

## **Faktoren der Bodenacidität am Beispiel rheinland-pfälzischer Waldböden**

JULIUS BOR & KURT AGSTEN

**Kurzfassung:** Die Untersuchungen sollen Zusammenhänge zwischen den Stufen der Bodenacidität und den Liganden der aciditätsbestimmenden H- und Al-Ionen (organische Substanz und Ton) unter Berücksichtigung des pH-Wertes bestimmen. Die Ergebnisse basieren auf der statistischen Auswertung von Analysendaten zahlreicher Waldböden aus verschiedenen Gebieten von Rheinland-Pfalz.

**Abstract:** In forest soils of Rheinland-Pfalz the relationships between the degrees of soil acidity and the contents of organic matter and clay were evaluated statistically with regard to the soil pH.

### **1. Einleitung**

Bei der geologischen und bodenkundlichen Landesaufnahme werden in Rheinland-Pfalz seit Jahren Standard-Bodenprofile aufgenommen und anhand einer Vielzahl von Proben systematisch analysiert. Dabei stehen standortkundliche Fragen und der Nachweis bodengenetischer Teilprozesse im Vordergrund (AGSTEN 1973; AGSTEN & BOR 1978, 1980, 1983). Nicht zuletzt unter dem Eindruck der aktuellen Diskussion über die fortschreitende Bodenversauerung wurde der Versuch unternommen, die umfangreichen Daten statistisch auszuwerten. Ziel war die Klärung der Beziehungen, die unter Berücksichtigung des pH-Wertes zwischen den Stufen der Bodenacidität und den Gehalten an organischer Substanz und Ton bestehen. Die Ergebnisse beruhen auf den Analysen von ca. 200 Bodenproben; damit wurden zahlreiche charakteristische Waldböden folgender naturräumlicher Einheiten des Landes erfaßt:

- Vorderpfälzische Rheinebene  
Braunerden und Parabraunerden aus Terrassenablagerungen des Pleistozäns;
- Pfälzer Wald  
Podsole aus dem Verbreitungsgebiet der Sandsteine des Mittleren Buntsandsteins;
- Nördliches Saar-Nahe-Berg- und Hügelland  
Basenarme Braunerden aus spätpleistozänem Decksediment über Sedimentgesteinen und Magmatiten des Rotliegenden, vereinzelt über Ablagerungen des Tertiärs; Braunerden und Parabraunerden aus Löß;
- Unteres Nahe-Hügelland  
Basenarme Braunerden aus spätpleistozänem Decksediment über Sedimentgesteinen des Rotliegenden, vereinzelt über Schiefen des Unterdevons und Ablagerungen des Tertiärs;

- Bitburger Gutland  
Podsole aus dem Bereich der Sandsteine des Lias;
- Westlicher Hintertaunus  
Basenarme Braunerden aus spätpleistozänem Decksediment über Quarzit, Silt- und Ton-schiefern des Unterdevons.

## 2. Bodenacidität

Die Böden können je nach Zusammenwirken der bodenbildenden Faktoren, Richtung der pedogenetischen Prozesse und Stadium der Bodenentwicklung unterschiedlich reich an Ionen und Ionenlieferanten (Säuren, Basen, Salze) sein. Diese prägen das Verhältnis zwischen H- und OH-Ionen und den Substanzen bzw. funktionellen Gruppen, die solche Ionen dissoziieren. Acidität, Neutralität oder Basizität des Bodens entstehen als Folge der Eigenschaft der in der Bodenlösung befindlichen Substanzen, entsprechende Ionen elektrolytisch zu dissoziieren (BOR 1974). Wasser ist nur geringfügig in H- und OH-Ionen dissoziiert. Vereinfacht spricht man von H-Ionen, die eigentlich hydratisierte Wasserstoffionen der Form  $H_3O^+$  (Hydronium) sind (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1982).

