

GÖTTINGER BODENKUNDLICHE BERICHTE

60

Karl Josef Meiwes

**Der Schwefelhaushalt eines Buchenwald- und
eines Fichtenwaldökosystems im Solling**

1979

ISSN 0340 - 4153

Im Selbstverlag der Anstalten für
Bodenkunde der Universität Göttingen

Herausgeber: B. Meyer und B. Ulrich

Schriftleitung: P. Hugenroth

Bestellungen über:

Institut für Bodenkunde, Göttingen, von Siebold-Str. 4

Institut für Bodenkunde und Waldernährung
Göttingen, Büsgenweg 2

oder den Buchhandel (Gewährung von Wiederverkäufer-Pabatt)

Selbstkostenpreis

DM

GÖTTINGER BODENKUNDLICHE BERICHTE

60

Karl Josef Meiwes

**Der Schwefelhaushalt eines Buchenwald- und
eines Fichtenwaldökosystems im Solling**

1979

ISSN 0340 - 4153

Karl Josef Meiwes

**Der Schwefelhaushalt eines Buchenwald- und
eines Fichtenwaldökosystems im Solling**

**Göttinger Bodenkundliche Berichte 60, 1 - 108
(1979)**

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Problemstellung	1
1.2. Zielsetzung der Arbeit und Darstellung des Untersuchungsgangs	2
2. Literaturübersicht	4
2.1. Schwefel im Boden	4
2.1.1. Sulfatbindung im Boden	4
2.1.2. Organisch gebundener Schwefel im Boden	9
2.2. Schwefel in der Pflanze	9
3. Untersuchungsmaterial	11
3.1. Beschreibung der Versuchsflächen im Solling	11
3.2. Bodenproben	11
3.3. Vegetationsproben	13
4. Analytische Verfahren	14
4.1. Gesamt-Schwefel-Bestimmung	14
4.2. Sulfatbestimmung	14
4.2.1. Bestimmung des Sulfats mittels potentiometrischer Titration	14
4.2.2. Photometrische Sulfatbestimmung	15
4.3. Bestimmung des sorbierten Sulfats	16
4.4. Ermittlung der allgemeinen Bodenkenndaten	17
5. Versuche zur Untersuchung der Reglerfunktion des Bodens	19
5.1. Versuche zur Konzentrationsabhängigkeit der Sulfatfestlegung	19
5.1.1. Ermittlung der Adsorptionsisothermen	19
5.1.2. Ermittlung der Desorptionsisothermen	20
5.2. Das Verhalten des Sulfats in Abhängigkeit vom pH-Wert	21
5.2.1. Adsorptionsisothermen an Böden mit unterschiedlichem pH-Wert	21
5.2.2. Das Verhalten des Sulfats bei kurzfristigen pH-Schwankungen	21

5.2.2.1.	Änderungen des pH-Wertes durch Zugabe von HCl bzw. NaOH	21
5.2.2.2.	Das Verhalten des Sulfats bei kurzfristigen pH-Schwankungen nach Zugabe von Neutralsalzen im Perkolationsversuch	22
5.3.	Untersuchung der Chloridadsorption und Bestimmung des isoelektrischen Punktes	23
5.4	Prüfung der Möglichkeit der Ausfällung von Aluminiumsulfaten	24
6.	Ergebnisse und Diskussion	26
6.1.	Input-Output-Bilanz der Ökosysteme für Schwefel	26
6.2.	Ökosystem - Inventur	27
6.2.1.	Bestandesinventur	27
6.2.1.1.	Schwefelgehalte	27
6.2.1.2.	Schwefelvorräte	32
6.2.2.	Schwefelinventur im Boden	35
6.2.2.1.	Schwefelinventur im Auflagehumus	35
6.2.2.2.	Schwefelinventur im Mineralboden	35
6.2.2.2.1.	Schwefelgehalte	35
6.2.2.2.2.	Schwefelvorräte	38
6.2.2.2.3.	Bilanz der Schwefelakkumulation	38
6.2.2.3.	Schwefelgehalte in ausgewählten Böden und Gesteinen	39
6.2.2.3.1.	Gesamt-Schwefel	39
6.2.2.3.2.	Sulfat	41
6.2.2.3.3.	Nicht-Sulfat-Schwefel	42
6.2.2.3.4.	Vergleich der Schwefelvorräte im Boden unter Buche und Fichte	46
6.3.	Reglerfunktion des Bodens	46
6.3.1.	Konzentrationsabhängigkeit der Sulfatfestlegung	47
6.3.1.1.	Adsorptionsisothermen	47
6.3.1.2.	Desorptionsisothermen	56
6.3.2.	Das Verhalten des Sulfats in Abhängigkeit vom pH-Wert	60

