: Immissionsbedingte Ernährungsstörungen der Fichte (Picea abies (L.) Karst.) in Mittelgebirgslagen, Flora 179, S.453-462.

NILSSON J. 1988: Critical loads for sulphur and nitrogen. Nilsson J. & Grennfelt P. (eds.), Miljørapport 15. Nordic Council of Ministers.

NILSSON S.I. & B. BERGKVIST, 1983: Aluminium chemistry and acidification processes in a shallow podzol on the Swedish westcoast, Water, Air, and Soil Pollution 20, S.311-329.

NILSSON S.I. & B. BERGKVIST, 1983: Aluminium chemistry and acidification processes in a shallow podzol on the swedish westcoast, Water, Air, and Soil Pollution 20, S.311-329.

NILSSON S.I., 1985: Why is lake Gårdsjön acid? - An evaluation of processes contributing to soil and water acidification, Ecological Bulletin 37, S.311-318.

NILSSON S.I., BERDÉN M. & P. BUDIMIR, 1988: Experimental Work related to nitrogen deposition , nitrification and soil acidification - a case study, Environmental Pollution 54, S.233-248.

ODEN S. & T. AHL, 1980: The sulfur budget of Sweden, In: Hutchinson T.C. & M. Havas (eds.), Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems, S.111-122.

OLDIGES H., 1989: Untersuchungen zur Auswirkung und Optimierung von Kalkungsmaßnahmen auf Vitalität, Nährstoffversorgung und Bodenqualität von Fichten- und Buchenbeständen an zwei Standorten des Hochsauerlandes, IMA-Querschnittseminar "Düngung geschädigter Waldbestände", Kernforschungszentrum Karlsruhe-PEF 55, S.261-270.

PACYNA H., 1989: Atmospheric Emissions of Nitrogen Compounds. Malanchuk J.L. & J. Nilsson (edts.), The role of Nitrogen in the Acidification of Soils and Surface Waters. Miljorapport 1989: 10.

PERSSON T., 1988: Effects of acidification and liming on soil biology, In: Andersson F. & T. Persson (eds.), Liming as a measure to improve soil and tree condition in areas affected by air pollution - Results and experiences of an ongoing research programme, S.71-76.

PETERSEN L., 1980: Podsolization: Mechanisms and possible effects of acid precipitation, In: Hutchinson T.C. & M. Havas (eds.), Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems, S.223-238.

PRENZEL J. & H. SCHULTE-BISPING, 1991: Ionenbindung in deutschen Waldböden - Eine Auswertung von 2500 Bodenuntersuchungen aus 25 Jahren., Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe B, Bd. 29, S.47.

PRENZEL J., 1985: Verlauf und Ursachen der Bodenversauerung, Z. dt. geol. Ges. 136, S.293-302.

PRIETZEL J., 1992: Auswirkungen definierter Schwefel-Belastung auf die chemischen Eigenschaften von Waldböden - Auswertung zweier Lysimeterversuche., Diss. Univ. Freising-LMU.

PRÜEß A., 1992: Vorsorgewerte und Prüfwerte für mobile und mobilisierbare potentiell ökotoxische Spurenelemente in Pflanzen, S.145.

RABEN G.H., 1988: Untersuchungen zur raumzeitlichen Entwicklung boden- und wurzelchemischer Stressparameter und deren Einfluß auf die Feinwurzelentwicklung in bodensauren Waldgesellschaften des Hils, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben, Reihe A, Bd.38, S.253.

RAMPAZZO N. & W. BLUM, 1990: Chemisch-Mineralogische Zustandsänderungen von Waldböden durch Luftimmissionen, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 62, S.133-136.

RAMPAZZO N., 1991: Physikalisch-chemische und mineralogische Zustandsänderungen von Waldböden durch Luftimmissionen., Diss.Arbeit, Inst. f. Bodenforschung und Baugeologie, Univ. f. Bodenkultur Wien.

RASPE S., 1992: Biomasse und Mineralstoffgehalte der Wurzeln von Fichtenbeständen (Picea abies Karst.) des Schwarzwaldes und Veränderungen nach Düngung., Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen Heft 29.