Die Ionen mancher Salze, die hydrolytisch dissoziieren, bilden mit den Ionen des Wassers Säuren und Basen. Diese Lösungs- und Dissoziationsprozesse bedingen in der Bodenlösung bestimmte Verhältnisse zwischen der Menge an H- und OH-Ionen. Besonders die Anwesenheit von Karbonaten, Hydrogenkarbonaten, sauren Huminstoffen,  $CO_2$ , Wurzelausscheidungen und Mikroorganismen führt zu unterschiedlicher Anreicherung der Bodenlösung an H- und OH-Ionen. Ein Überschuß an Protonen (H-Ionen) prägt eine saure Bodenreaktion um so mehr, je größer das Verhältnis  $H^+/OH^-$  ist. Obwohl die Acidität im allgemeinen an die Anwesenheit von H-Ionen in der Bodenlösung gebunden ist, kommt den Al-Ionen in den sauren und sehr sauren Mineralböden besondere Bedeutung zu. Sie besitzen die Fähigkeit, das erwähnte  $H^+/OH^-$ -Verhältnis zu vergrößern. Die Rolle des Aluminiums bei der Freisetzung von Protonen (bzw.  $H_3O$ -Ionen) erklärt sich durch die von JACKSON (1960) entwickelte Vorstellung von der Struktur des monomeren, dreifach geladenen Al-Ions. Die Protonen stammen von den sechs  $H_2O$ -Molekülen, die das stark polarisierend wirkende Al-Ion in oktaedrischer Anordnung umgeben:  $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ .

### 2.1. Formen und Stufen

Die in der Bodenlösung im Überschuß vorhandenen H-Ionen bilden die aktive Acidität des Bodens (Extraktion mit destilliertem Wasser). Darüber hinaus können weitere H-Ionen freigesetzt werden, so z. B. aus den elektrostatischen Bindungen im organomineralischen Bodenkomplex und aus den funktionellen Gruppen (COOH- und phenolische OH-Gruppen), besonders der ungesättigten Huminstoffe, welche die potentielle Acidität des Bodens bilden.

Bei Extraktion mit einer nicht gepufferten, neutralen Salzlösung (z. B. KCl) wird außer der aktiven Acidität auch der am Austauschlabil gebundene Anteil an H- und Al-Ionen erfaßt; dieser Wert wird als aktuelle Acidität betrachtet.

Bei wiederholter Extraktion mit einer gut gepufferten, neutralen oder schwach alkalischen Lösung (z. B.  $BaCl_2$  + Triäthanolamin, Calciumacetat u. a.) wird durch zusätzliche Dissoziation von Protonen aus den erwähnten funktionellen Gruppen der organischen Substanz, aus den SiOH-, AlOH-, AlOH<sub>2</sub>- und FeOH<sub>2</sub>-Gruppen der Tonminerale, aus den Hydroxo-Al-Polymeren und aus den Al- und Fe-Humuskomplexen die Gesamtacidität des Bodens erfaßt.

## 2.2. Entstehung

Die Bodenacidität ist eine Folge der bodenbildenden Prozesse und schreitet parallel zur genetischen Entwicklung der Böden fort. Die durch Silikatverwitterung an den Seitenflächen der Tetraederschichten gebildeten SiOH-, AlOH- und AlOH<sub>2</sub>-Gruppen sind fähig, H-Ionen freizusetzen. Mit zunehmender Verwitterung werden auch Al-Ionen freigesetzt, die dann die basischen Kationen und zum größten Teil auch die H-Ionen vom Austauscher verdrängen können.