III

6.3.2.1.	Das Verhalten des Sulfats in Böden mit unterschiedlichem pH-Wert	61
6.3.2.2.	Das Verhalten des Sulfats bei kurzfristigen pH-Änderungen im Schüttelversuch	63
6.3.2.3.	Das Verhalten des Sulfats bei kurzfristigen pH-Schwankungen im Perkolationsversuch	66
6.3.3.	Untersuchung der Chloridsorption und Bestimmung des isoelektrischen Punktes	69
6.3.4.	Möglichkeit der Ausfällung von Aluminiumsulfaten und die Bildung von Ionenpaaren des Sulfats in der Lösung	70
6.3.5.	Diskussion der Bindungsmechanismen des Sulfats in sauren Böden	77
6.3.5.1.	Sulfat als leicht lösliches Salz	77
6.3.5.2.	Oberflächenadsorption an polymeren Aluminium-Hydroxy-Aquo-Komplexen (PAHAK's)	78
6.3.5.3.	Sulfat als Kopräzipitat in PAHAK's	79
6.3.5.4.	Akkumulation des Sulfats im Boden unter natürlichen Bedingungen	80
6.4.	Schwefelhaushalt des Buchenwald- und Fichtenwaldökosystems	81
7.	Schlußbemerkung	87
8.	Zusammenfassung	89
	Literaturverzeichnis	92
Anhang	1. Erläuterungen zum Programm zur Simulation des Aluminiumhydroxyd-Kationen-Sulfat-Gleichgewichts in wäßrigen Lösungen	105
	2. Allgemeine chemische Bodenkenndaten der Proben aus den Adsorptionsversuchen	107

Vorwort

Ich möchte allen Mitarbeitern des Instituts für Bodenkunde und Waldernährung der Forstlichen Fakultät in Göttingen für ihre Unterstützung bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. B. Ulrich für seine großzügige Unterstützung und seine vielen Anregungen sowie Herrn Dr. P.K. Khanna für die überaus fruchtbare Zusammenarbeit.

Herrn Dr. H. Heinrichs danke ich für die Durchführung der Gesamt-Schwefelanalyse an den Bodenproben. Die Gesamt-Schwefelanalyse an den Vegetationsproben konnte ich dankenswerterweise im Geochemischen Institut der Universität Göttingen durchführen.

1. Einleitung

1.1. Problemstellung

Während in der Bodenkunde und Pflanzenernährung die meisten Untersuchungen über den Schwefel durchgeführt werden, weil die Schwefelversorgung der Pflanzen sichergestellt werden soll, wird in der vorliegenden Arbeit der Schwefelhaushalt zweier Waldökosysteme untersucht, weil aufgrund der weiträumig verbreiteten SO_2 -Belastung der Luft die Zufuhr von Sulfat in die Ökosysteme neue Probleme bei der Erhaltung des ökologischen Gleichgewichts mit sich bringt. In Mitteleuropa hat die SO_2 -Emission, die vornehmlich durch die industrielle Verbrennung von Öl und Kohle verursacht wird, ein derartiges Ausmaß angenommen, daß sie zu schwerwiegenden ökologischen und volkswirtschaftlichen Folgen führt (Lämmel, 1974). Im technischen Bereich kommt es zur verstärkten Korrosion von Metallen und zur Schädigung von Bauwerken (Fitz, 1978; Luckat, 1978). Für den Naturhaushalt besteht die direkte Wirkung der SO_2 -Belastung der Luft in einer Zufuhr des Pflanzennährstoffs Schwefel; indirekt führt die SO_2 -Belastung der Luft zu einer Versauerung des Bodens, weil die hohen SO_2 -Gehalte in der Luft infolge der Oxidation von SO_2 zu SO_4 eine pH-Absenkung in den Niederschlägen verursachen. Bei landwirtschaftlich genutzten Böden bestehen die negativen Folgen in einer verstärkten Auswaschung von Kalzium, in sauren Waldböden kommt es zu einem verstärkten Tonmineralabbau und zu einer zunehmenden Auswaschung von beispielsweise Aluminium und Mangan. Darüber hinaus kann sich mit der Bodenversauerung die Zusammensetzung der Bodenflora ändern und die Buchennaturverjüngung behindert werden (Röhrig et al., 1978). Da der Boden ein Puffersystem mit einer großen Kapazität darstellt, sind diese negativen Folgen bisher teilweise schwer nachweisbar, sie sind in der Zukunft aber mit Sicherheit zu erwarten (Mayer, 1978).

Mit dieser Arbeit sollen die Kenntnisse über den Schwefelhaushalt von Waldökosystemen, die einer verhältnismäßig hohen SO_2 -Belastung der Luft ausgesetzt sind, erweitert werden. Dabei bleibt es dem gesellschaftlichen Kräftespiel überlassen,

ob in der Zukunft die SO_2 -Verschmutzung der Luft weiterhin mit wenig Rücksicht auf vorhandene ökologische Gleichgewichte fortgesetzt wird, oder ob dieses Problem bereits an seinem Ausgangspunkt, den Emissionsquellen, gelöst wird.

1.2. Zielsetzung der Arbeit und Darstellung des Untersuchungs- gangs

In der Arbeit wird der Schwefelhaushalt eines Buchenwald- und eines Fichtenwaldökosystems untersucht. Da ein Ökosystem mit seinen vielen Bestandteilen und ihrem Wirkungsgefüge ein sehr komplexes System darstellt, wird bei den Untersuchungen von folgendem Modell ausgegangen (Abb. 1). Die einzelnen Bestandteile des Ökosystems werden als Kompartimente dargestellt, die Schwefeltransporte zwischen den Kompartimenten als Flüsse (F). Die obere Grenze des Ökosystems ist das Kronendach, die untere Grenze ist auf 50 cm Tiefe an der Untergrenze der Intensiv-