RAUBUCH M. & F. BEESE, 1993: Verteilung der mikrobiellen Biomasse und Aktivität in Waldböden entlang eines Transektaes europäischer Fichten- und Kiefernstandorte., Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 71, S.373-376.

RAUBUCH M., 1992: Wechselwirkungen zwischen mikrobiologischen und chemischen Parametern in Waldböden unter Berücksichtigung des atmosphärischen Eintrags., Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme Reihe A Bd. 89.

REHFUESS K.E., 1989: Bodenkundliche Forschung im Zusammenhang mit den neuartigen Waldschäden, Entgegnung auf eine Stellungnahme von B. Ulrich, AFZ 44, S.390-396.

REHFUESS K.E., 1990: Wirkungen der Stoffdeposition aus der Atmosphäre auf Waldböden, Mitteilungen des Vereins für Forstliche Standortskartierung 1990, S.53-60.

REHFUESS K.E. & C. BOSCH, 1986: Experimentelle Untersuchungen zur Erkrankung der Fichte (Picea abies (L.) Karst. auf sauren Böden der Hochlagen: Arbeitshypothese und Versuchsplan, Forstw. Cbl. 105, S.201-206.

REHFUESS K.E. & W. MOLL, 1965: Orientierende Untersuchungen über den Ernährungszustand von Fichtenbeständen auf Jungmoräne in Oberschwaben, Allg. Forst- u. Jagdz. 136, S.211-223.

REHFUESS K.E., 1988: Übersicht über die bodenkundliche Forschung im Zusammenhang mit den neuartigen Waldschäden, Kernforschungszentrum Karlsruhe-PEF 35, S.1-26.

REHFUESS K.E., 1990: Waldböden. Entwicklung, Eigenschaft und Nutzung., Parey Verlag, Hamburg.

REHFUESS K.E., FLURL H., FRANZ F. & E. RAUNECKER 1983: Growth patterns, phloem nutrient contents and root characteristics of beech (Fagus Sylv. L.) on soils of different reaction, In: Ulrich B. & J. Pankrath (eds.), Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems, S.359-375.

REICHMANN H. & H. STREITZ, 1983: Fortschreitende Bodenversauerung und Waldschäden im industrienahen Stadtwald Wiesbaden, Forst und Holzwirt 38, S.322-328.

REUß J.O. & D.W. JOHNSON, 1985: Effect of soil processes on the acidification of water by acid deposition, Environ. Qual., Vol.14, S.26-31.

REUß J.O. & D.W. JOHNSON, 1986: Acid deposition and the acidification of soils and waters, Ecological Studies 59, S.115.

REUß J.O., COSBY B.J. & R.J. WRIGHT, 1987: Chemical processes governing soil and water acidification, Nature Vol.329, S.27-32.

RIEBELING & SCHAEFER, 1984: Jahres- und Langzeitentwicklung der pH-Werte von Waldböden in hessischen Fichtenbeständen, Forst und Holzwirt, S.177-182.

ROBSON A.D. & L.K. ABBOTT, 1989: The effect of soil acidity on microbial activity in soils, In: Robson A.D. (ed.): Soil acidity and plant growth, S.139-160.

RODE M.W., 1988: Die Aluminium-Toleranz von Arten basischer bis mäßig saurer und saurer Böden in Abhängigkeit von der Stickstoff-Form und vom Phosphat-Angebot, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben, Reihe A, Bd.35, S.161.

RONSE A., TEMMERMAN de L., GUNS M. & R. de BORGER, 1988: Evolution of acidity, organic matter content, and Cec in uncultivated soils of north Belgium during the past 25 years, Soil Science 146, S.453-459.

ROßKNECHT H., 1992: Chemische Untersuchungen des Wassers und der Sedimente von 44 Seen in Baden-Württemberg. Hrsg.: Umweltministerium Baden-Württemberg Wasserwirtschaftsverwaltung Heft 28.

ROST-SIEBERT K., 1985: H- und Al-Ionen-Toxizität an Fichten- und Buchenkeimpflanzen, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 43/I, S.447-452.

ROTH M. & FUNKE W., 1993: Auswirkungen von Stoffeinträgen auf Tiergesellschaften von Wäldern. Forstw. Cbl. 112, S.75-88.