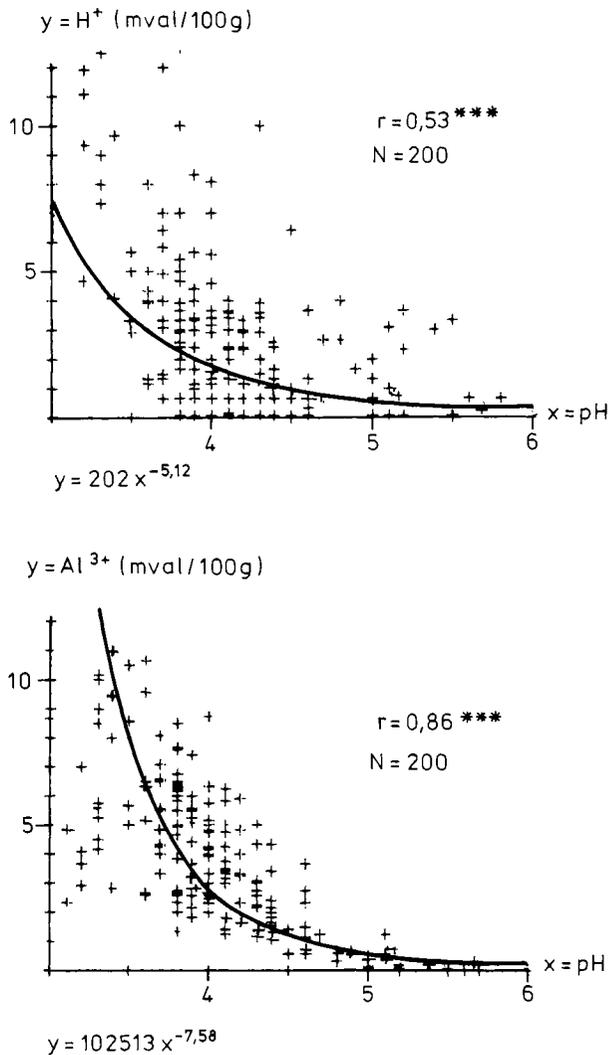


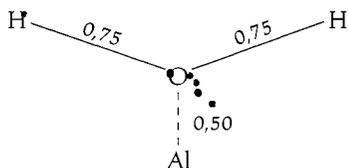
Abb. 1: Die Beziehung zwischen den aciditätsbestimmenden Al- und H-Ionen und dem pH-Wert.

Die während der Humifizierung entstandenen Huminsäuren, Fulvosäuren und anderen organischen Säuren sind ebenfalls fähig, von den funktionellen Gruppen (COOH- und phenolische OH-Gruppen) Protonen abzuspalten. Im Bereich der Rhizosphäre werden dem Boden durch Aufnahme in die Pflanze bedeutende Mengen basischer Kationen im Austausch gegen H-Ionen entzogen.

Die Verwendung von „physiologisch-sauren“ Düngemitteln kann ebenfalls zur Anreicherung von H-Ionen im Boden führen. Dies geschieht, wenn die Pflanzen bevorzugt basische Kationen aufnehmen, während die säurebildenden Anionen im Boden bleiben. Durch NH<sub>4</sub>-Nitrifikation im Boden können sich Mineralsäuren bilden. So ist es möglich, daß aus einem Mol NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> zwei Mol HNO<sub>3</sub>, aus einem Mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwei Mol HNO<sub>3</sub> und ein Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehen. Mineralsäuren wie HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> können außerdem aus den Industrieabgasen in beträchtlichen Mengen mit den Niederschlägen in den Boden gelangen (ULRICH & MAYER & KHANNA 1979).

### 3. Ergebnisse

Wie schon erwähnt, wird das Al-Ion von sechs Wassermolekülen in oktaedrischer Anordnung als [Al(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> hydratisiert. Dabei werden nach BLACK (1968) die O-Atome der polarisierten H<sub>2</sub>O-Moleküle mit jeweils einer halben Ladung am Aluminium und dadurch mit nur je einer dreiviertel Ladung an die H-Atome gebunden:



Für jedes H-Atom ergibt sich als Differenz ein Überschuß von + 0,25. Bei zwölf H-Atomen der sechs H<sub>2</sub>O-Moleküle entstehen dadurch 3 positive Ladungen. Das austauschbare Al-Ion ist also in der Lage, die Wirkung von 3 Protonen zu erzeugen.

Die in austauschbarer Form vorhandene Menge an H- und Al-Ionen ist vom pH-Wert sowie von der Quantität und Qualität der Huminstoffe und des Tons abhängig (Tab. 1). Die Beziehung des austauschbaren Al zum pH-Wert im Vergleich zu den H-Ionen ist in Abb. 1 dargestellt.