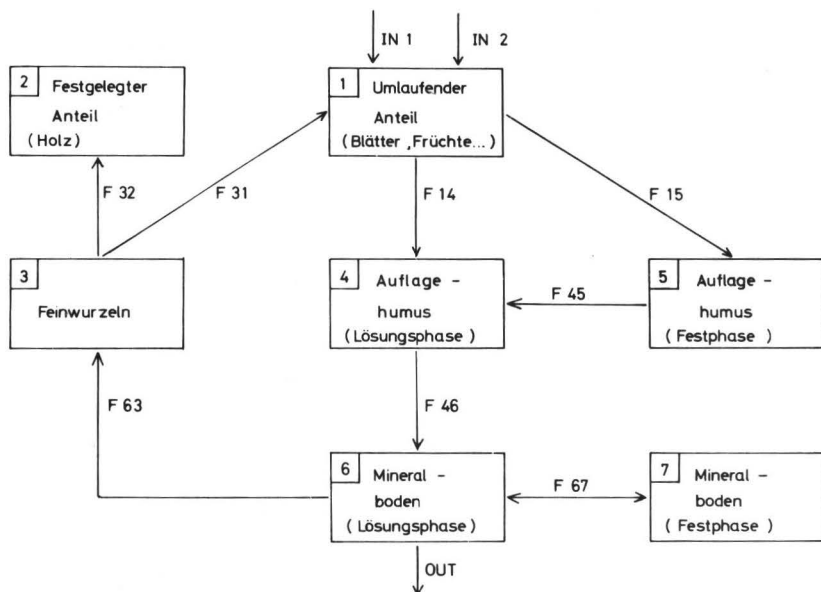


Abb. 1 : Kompartimentmodell des Schwefelkreislaufs in einem Waldökosystem (Ulrich et al., 1977)

wurzelschicht festgelegt, die seitliche Begrenzung ergibt sich aus der Definition des Ökosystems als einem vegetationskundlich und standörtlich einheitlichen Landschaftsausschnitt. Es handelt sich um ein offenes System, in das Schwefel durch nasse und trockene Deposition zugeführt werden kann, und aus dem Schwefel mit dem Sickerwasser nach unten ausgewaschen werden kann.

Der Untersuchungsgang zur Darstellung des Schwefelhaushaltes ergibt sich aus dem dargelegten Modell des Ökosystems. Der erste Schritt ist die Erstellung einer Schwefelinventur; sie beschränkt sich bei der Untersuchung der Vegetation auf die Schwefelvorräte insgesamt, während bei den Bodenkompartmenten neben den Gesamtvräten interessiert, inwieweit der Schwefel in organischer und anorganischer Bindungsform vorliegt. Bindeglied zwischen den Kompartimenten sind die Flüsse. Transportmedium für den Schwefel ist neben dem Streufall das Wasser. Die Flüsse werden erfaßt, indem Sulfatkonzentration und Wassermenge bzw. Schwefelgehalt und Streumenge gemessen werden. (Die Flüssebilanz wurde von Ulrich et al. (1978) und Mayer et al. (1977) aufgestellt; die Ergebnisse werden in dieser Arbeit der Vollständigkeit halber noch einmal aufgeführt.) Anders gestaltet sich die Beschreibung der Flüsse zwischen fester und flüssiger Phase des Bodens; diese Flüsse werden mittels einer Quantitäts/Intensitätsbeziehung dargestellt. Zu diesem Zweck werden Adsorptionsisothermen aufgestellt, und es wird anhand von Zustandsdiagrammen geprüft, ob die Möglichkeit der Ausfällung von Aluminiumsulfaten besteht. Am Schluß der Arbeit werden die einzelnen Ergebnisse zu einem Modell vom Ökosystem zusammengefaßt.

Zusätzlich wird der Schwefelgehalt an ausgewählten Profilen unter Wald im norddeutschen Pleistozän und im Mittelgebirgsraum der Trias untersucht, weil über den Schwefelgehalt in Waldböden im norddeutschen Raum bisher wenig bekannt ist.

2. Literaturübersicht

2.1. Schwefel im Boden

Schwefel kommt im Boden in organischer und anorganischer Form vor. Anorganischer Schwefel kann verschiedene Oxidationsstufen annehmen. In gut belüfteten Böden liegt Schwefel in der Regel als Sulfat vor. Freney (1961) fand bei einer Untersuchung von 25 Böden, daß weniger als 1 % des anorganischen Schwefels sich auf einer niedrigeren Oxidationsstufe als Sulfat befand.

2.1.1. Sulfatbindung im Boden

Wenn man Sulfat in eine Bodenlösung gibt, verschwindet möglicherweise ein Teil davon aus der flüssigen Phase; dieses Phänomen wird häufig als Adsorption bezeichnet. Die Beobachtungen, die über diese Sulfatadsorption gemacht wurden, fassen Harward und Reisenauer (1966), wie folgt, zusammen:

- (a) Viele Böden sind in der Lage, Sulfat zu adsorbieren;
- (b) das Adsorptionsvermögen hängt von verschiedenen Bodeneigenschaften ab, wobei die Gehalte an Eisen- und Aluminiumhydroxyden die größte Bedeutung haben; (c) bei einem vorgegebenen Boden steigt die Sulfatadsorption mit abnehmendem pH-Wert;
- (d) die Bindungsstärke für die Anionen nimmt in der Reihenfolge Phosphat > Sulfat > Chlorid = Nitrat ab.