SAH S.P., 1990: Vergleich des Stoffhaushaltes zweier Buchenwaldökosysteme auf Kalkgestein und auf Buntsandstein, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe A, Bd.59, S.140.

SCHAAF W. & W. ZECH, 1991: Bodenchemie, Wurzelwachstum und Ernährungszustand: Einfluß unterschiedlicher Löslichkeit von Düngern., Allg. Forstz. 46, S.760-768.

SCHÄFER H., 1988: Auswirkungen der Deposition von Luftschadstoffen auf die Streuzersetzung in Waldökosystemen - Eine Fallstudie an den durch Stammablaufwasser stark säure-und schwermetallbelasteten Baumfuß-Bodenbereichen alter Buchen, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben, Reihe A, Bd.37, S.244.

SCHÄFER M., 1989: Effect of acid deposition on soil animals and microorganisms: influence on structures and processes., Forschungsbeirat Waldschäden/Luftverunreinigungen, Ulrich B. (edt.) Internationaler Kongreß Waldschadensforschung: Wissenstand und Perspektiven vom 2-6. Oktober 1989., S.415-430.

SCHÄFER M., 1992: Bodentiergemeinschaften (Saprophage, Zoophage) als Abbild der standörtlichen Bedingungen., Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme Göttingen B 31, S.129-144.

SCHAUERMANN J., 1986: Belastung und Belastbarkeit streuzersetzender Tiere durch Deposition von Luftverunreinigungen, Umweltbundesamt Texte 18, S.90-100.

SCHAUERMANN J., 1987: Tiergesellschaften der Wälder im Solling unter dem Einfluß von Luftschadstoffen und künstlichem Säure- und Düngereintrag, Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie Bd.16, S.53-62.

SCHEFFER F. & P. SCHACHTSCHABEL, 1984: Lehrbuch der Bodenkunde, S.442.

SCHERFOSE V., 1990: Feinwurzelverteilung und Mykorrhizatypen von Pinus sylvestris in verschiedenen Bodentypen, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe A, Bd.62, S.166.

SCHIMMING C.-G., 1990: Belastung mit Metallen, In: Blume H.-P. (ed.): Handbuch des Bodenschutzes, S.258-298.

SCHLÖSER H., 1991: Quantifizierung der Silikatverwitterung in karbonatfreien Deckschichten des Mittleren Buntsandsteins im Nordschwarzwald., Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten Reihe C, Heft Nr. 9.

SCHNEIDER B.U. & W. ZECH, 1989: Über den Einfluß Mg-haltiger Dünger auf das Wachstum und die Elementgehalte von Feinwurzeln immissionsgeschädigter Fichten, IMA-Querschnittseminar "Düngung geschädigter Waldbestände", Kernforschungszentrum Karlsruhe-PEF 55, S.107-118.

SCHNEIDER B.U., MEYER J., SCHULZE E.-D. & W. ZECH, 1989: Root and mycorrhizal development in healty and declining Norway spruce stand, In: Schulze E.-D., Lange O.L. & R. Oren (eds.), Forest decline and air pollution, S.370-391.

SCHOEN R. & H. MEESENBURG, 1987: Zur Situation der Gewässerversauerung im Schwarzwald, In: Gewässerversauerung in der Bundesrepublik Deutschland, UBA-Texte 22/87, S.33-51.

SCHÖPKE K., 1993: Kurzfristiger Einfluß von Mineraldüngern auf L. rubellus und A. caliginosa., Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 69, S.127-130.

SCHRÖDER W. & L. VETTER, 1986: Synoptische Darstellung möglicher Ursachen des Waldsterbens, In: IMA-Querschnittsseminar zur Waldschädenforschung, Belastung und Schäden auf Ökosystemebene und ihre Folgen, Umweltbundesamt-Texte 17/86, S.13-36.

SCHRÖTER H., 1993: Waldschutzsituation 1993 in Baden-Württemberg., AFZ 48, S.314 - 320.

SCHULZE E.-D., VRIES de W., HAUHS M., ROSÉN K., RASMUSSEN L., TAMM C.-O. & J. NILSSON, 1989: Critical loads for nitrogen deposition on forest ecosystems, Water, Air, and Soil Pollution 48, S.451-456.