Tab. 1: Mittelwerte der zur statistischen Auswertung herangezogenen Analysendaten der nach pH-Wert gruppierten Waldbodenproben.

pH	organ. Subst. %	Ton %	T-S mval/100 g	Al <sup>3+</sup> +H <sup>+</sup> mval/100 g	Al <sup>3+</sup> mval/100 g	H mval/100 g
3,0-3,4	8,14	9,80	33,89	5,42	4,67	0,75
3,5-3,9	5,26	20,97	25,58	5,61	5,05	0,56
4,0-4,4	3,61	18,17	17,31	3,56	3,15	0,41
4,5-4,9	3,71	14,49	12,13	1,27	1,14	0,13
5,0-5,4	3,23	16,89	7,46	0,45	0,37	0,08
5,5-5,9	1,94	14,98	5,20	0,17	0,10	0,07
6,0-6,4	1,35	13,85	2,24	0,10	0,08	0,02
> 6,5	1,40	23,69	1,02	0,00	0,00	0,00
∅ 4,34	4,85	16,70	20,86	3,78	3,35	0,43

Den potentiellen Regressionsgleichungen zufolge nimmt der Gehalt an austauschbarem Aluminium unterhalb pH 4 steil zu, und zwar in stärkerem Ausmaß als der Gehalt an H-Ionen. So können z. B. bei pH 3 Durchschnittswerte von über 24 mval  $\text{Al}^{3+}/100\text{ g}$  bzw. über 0,70 mval  $\text{H}^+/100\text{ g}$  Boden erreicht werden. Oberhalb pH 5,4 verringern sich diese Gehalte stets bis zur kompletten Überführung in andere Formen.

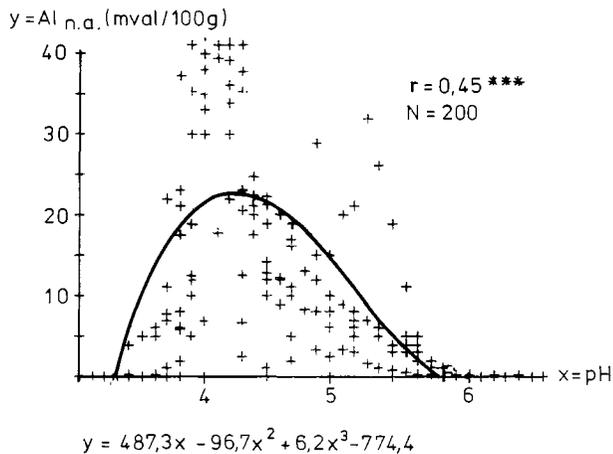


Abb. 2: Der Einfluß des pH-Wertes auf das in nicht austauschbare Form überführte Aluminium (Al n. a.).

Mit einer Ammoniumacetat-Lösung bei pH 4,8 wird über die Menge an austauschbarem Al hinaus eine zusätzliche Menge extrahiert, die als nicht austauschbares Al (Al n. a.) bezeichnet wird. Das nicht austauschbare Al (Abb. 2) ist ebenfalls pH-abhängig und erreicht sein Maximum bei pH 4,2. Es scheint überwiegend als Komplex mit der organischen Substanz vorzuliegen. Die Bedeutung dieser Al-Form besteht in der Reversibilität, d. h. in der Möglichkeit, bei gegebenen Verhältnissen in austauschbares aciditätsbestimmendes Al überführt zu werden. Aus der Gleichung

$$\text{pH} = 5,09 - 0,12 \text{ Al}_{\text{mval}/100\text{ g}}^{3+} - 0,60 \text{ H}_{\text{mval}/100\text{ g}}^+$$

geht die Abhängigkeit der Bodenreaktion (pH-Wert) im sauren Bereich von den austauschbaren Al- und H-Ionen hervor. Demnach wird der pH-Wert durch 5,2 mval  $\text{Al}^{3+}/100\text{ g}$  bzw. 1,66 mval  $\text{H}^+/100\text{ g}$  Boden um je eine Einheit gesenkt.

Die Beteiligung der organischen Substanz an der Bindung des Aluminiums in austauschbarer Form ist aus Abb. 3 und 4 ersichtlich. Der Gesamtgehalt an organischer Substanz korreliert zwar sehr hoch signifikant ( $r = 0,24^{***}$ ) mit dem austauschbaren Aluminium, die Korrelation ist aber dreimal enger, wenn nur die Fulvosäuren in Betracht gezogen werden ( $r = 0,75^{***}$ ). Dies ist auf die geringere Beteiligung der Huminsäuren an der  $\text{Al}^{3+}$ -Bindung ( $r = 0,14^*$ ) zurückzuführen (BOR 1984). Dagegen werden die H-Ionen in den untersuchten Böden überwiegend von den Huminsäuren freigesetzt, nämlich etwa 2 mval  $\text{H}^+/\% \text{ C}$  ( $r = 0,76^{***}$ ). Dies deutet darauf hin, daß der größte Teil der funkto-

nellen Gruppen der aggressiven Fulvosäuren bereits mit den durch Verwitterung freigesetzten Metall-Ionen wie Al belegt ist. Die Korrelation der Fulvosäuren mit den H-Ionen geht deswegen auf  $r = 0,45$  zurück.