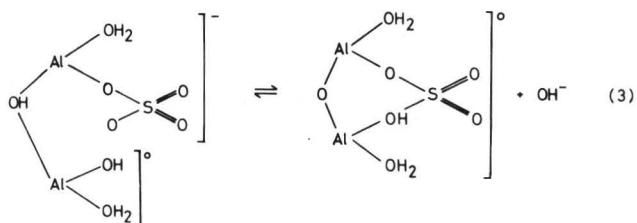
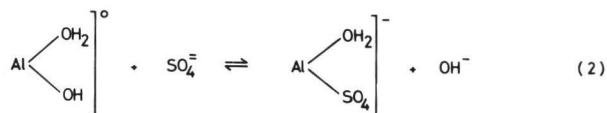
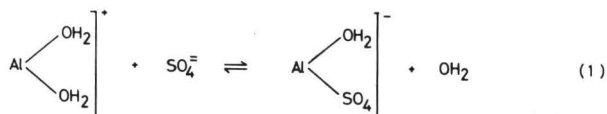
Die Mengen an Sulfat, die vom Boden sorbiert werden können, variieren sehr stark, wobei pH-Wert und Gehalt an Aluminium- und Eisenhydroxyden die bestimmenden Faktoren sind. In Böden mit pH-Werten > 5 wurde weniger als 20 - 30 µg S/g Boden gefunden (Lowe, 1965; Koter et al., 1971; Jensen, 1964). In Latosolen aus Oregon wurden aus einer 0,03 N KSO_4 -Lösung 190 - 260 µg S/g B sorbiert. Böden, die aus vulkanischen Aschen entstanden sind, haben ein besonders hohes Sorptionsvermögen. In einem solchen stark verwitterten Boden auf Hawaii extrahierten Hasan et al. (1970) mit $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 7200 µg S/g B. Die Chloridadsorptionskapazität, die Gebhardt (1974) als Maß für die Anionenaustauschkapazität angibt, beträgt für einige

Lockerbraunerden, die neben Dreischichttonmineralen Allophan als Nebengemengeteil enthalten, etwa 350 µg S/g B.

Für die Sulfatbindung im Boden kommen grundsätzlich zwei Mechanismen in Frage, die Adsorption und die Bildung von Ausfällungsprodukten wie z.B. die Bildung von Aluminiumsulfaten. Die Vorstellungen über den Adsorptionsmechanismus des Sulfats wurden bei Versuchen in reinen Systemen wie z.B. Aluminium- oder Eisenhydroxyden entwickelt. So haben Hingston et al. (1967, 1972) die Theorie von der spezifischen Adsorption, auch Ligandenaustausch genannt, ausgearbeitet. Ionen wie Chlorid und Nitrat, die keine spezifische Affinität für Metallatome der Oberfläche besitzen, neutralisieren bei ihrer Adsorption die positiven Ladungen der Oberfläche; dabei sind die adsorbierten Anionen in der äußeren Helmholtzschicht angeordnet. Die spezifische Adsorption führt zur Bildung eines Koordinationskomplexes an der Oxydoberfläche, die der inneren Helmholtzschicht entspricht. Diese Reaktion ist möglich, wenn H-Ionen vorhanden sind, die sich entweder bei pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punktes an der Oxydoberfläche befinden oder aus der Dissoziation schwacher Säuren stammen; die günstigsten Bedingungen für diese Reaktion sind dann gegeben, wenn pH-Wert und der pK-Wert der zu sorbierenden Säure nahe beieinander liegen. Nach der Theorie von Hingston kann der Ligandenaustausch wie folgt dargestellt werden (Rajan, 1978):



Nach Hington et al. (1972) können vollständig dissoziierte Säureanionen wie F^- und SO_4^{2-} nur an positiv geladenen Plätzen sorbiert werden; dabei repräsentiert bei einer gegebenen Ionenstärke die Chloridadsorption das Adsorptionsmaximum für die vollständig dissoziierten Säuren. Im Gegensatz dazu beobachtete Rajan (1978), daß bei der Sulfatadsorption im niedrigen Konzentrationsbereich bevorzugt OH_2 -Gruppen von positiv geladenen Plätzen ausgetauscht wurden (Gleichung 1), während bei höheren Konzentrationen OH-Gruppen von neutralen Plätzen durch das Sulfat ausgetauscht wurden (Gleichung 2).



Die Neutralisierung der bei diesen Reaktionen entstandenen negativen Ladungen führt möglicherweise zur Bildung von Ringstrukturen (Gleichung 3). Für Eisenhydroxyde wurden ähnliche Strukturen gefunden (Parfitt und Smart, 1978). Bei Böden, die im Gegensatz zu Al- oder Fe-Hydroxyden gemischte Systeme darstellen, ist es mit mehr Schwierigkeiten verbunden, ein so vollständiges Bild von den Reaktionsmechanismen zu entwickeln. An allophan- und hydroxydreichen Böden fanden Gebhardt und Coleman (1974) für das Sulfat eine gegenüber dem Chlorid hohe Affinität zu Oberfläche; auf molarer Basis wurde genau so viel Sulfat sorbiert wie Chlorid in dazu parallel durchgeführten Untersuchungen; daraus schlossen sie, daß HSO_4^- das adsorbierte Anion ist. An zwei tropischen Böden (Euchrozem und Krasnozern) ließ sich Phosphat durch Sulfat am besten bei pH 2 desorbieren, wodurch bestätigt wird, daß die spezifische Adsorption dann ihr Maximum erreicht, wenn im Gleichgewicht pH-Wert und pK-Wert nahe beieinander liegen (Gillman, 1976). Barrow (1970) beobachtete, daß das Verhältnis von sorbiertem Sulfat zu sorbiertem Phosphat sich mit abnehmendem pH-Wert erhöhte; dies führte er darauf zurück, daß mit sinkendem pH-Wert die

Fähigkeit des Bodens zunahm, Protonen an das SO_4^{--} abzugeben.