SCHWERTMANN U., SÜSSER P. & L. NÄTSCHER, 1987: Protonenpuffersubstanzen in Böden, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 150, S.174-178.

SEEGER T., 1990: Abfluß- und Stofffrachtseparation im Buntsandstein des Nordschwarzwaldes, Tübinger Geowissenschaftlicher Arbeiten Reihe C Nr.6, S.154.

SIMON B., FEGER K.-H. & H.W. ZÖTTL, 1989: Mikrobielle N- und S-Umsetzungen im Auflagehumus und oberen Mineralbodenhorizonten von Schwarzwaldböden, In: Brechtel H.-M. (ed.), Immissionsbelastung des Waldes und seiner Böden - Gefahr für die Gewässer?, DVWK-Mitteilungen 17, S.157-166.

SINGH B.R., 1980: Distribution of total and extractable S and adsorbed SO_4^{2-} in some acid forest soil profiles of southern Norway, Acta Agric. Scand. 28, S.313-322.

SMIT H.P., BREEMEN van N. & KELTJENS W.G., 1987a: Effects of soil acidity on Douglas fir seedlings. 1. Rooting characteristics of natural regeneration of Douglas fir in strongly acid forest soils, Netherlands Journal Agricultural Science 35, S.533-536.

SMIT H.P., KELFJENS W.G. & N. van BREEMEN, 1987b: Effects of soil acidity on Douglas fir seedlings. 2. The role of pH, aluminium concentration and nitrogen nutrition (plot experiment), Netherlands Journal Agricultural Science 35, S.537-540.

STAHR K., 1979: Die Bedeutung periglazialer Deckschichten für Bodenbildung und Standortseigenschaften im Südschwarzwald, Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen Heft 9, S.273.

STREBEL O., 1960: Mineralstoffernährung und Wuchsleistung von Fichtenbeständen (Picea abies) in Bayern, Forstw. Cbl. 79, S.17-42.

SWEDISH MINISTRY OF AGRICULTURE, ENVIRONMENT '82 COMMITTEE, 1982: Acidification today and tomorrow, S.231.

TAMM C.O., 1991: Nitrogen in Terrestrial Ecosystems Questions of Productivity, Vegetational Changes, and Ecosystem Stability., Ecological Studies 81.

THIES H. & E. HOEHN, 1989: Gewässerversauerung und Limnochemie von sechs Karseen des Nordschwarzwaldes, In: Brechtel H.-M. (ed.), Immissionsbelastung des Waldes und seiner Böden - Gefahr für die Gewässer, DVWK-Mitteilungen 17, S.413-418.

TOPP W., 1981: Biologie der Bodenorganismen.

TRIBUTH H., 1990: Die Tonmineralentwicklung in Abhängigkeit von der Bodengenese, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 62, S.153-156.

TRÜBY P. & H.W. ZÖTTL, 1989: Schwermetallvorräte in unterschiedlich belasteten Fichten, Kernforschungszentrum Karlsruhe PEF 50, S.373-384.

TRÜBY P. & H.W. ZÖTTL, 1990: Schwermetallbelastung und Gesundheitszustand von Waldbäumen, Kernforschungszentrum Karlsruhe PEF 61, S.257-269.

UBA, 1990: Luftverschmutzung durch Stickstoffoxide - Ursachen, Wirkungen, Minderung -, Umweltbundesamt Berichte 3/90.

ULRICH B. & H. MEYER, 1987: Chemischer Zustand der Waldböden Deutschlands zwischen 1920 und 1960, Ursachen und Tendenzen seiner Veränderung, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben Reihe B Bd.6, S.133.

ULRICH B. & V. MALESSA, 1989: Tiefengradienten der Bodenversauerung, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 152, S.81-84.

ULRICH B., 1980: Production and consumption of hydrogen ions in the ecosphere, In: Hutchinson T.C. & M. Havas (eds.), Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems, S.255-282.

ULRICH B., 1981: Ökologische Gruppierung von Böden nach ihrem chemischen Bodenzustand, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 144, S.289-305.

ULRICH B., 1983a: Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO_2, alkali and earth alkali cations and chloride, In: Ulrich B. & J. Pankrath (eds.), Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems, S.33-45.