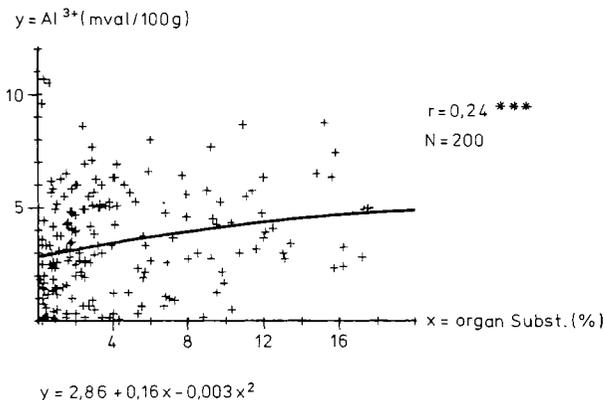


Abb. 3: Die Beziehung zwischen dem austauschbaren Aluminium und der organischen Substanz.

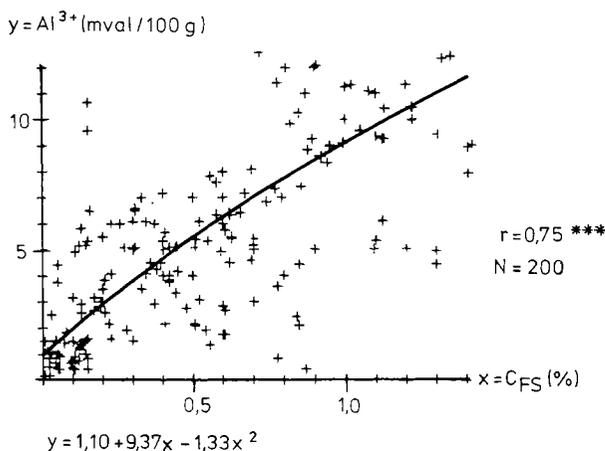


Abb. 4: Die Rolle der Fulvosäuren (FS) bei der Bindung des austauschbaren Aluminiums.

Die an organische Substanz gebundene Menge an austauschbarem Al wird in den untersuchten Böden unterhalb pH 4,9 weniger durch die Bodenreaktion, als vielmehr durch die Art der Huminstoffe beeinflusst. Ab pH 5,0 bis 5,4 verringert sich diese Menge auf etwa ein Zehntel, um oberhalb 5,4 in nicht austauschbaren Formen komplexiert zu werden. Das an Ton gebundene austauschbare Al nimmt mit steigendem pH-Wert schneller ab. Oberhalb pH 4,8 ist es bereits in nicht austauschbare Formen übergegangen bzw.