Fields und Schofield (1960) entwickelten ein Modell, in dem die Affinität der einzelnen Anionen zur Oberfläche auf die Verteilung der Valenzen innerhalb eines Aluminiumtetraeders zurückgeführt wird. Sie gehen davon aus, daß bei glimmerartigen Tonmineralen an den gebrochenen Ecken tetraedrisches Aluminium, das als isomorpher Ersatz von Silizium dient, als Träger von variabler Ladung fungiert. In erster Linie wird Sauerstoff zur Vervollständigung des Tetraeders benötigt; das tetraedrische Aluminium hat deshalb eine besondere Affinität zum Sauerstoff. Aus diesem Grund werden Anionen, die Sauerstoff enthalten, bevorzugt gebunden, wenn die Valenzen passend sind. Wenn vier Sauerstoffatome in einem Aluminiumtetraeder gebunden werden, entfallen von den drei positiven Valenzen des Aluminiums $+ 3/4$ auf je ein Sauerstoffatom. Weil der Sauerstoff zwei negative Valenzen besitzt, sollte ein Anion eine stabile Bindung zur Oberfläche bilden, wenn die weitere Zuordnung der Valenzen vom Anion zum Sauerstoffatom $+ 5/4$ beträgt, so daß beim Sauerstoffatom noch $3/4$ negative Valenzen nicht durch positive Valenzen ausgeglichen sind, was durch die $3/4$ positiven Valenzen des tetraedrischen Aluminiums geschehen kann; diese Verteilung der Valenzen liegt dann vor, wenn vier Sauerstoffatome in Tetraederform um 5-wertige Elemente wie z.B. Phosphor angeordnet sind. Aus der Zuordnung der Valenzen zum Sauerstoff und der damit verbundenen Valenzgleichgewichte bzw. -ungleichgewichte folgt die unterschiedliche Bindungsintensität der Anionen. Während beim Phosphat $+ 5/4$ Valenzen auf ein Sauerstoffatom entfallen, sind dies beim Sulfat $+ 1$ Valenz pro Sauerstoffatom, so daß sich für Sulfat im Gegensatz zum Phosphat bei der Bindung an den Aluminiumtetraeder ein Valenzungleichgewicht ergibt, was die Ursache dafür ist, daß Sulfat weniger stark gebunden wird als Phosphat.

Während es viele Versuche gegeben hat, die Bindung des Sulfats als Adsorptionsvorgang zu deuten, wurde über die Möglichkeit der Ausfällung von Sulfaten nur wenig gearbeitet.

Durch partielle Neutralisierung einer verdünnten $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konnten Singh und Brydon (1969) den Basaluminit mit der Formel $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ herstellen. Bei Temperaturen von 50°C und in der Anwesenheit von Montmorillonit lag der Basaluminit in kristalliner Form vor (Singh und Brydon, 1969). Die Möglichkeit der Existenz von $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ in sauren Sulfatböden beruht auf der Beobachtung, daß in Lösungen Änderungen der Aktivität von Aluminium, die durch pH-Änderungen hervorgerufen werden, nicht dem Ionenaktivitätsprodukt von $\text{Al}(\text{OH})_3$ folgen, sondern dem von $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ (v. Breemen, 1973a). Diese Verbindung wurde bisher röntgenographisch nicht nachgewiesen. Nach Adams und Rawajfih (1977) ist das Ionenaktivitätsprodukt von $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ eine Funktion der Löslichkeitsprodukte von Basaluminit und Gibbsit, wenn letztere beiden Komponenten in der festen Phase vorhanden sind und das System sich im Gleichgewicht befindet. Adams und Rawajfih (1977) titrierten eine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung mit NaOH , KOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bis zu einem molaren OH/Al -Verhältnis von 2,0. Anfänglich bildete sich ein amorphes Ausfällungsprodukt mit der chemischen Zusammensetzung des Basaluminits. Nach einem Alterungsprozeß bei 50°C entstand in den mit NaOH und KOH titrierten Proben kristalliner Na- bzw. K-Alunit und in der mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ titrierten Probe kristalliner Basaluminit.

Nach Ulrich (1978) ist die Bindung des Sulfats in sauren Böden als Teil der an Aluminium geknüpften Puffersysteme von H-Ionen zu verstehen. Bei der Hydrolyse der Si-O-Al-Bindung an der Tonmineraloberfläche wird $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ freigesetzt, das unter Verbrauch von H-Ionen mit polymeren Aluminiumspezies wie z.B. $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ein Gleichgewicht erreicht. Diese polymeren Spezies stehen in einem Adsorptionsgleichgewicht mit der Oberfläche und werden in den Zwischenschichtraum eingebaut. Bei der weiteren Absenkung des pH-Wertes, die durch saure Niederschläge mit pH 4 - 3,5 verursacht wird, wird das Aluminium aus dem Zwischenschichtraum wieder herausgelöst, und es bilden sich in Anwesenheit von Sulfat Ausfällungsprodukte von Aluminiumsulfaten. Mit zunehmender Versauerung zerfallen auch diese Aluminiumsulfate, so daß am Ende des Aluminiumpuffersystems Al^{3+} steht, das mit dem Sickerwasser ausgewaschen wird.