ULRICH B., 1983b: Soil acidity and its relations to acid deposition, In: Ulrich B. & J. Pankrath (eds.), Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems, S.127-146.

ULRICH B., 1985: Natürliche und anthropogene Komponenten der Bodenversauerung, Mitteilgn. Dtsch. bodenkundl. Gesellsch., 43/I, S.159-187.

ULRICH B., 1986a: Natural and anthropogenic components of soil acidification, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 149, S.702-717.

ULRICH B., 1986b: Die Rolle der Bodenversauerung beim Waldsterben: Langfristige Konsequenzen und forstliche Möglichkeiten, Forstw. Cbl. 105, S.421-435.

ULRICH B., 1987a: Stability, elasticity, and resilience of terrestrial ecosystems with respect to matter balance, In: Schulze E.-D. & H. Zwölfer (eds.), Potentials and limitations of ecosystems analysis, S.11-49.

ULRICH B., 1987b: Stabilität, Elastizität und Resilienz von Waldökosystemen unter dem Einfluß saurer Deposition, Forstarchiv 58, S.232-239.

ULRICH B., 1988: Bodenkundliche Forschung in Zusammenhang mit den neuartigen Waldschäden, Stellungnahme zu einem Artikel von K.-E. Rehfuess, AFZ 43, S.1171-1173.

ULRICH B., 1988: Ökochemische Kennwerte des Bodens, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 151, S.171-176.

ULRICH B., 1989b: Waldökosystemforschung, Konzepte und Wege, In: Immissionsbelastung des Waldes und seiner Böden - Gefahr für die Gewässer?, DVWK-Mitteilungen 17, S.7-23.

ULRICH B., 1989c: Forschungsantrag an das Bundesministerium für Forschung und Technologie Bonn im Rahmen der Errichtung von Ökosystemforschungszentren, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe B, Bd.14, S.278.

UM BADEN-WÜRTTEMBERG, 1992: Umweltdaten 91/92 Baden-Württemberg.

VDI-Kommission, 1987: Acidic precipitation, formation and impact on terrestrial ecosystems, S.281.

VEERHOFF M. & G.W. BRÜMMER, 1989: Silikatverwitterung und Tonmineralumwandlung in Waldböden als Folge von Versauerungsprozessen, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 59/II, S.1203-1208.

VEERHOFF M. & G.W. BRÜMMER, 1993: Bildung schlechtkristalliner bis amorpher Verwitterungsprodukte in stark bis extrem versauerten Waldböden., Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 156, S.11-17.

VÖLKEL J. & H. P. NILLER, 1993: Bodenversauerung und Mineralveränderungen in Waldböden industrieferner Standorte SE-Bayerns., Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 72, S.915-918.

VRIES de W. & A. BREEUWSMA, 1987: The Relation between soil acidification and element cycling, Water, Air, and Soil Pollution 35, S.293-310.

VRIES de W. & BREEUWSMA, 1986: Relative importance of natural and anthropogenic proton sources in soils in the Netherlands. Water, Air, and Soil Pollution 28, S.173-184.

VRIES de W., POSCH M. & J. KÄMÄRI, 1989: Simulation of the long-term soil response to acid deposition in various buffer ranges, Water, Air, and Soil Pollution 48, S.349-390.

WARAGHAI A. & F. BEESE, 1985: Pufferverhalten und Ionenstatus von Waldbäumen auf unterschiedlich belasteten Böden, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 43/1, S.489-494.

WARAGHAI A. & F. BEESE, 1989: Jahreszeitliche Veränderungen der Ionenbilanz von Buchenblättern, In: Ergebnisse neuerer, ökosystemarer Untersuchungen an Buchenbeständen im Solling, Berichte des Forschungszentrums Waldökosyteme, Reihe A Bd.49, S.113-118.

WEAVER G.T., KHANNA P.K. & F. BEESE, 1985: Retention and transport of sulfate in a slightly acid forest soil, Soil Sci. Soc. Am. J. Vol.49, S.746-750.

WENTZEL K.F., 1983: IUFRO-Studies on maximal SO_2 emissions standards to protect forests, In: Ulrich B. & J. Pankrath (eds.), Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems, S.295-302.