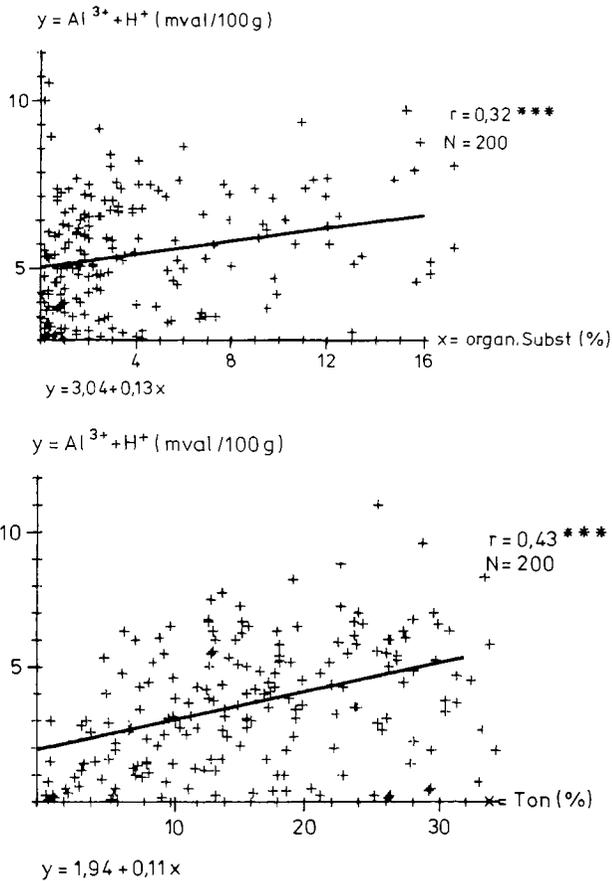


Abb. 5: Die Abhängigkeit der aktuellen Acidität vom Gehalt an organischer Substanz und an Ton.

als Al-Polymere auf Tonmineraloberflächen ausgefallen (Bor 1984). Dies hat praktische Bedeutung im Falle der Kalkdüngung: Die Neutralisierungstendenz wird bei einem großen Humus-Ton-Verhältnis etwas verzögert, und zwar um so mehr, je stärker die sauren Huminstoffe an der Bodenacidität beteiligt sind.

Unter aktueller Acidität versteht man die Menge an H- und Al-Ionen, die unter den gegebenen Bedingungen die Konzentration der Bodenlösung bestimmen kann; sie wird über den pH-Wert von den Bestandteilen des Austauschers (organische Substanz und Ton) beeinflusst (Abb. 5).

Auch nach der Regressionsgleichung

$$\text{H}^+ + \text{Al}_{\text{mval/100 g}}^{3+} = 1,65 + 0,146\% \text{ organ. Subst.} + 0,083\% \text{ Ton}$$

beteiligt sich die organische Substanz mit etwa 0,15 mval/g Huminstoffe, der Ton mit etwa 0,08 mval/g Ton an der aktuellen Acidität. Die Komponenten des Austauschers sind potentiell in der Lage, darüber hinaus im Durchschnitt 2,10 mval/g organische Sub-

stanz und 0,22 mval/g Ton bis zur Höhe der Gesamtacidität nachzuliefern. Die Huminstoffe sind also, verglichen mit den Tonmineralen, unter Umständen in der Lage, das Zehnfache an aciditätsbestimmenden Protonen und Al-Ionen zu dissoziieren. Die dominierende Rolle der organischen Substanz bei der potentiellen Nachlieferung von H- und Al-Ionen ist aus Abb. 6 ersichtlich.

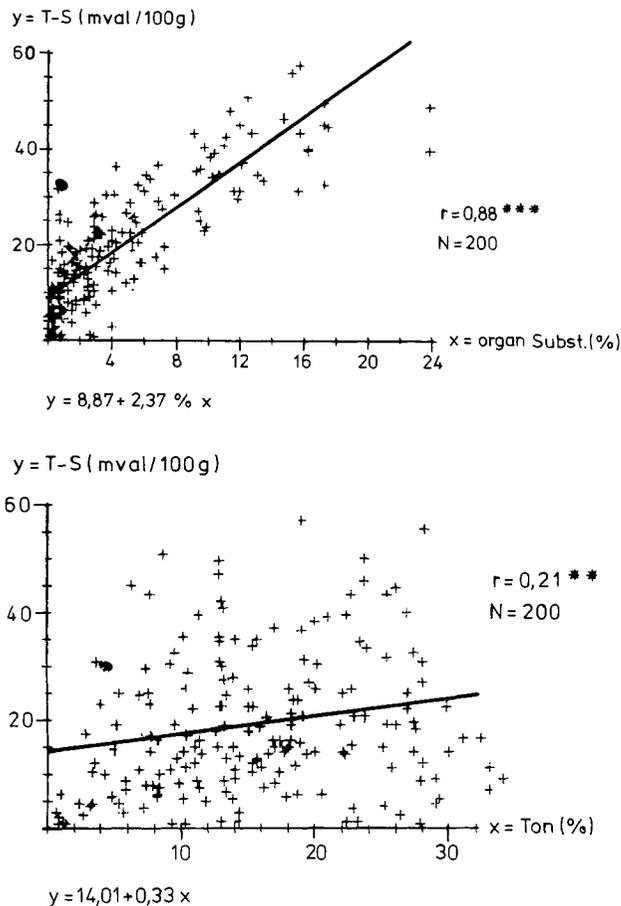


Abb. 6: Die Abhängigkeit der Gesamtacidität vom Gehalt an organischer Substanz und an Ton.