2.1.2. Organisch gebundener Schwefel im Boden

Die chemische Natur des organisch gebundenen Schwefels kann nicht mit der gleichen Präzision beschrieben werden wie die anorganischen Formen des Schwefels. Es gibt lediglich eine Fraktionierung, die verschiedene, weit definierte Formen analysiert (Freney et al., 1975). Von dem mit HJ reduzierbaren Schwefel wird angenommen, daß er weitgehend, wenn auch nicht vollständig, als Estersulfat in der Anordnung C-O-S vorkommt (Tabatabai und Bremner, 1972). Bei der nicht mit HJ reduzierbaren Form ist der Schwefel direkt an ein C-Atom gebunden (Freney et al., 1970). Diese Fraktion unterteilt sich in Raney-N-reduzierbaren und nicht reduzierbaren Schwefel. Freney et al. (1975) nehmen an, daß der mit Raney-Ni-reduzierbare Schwefel den in Cystein und Methionin gebundenen Schwefel repräsentiert.

2.2. Schwefel in der Pflanze

Normalerweise wird Schwefel als Sulfat durch die Wurzel aus der Bodenlösung aufgenommen (Thomas et al., 1950); jedoch können die Pflanzen ihren Schwefelbedarf bei genügend hohem SO_2 -Gehalt in der Luft durch SO_2 -Aufnahme durch die Blätter decken (Siman et al., 1976). Obwohl organische S-Verbindungen auch in der Wurzel synthetisiert werden können, wird der meiste Schwefel als anorganisches Sulfat in den Sproß transportiert und dort in organische Verbindungen eingebaut (Bollard, 1960; Läuchli, 1972). Die wichtigsten organischen Verbindungen, in denen Schwefel vorkommt, sind Cystein und Methionin; diese S-haltigen Aminosäuren sind Bestandteile von Proteinen, die Struktur- und Enzymfunktionen haben. Der Einbau dieser Aminosäuren wird genetisch gesteuert, weshalb das N:S-Verhältnis im Pflanzenprotein relativ konstant ist (Muth, 1970). Wenn eine Pflanze mehr Schwefel aufnimmt, als sie in ihren Metabolismus einschleusen kann, kann sie ihn als Sulfat oder als organischen Schwefel speichern (Dijkshoorn et al., 1967). Über die Mobilität des Schwefel in der Pflanze gibt es verschiedene Meinungen. Biddulph et al. (1956) kommen zu dem

Ergebnis, daß in Bohnen die Mobilität von Schwefel ähnlich ist wie die von Phosphor, die beträchtlich ist. Wood (1942) beobachtete, daß Sulfat in Blättern ziemlich immobil ist. Bei Apfelbäumen wurde vor dem Laubfall nur wenig Sulfat aus den Blättern zu anderen Speicherplätzen zurückgezogen (Marsh, 1923); bei mehreren Laub werfenden Bäumen wanderte im Frühjahr kein Schwefel von den Speicherplätzen in die neuen Gewebe (Rippel, 1921).

3. Untersuchungsmaterial

3.1. Beschreibung der Versuchsflächen im Solling

Der Solling, in dem sich die Versuchsflächen des deutschen Projekts des Internationalen Biologischen Programms befinden, liegt etwa 150 km östlich vom Ruhrgebiet, dem nächsten großen industriellen Ballungsraum, entfernt und gilt als Reinluftgebiet. Die Versuchsflächen liegen in etwa 500 m Höhe über NN. Das Klima ist gekennzeichnet durch eine mittlere Jahrestemperatur von $6,4^{\circ}\text{C}$ und einen mittleren Jahresniederschlag von 1088 mm (Mayer, 1971). Geologisches Ausgangsmaterial des Sollingplateaus ist der Mittlere Buntsandstein. Dieser wird überlagert von einem zweischichtigen Bodenprofil. Die obere Schicht, die bis zu einer Tiefe von 50 - 70 cm reicht, besteht aus einer sehr lockeren, parautochthon lagernden Fließerde, die aus umgelagertem Löss hervorgegangen ist. Auf ihr hat sich eine saure, mäßig podsoliierte Lockerbraunerde entwickelt. Die Lössfließerde wird von einer dichten, schwach stauenden Fließerde unterlagert, die aus umgelagerten Verwitterungsmaterial des Mittleren Buntsandstein besteht (Benecke und Mayer, 1971). Die Versuchsanlage umfaßt eine Wiesenfläche und mehrere Parzellen, die mit Buchen (*Fagus silvatica* L.) und Fichten (*Picea abies* KARST.) bestockt sind. Das Alter der Buchen beträgt 120 - 125 Jahre auf der Fläche B 1, 80 - 85 Jahre auf B 3 und 55 - 60 Jahre auf B 4. Die Fichten sind 85 - 90 (F 1), 40 (F 3) und 20 - 25 Jahre (F 4) alt. Für die Altersangaben ist 1967 das Bezugsjahr. Vegetationskundlich sind die Buchenbestände als Hainsimsen-Buchenwald (Luzulo-Fagetum) einzuordnen. Die Flächen wurden nach den Kriterien gleiches Ausgangsmaterial des Bodens und gleicher Bodentyp ausgesucht. Einer der grundlegenden Unterschiede zwischen Böden unter Buche und Fichte besteht in der höheren Bodenazidität in den oberen 20 cm unter Fichte (Ulrich et al., 1971).