WENZEL B., 1989: Kalkungs- und Meliorationsexperimente im Solling: Initialeffekte auf Boden, Sickerwasser und Vegetation, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe A Bd.51.

WERNER J., 1964: Grundzüge einer regionalen Bodenkunde des südwestdeutschen Alpenvorlandes, Schriftenreihe der Landesforstverwaltung Baden-Württemberg Bd.17, S.7-91.

WINKLER P., 1983: Der Säuregehalt von Aerosol, Nebel und Niederschlägen, VDI-Berichte 500, S.141-147.

WITTMANN O. & K.D. FETZER, 1982: Aktuelle Bodenversauerung in Bayern, Bayer. Staatmin. Landesentw. u. Umweltfragen - Materialien 20.

WOLTERS V. & J. SCHAUERMANN, 1989: Die Wirkung von Meliorationskalkung auf die ökologische Funktion von Lumbriciden, In: Ergebnisse neuerer, ökosystemarer Untersuchungen an Buchenbeständen im Solling, Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe A, Bd.49, S.141-151.

WOLTERS V. & S. SCHEU, 1988: Die Wirkung von sauren Niederschlägen auf die Leistungen von Bodentieren., Jül-Spez-413, S.336-340.

WOLTERS V., 1988: Die Wirkung von sauren Niederschlägen auf die Leistungen von Bodentieren, Kernforschungsanlage Jülich Spezielle Berichte, S.336-340.

WOLTERS V., 1989: Die Wirkung der Bodenversauerung auf Protura, Diplura und Collembola (Insecta, Apterygota) - Untersuchungen am Stammfuß von Buchen, Jber. naturwiss. Ver. Wuppertal 42, S.45-50.

WRIGHT R.J., 1989: Soil Aluminum toxicity and plant growth, Commun. In Soil Sci. Plant Anal. 20, S.1479-1497.

ZAREI M., STAHR K. & K.-H. PAPENFUß, 1993: Modellversuche zur Verwitterung von Bärhaldegranit unter feuchtsauren Bedingungen., KfK-PEF 104, 9.Statuskolloquium des PEF vom 9. bis 11. März 1993 im Kernforschungszentrum Karlsruhe, S.67-78.

ZEITVOGEL W. & K.-H. FEGER, 1990: Pollenanalytische und nutzungsgeschichtliche Untersuchungen zur Rekonstruktion des historischen Verlaufs der Boden- und Gewässerversauerung im Nordschwarzwald, Allg. Forst- u. J.-Ztg. 161, S.136-144.

ZEZSCHWITZ v. E., SCHWERTMANN U. & B. ULRICH, 1973: Die Podsolierungsstadien von Braunerden aus Schieferschutt, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 136, S.40-51.

ZEZSCHWITZ VON E., 1987: Reliefeinflüssse auf die Belastung der Waldböden durch Protonen und N-Verbindungen., Allg. Forst- u. J.-Ztg. 158, S.136-147.

ZEZSCHWITZ von E., 1985: Immissionsbedingte Änderungen analytischer Kennwerte nordwestdeutscher Mittelgebirgsböden, Geologisches Jahrbuch Reihe F, Heft 20, S.41.

ZEZSCHWITZ von E., 1985: Qualitätsänderungen des Waldhumus, Forstw. Cbl. 104, S.205-220.

ZEZSCHWITZ von E., 1989: Humusformenwandel unter Wald, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 59/II, S.1249-1254.

ZÖTTL H.W. & R. HÜTTL, 1985: Schadsymptome und Ernährungszustand von Fichtenbeständen im südwestdeutschen Alpenvorland, AFZ 40, S.197-199.

ZÖTTL H.W., 1985: Waldschäden und Nährelementversorgung, Düsseldorfer Geobot. Kolloq. 2, S.31-41.

ZÖTTL H.W., 1990: Ernährung und Düngung der Fichte, Forstw. Cbl. 109, S.130-137.

ZÖTTL H.W., STAHR K. & K.KEILEN, 1977: Bodenentwicklung und Standortseigenschaften im Gebiet des Bärhaldegranits (südlicher Hochschwarzwald), Allg. Forst u. J.-Ztg. 148, S.186-194.