Die Beziehung der Gesamtacidität (T-S-Wert) zur organischen Substanz ist gegenüber der zum Ton viermal enger (Abb. 5). Tab. 2 und Abb. 7 zeigen die Beteiligung der organischen Substanz und des Tons an der Gesamtacidität des Bodens in verschiedenen pH-Bereichen. Die gelieferte Gesamtacidität in mval/g organischer Substanz ist unterhalb pH 0,5 weniger durch die Bodenreaktion beeinflusst; erst oberhalb dieses pH-Wertes sinkt sie langsam ab. Beim Ton dagegen nimmt die gelieferte Gesamtacidität in mval/g Ton mit Erhöhung des pH-Wertes schneller ab, so daß oberhalb pH 5,0 seine Beteiligung minimal ist.

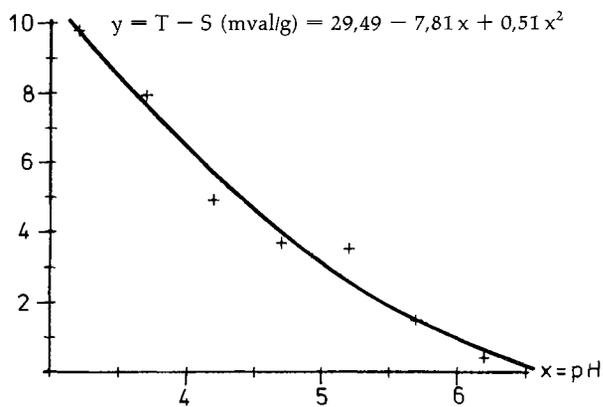
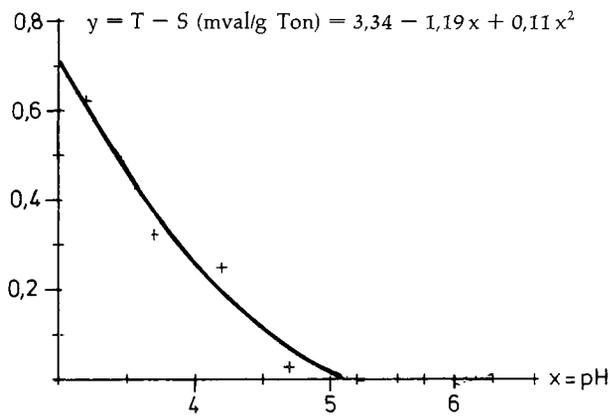
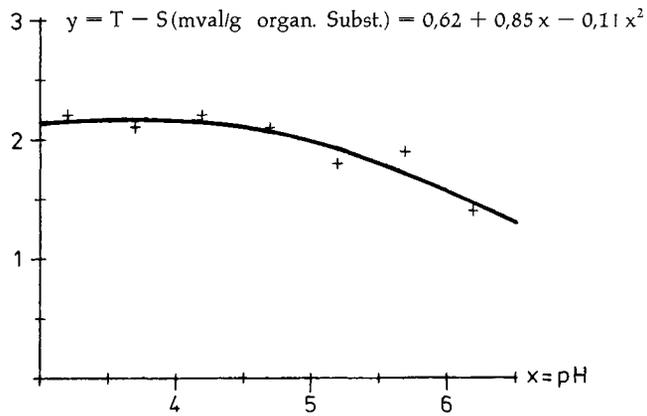


Abb. 7: Einfluß des pH-Wertes auf die Beteiligung der organischen Substanz, des Tons sowie der anderen Faktoren an der Gesamtacidität (T-S).