3.2. Bodenproben

Die Bodenproben, an denen das Sorptionsverhalten des Sulfats untersucht wurde, wurden jeweils aus einem Profil unmittelbar

neben der B 1 - und F 1 - Fläche entnommen. Die Probenahme erfolgte in 10 cm Intervallen bis zu einer Tiefe von 50 cm.

Die Proben für die Gesamtschwefel-Bestimmung stammen zum Teil von den Flächen B 4 und F 1 und teilweise aus den Forstabsteilungen, in denen diese Flächen liegen. Bei den Proben, die ebenfalls 10 cm-weise entnommen wurden, handelt es sich um Mischproben, die aus sechs Einzelproben zusammengemischt wurden. Die Probenahme war flächenrepräsentativ (Ulrich et al., 1971); sie wurde in den Jahren 1967/68 und 1977 durchgeführt.

Bei den Proben des Auflagehumus handelt es sich ebenfalls um Mischproben aus vier Einzelproben, von denen jede auf einer Kreisfläche mit einem Durchmesser von 40 cm entnommen wurde. Die Probenahme im Jahre 1973 wurde auf den Flächen F 1 (D) und B 1 (D) durchgeführt. Auf diesen Flächen, die unmittelbar neben den Flächen F 1 bzw. B 1 liegen, wurde im Anschluß an die Probenahme ein Düngungsversuch durchgeführt.

In die Untersuchung der S-Vorräte wurden noch andere Böden unter Wald einbezogen. Fünf der untersuchten Bodenprofile liegen im pleistozänen Flachland Norddeutschlands: ein Podsol-Gley, eine saure Braunerde, eine Pseudogley-Braunerde und zwei Braunerde-Podsole. Die übrigen Profile befinden sich im deutschen Mittelgebirgsraum der Trias: vier saure Braunerden aus Verwitterungsmaterial des Mittleren Buntsandsteins, zwei Pelosole aus Oberem Buntsandstein, zwei Terrae fuscae auf Muschelkalk sowie eine Parabraunerde aus Löß.

Ferner wurden bei der Berechnung der Löslichkeitsprodukte, mit der die Möglichkeit der Ausfällung von Aluminiumsulfaten geprüft wurde, Lösungsdaten von Gleichgewichtsbodenlösungen aus 14 Profilen aus dem Solling und von 12 Profilen aus Löss in Norddeutschland verwandt. Bei den Profilen aus dem Solling, aus denen die Proben horizontweise entnommen wurden, handelt es sich um vier Stagnogleye, zwei Pseudogleye, sechs podsolige Braunerden. Die Profile aus Löss sind Braunerde-Podsole aus Geschiebedecksand. In diesen Profilen wurden die Proben in 0 - 4, 4 - 10, 10 - 20, 20 - 30, 30 - 40 und 40 - 50 cm Tiefe

entnommen. Diese Profile aus dem Solling und aus Lüss sind näher von Nair (1978) beschrieben worden.

3.3. Vegetationsproben

Soweit es möglich war, wurde auf die Probenahme aus den Jahren 1967 und 1968 zurückgegriffen (Heller, 1971; Pavlov, 1972). In dem Buchenbestand wurden Proben aus Stammholz, Stammholzrinde, Astholz, Astholzrinde, Blättern und Streu untersucht. Mit Ausnahme der Streu stammen die Proben von drei repräsentativ ausgewählten Bäumen der B 1 - Fläche. Beim Astholz und bei der Rinde handelt es sich um Einzelproben, die Proben von Stammholz und Stammholzrinde stellen Mischproben aus jeweils drei Unterproben dar. Die beiden Blattproben sind Mischproben, wobei die Einzelproben jeweils in drei verschiedenen Höhen des Kronenbereichs entnommen wurden; die Probenahme erfolgte Ende August und Ende September 1974. Die Streuproben stammen aus den Jahren 1973 - 1977. Die Proben von jeweils einem Jahr wurden anteilmäßig zu den Mengen bei den einzelnen Entnahmetermen zu einer Mischprobe vereinigt.

Aus dem Fichtenbestand wurden die Proben von einem Baum der Fläche F 1 und von zwei Bäumen der Fläche F 3 entnommen. Beim Stammholz, Astholz und den Nadeln setzen sich die Mischproben aus drei Einzelproben von jeweils einem Baum zusammen. Bei der Stammholzrinde handelt es sich um Einzelproben, die von einem Baum in 2 m und 5 m Höhe genommen wurden. Astholz- und Nadelproben sind Mischproben aus drei Einzelproben, die von drei Quirlen in unterschiedlicher Höhe stammen. Den Streuproben von der F 1 - Fläche liegt das gleiche Probenahmeschema zugrunde wie in dem Buchenbestand.