Tab. 2: Beteiligung der Huminstoffe und der Tonminerale an der Gesamtacidität in Abhängigkeit vom pH-Wert.

pH	mval/g organ. Subst.	mval/g Ton	a	r (Korrelations- koeffizient)
3,0–3,4	2,22***	0,62*	9,82	0,85***
3,5–3,9	2,09***	0,32*	7,93	0,81***
4,0–4,4	2,24***	0,25**	4,85	0,86***
4,5–4,9	2,13***	0,03*	3,68	0,80***
5,0–5,4	1,80***	—*	3,59	0,80***
5,5–5,9	1,92**	0,00 (n. g.)	1,51	0,71**
6,0–6,4	1,40*	0,00 (n. g.)	0,44	0,59*
> 6,5	0,21 (n. g.)	0,00 (n. g.)	0,12	0,38 (n. g.)
∅ 4,34	2,20***	0,31**	4,43	0,81***

\*\*\* = sehr hoch signifikant

\*\* = hoch signifikant

\* = signifikant

n. g. = nicht gesichert

a = Höhe des Einflusses anderer, in die Berechnung nicht einbezogener Faktoren

#### 4. Zusammenfassung

Die Bodenreaktion wird in den untersuchten Waldböden durch 1,66 mval H-Ionen/100 g Boden bzw. 5,20 mval austauschbare Al-Ionen/100 g Boden um je eine pH-Einheit gesenkt.

Die Protonen (H-Ionen) werden überwiegend von den funktionellen Gruppen der Huminsäuren und der Fulvosäuren geliefert. Für die Freisetzung des austauschbaren Aluminiums sind bei der organischen Substanz die Fulvosäuren verantwortlich. Sie erfolgt unterhalb pH 5,0 unabhängig von der Bodenreaktion; oberhalb pH 5,4 bildet das Aluminium Komplexe mit den Huminstoffen in nicht austauschbarer Form. Das an Tonminerale gebundene austauschbare Aluminium wird bereits bei pH 4,8 in nicht austauschbare Formen überführt. An der aktuellen Acidität beteiligt sich die organische Substanz mit etwa 0,15 mval/g, der Ton mit 0,08 mval/g. Die potentielle Nachlieferung kann zusätzlich 2,1 mval/g organische Substanz und 0,22 mval/g Ton bis zur Höhe der Gesamtacidität betragen.

#### Schriften

- AGSTEN, K. (1973): Böden. In: Geologische Karte von Rheinland-Pfalz, Blatt 6112 Waldböckelheim. Erläuterungen, 146 S., 5 Abb., 18 Tab., Mainz.
- AGSTEN, K. & BOR, J. (1978): Böden. In: Geologische Karte von Hessen, Blatt 5813 Nastätten. Erläuterungen, 112 S., 19 Abb., 12 Tab., 1 Taf., Wiesbaden.
- (1980): Böden. In: Geologische Karte von Rheinland-Pfalz, Blatt 6211 Sobernheim. Erläuterungen, 82 S., 5 Abb., 15 Tab., Mainz.
- (1983): Böden. In: Geologische Karte von Rheinland-Pfalz, Blatt 6212 Meisenheim. Erläuterungen, 101 S., 1 Abb., 10 Tab., Mainz.
- BLACK, C. A. (1968): Soil-Plant Relationships. 792 S., New York/N.Y. (Wiley).

- BOR, J. (1974): Über die Austauschkapazität einiger Sandböden in Rheinland-Pfalz. – Mainzer geowiss. Mitt., **3**, S. 5–12, 4 Tab., Mainz.
- (1984): Untersuchungen zur Pedogenese und zum Chemismus von Sandböden in Rheinland-Pfalz. – Geol. Jb., **F 18**, 141 S., 39 Abb., 19 Tab., Hannover.
- JACKSON, M. L. (1960): Structural role of hydronium layer silicates during soil genesis. – Trans. 7th internat. Cong. Soil Sci., **2**, S. 445–455, Madison/Wis.
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1982): Lehrbuch der Bodenkunde. 11. Aufl., 442 S., 186 Abb., 97 Tab., 1 Taf., Stuttgart (Enke).
- ULRICH, B. & MAYER, R. & KHANNA, P. K. (1979): Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen im Solling. – Schriften forstl. Fak. Univ. Göttingen, **58**, 291 S., Frankfurt am Main (Sauerländer).

Anschrift der Autoren: Dipl.-Ing. Dr. JULIUS BOR, Dipl.-Geol. Dr. KURT AGSTEN, Geologisches Landesamt Rheinland-Pfalz, Emmeransstraße 36, D-6500 Mainz.

Manuskript eingegangen am 29.2.1984