4. Analytische Verfahren

4.1. Gesamt-Schwefel-Bestimmung

Der Gesamt-Schwefel wurde coulometrisch bestimmt (Lange und Brumsack, 1977). Dazu wurden die Proben im Sauerstoffstrom bei 1400°C verbrannt; störende Halogene wurden von 8-Hydroxychinolin absorbiert. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß das durch das Verbrennen der Probe freigesetzte SO_2 in einer Na_2SO_4 -Lösung absorbiert wird und deren pH-Wert senkt. Der pH-Wert dieser Lösung wird coulometrisch zurücktitriert auf den Wert vor der Reaktion mit SO_2 . Die dazu benötigte Ladung ist nach dem Faraday'schen Gesetz proportional der Menge an SO_2 . Bei der Bestimmung der Gesteins- und Bodenproben wurde diesen Fe als Flußmittel und V_2O_5 als Oxydationsmittel beigemischt. Bei der Analyse der organischen Proben gelangte mit dem SO_2 auch CO_2 in die saure Na_2SO_4 -Lösung; deshalb mußte mit der Rücktitration so lange gewartet werden, bis das CO_2 entwichen war. Eine weitere Schwierigkeit bei der Untersuchung der Vegetationsproben ergab sich daraus, daß diese, nachdem sie 24 Stunden bei 105°C getrocknet waren, noch eine bestimmte Menge an Wasser enthielten, das sich in dem Leitungssystem des Apparats teilweise als Kondenswasser niederschlug und SO_2 absorbierte. Um Störungen bei der Bestimmung zu vermeiden, konnte mit der Rücktitration erst begonnen werden, nachdem alles Kondenswasser verdunstet war. Weil bei den Holzproben mit ihren niedrigen S-Gehalten diese Schwierigkeiten besonders groß waren, wurden sie vor der Analyse 10 Stunden in einem Niedrigtemperatur-Veraschungsgerät verascht (Low-Temperatur Asher 505 der Firma ICN Tracerlab). Die Methode wurde an Standardproben geeicht. An der Vegetationsstandardprobe (IBS Kale) mit dem S-Gehalt 1.6 % (Lange und Brumsack, 1977) wurden 1.53 ± 0.06 % S gemessen.

4.2. Sulfatbestimmung

4.2.1. Bestimmung des Sulfats mittels potentiometrischer Titration

Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß zur wässrigen

Probe, aus der die Kationen mit Kationenaustauscher entfernt worden sind, BaCl_2 im Überschuß zugegeben wird und nach Ausfällung des BaSO_4 das überschüssige Ba^{2+} mit EDTA titriert wird (Grether, 1965).

Im einzelnen wurde die Analyse, wie folgt, durchgeführt:
50 - 100 ml Lösung wurden drei Stunden mit 10 g Kationenaustauscher (Servolit-Rot) geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Austauschers wurden zu einem aliquoten Teil der Probleösung 3 ml 1 N HCL und 10 ml 0,005 M BaCl_2 gegeben. Auf einer Heizplatte wurde die Probe drei Stunden erhitzt, auf ca. 20 ml eingedampft und über Nacht stehen gelassen. Mit konzentriertem Ammoniak wurde auf pH 11 titriert und anschließend mittels potentiometrischer Titration mit 0,005 M EDTA das überschüssige Barium bestimmt. Dabei wurde eine Kalomel- und eine Wolframelektrode benutzt (Potentiograph E 436, Methrom AG). In einer 100-teiligen Ableseskala entsprach ein Teilstrich 16 μg S. Bei Proben mit sehr niedrigem Sulfatgehalt wurde mit einer 0,0025 M BaCl_2 - und EDTA-Lösung gearbeitet, so daß ein Teilstrich auf der Ableseskala 8 μg S entsprachen.

4.2.2. Photometrische Sulfatbestimmung

Bei der Aufnahme der Adsorptionsisothermen wurde in einigen Proben das Sulfat photometrisch am Auto-Analyzer bestimmt (Holz et al., 1973). Dabei reagieren die Sulfationen mit dem Thorium-SPADNS-Chelat unter Bildung farbloser Thorium-Sulfatkomplexe. Die Abnahme der Extinktion des violett gefärbten Th-SPADNS-Chelates ist bei dieser indirekten Bestimmung ein Maß für den Sulfatgehalt der Probe. Bei Holz et al. (1973) werden die Proben nach Zusatz eines Be-Piperazinpuffers 45 Minuten erhitzt, um Eisen und Phosphat auszufällen, die bei der Analyse stören. Diese Vorbehandlung wurde dahingehend geändert, daß etwas Eisen (200 μg Fe pro 25 ml -Kolben) zur Probe gegeben wurde, damit das ausflockende Eisen zusätzliche Oberflächen für die Adsorption von Phosphat bietet. Die Eichreihe reichte von 0 - 28 μg S/ml, wobei 1,8 Teilstriche auf der Ableseskala 1 μg S/ml entsprachen. Diese Methode liefert

bei der Analyse von gefärbten Bodenlösungen selbst nach Aktivkohlezusatz keine befriedigenden Ergebnisse.

4.3. Bestimmung des sorbierten Sulfats

Neben der Bestimmung des sorbierten Sulfats mittels des Isotopenaustausches (Fox et al., 1964) besteht die Möglichkeit, das Sulfat mit anderen Anionen auszutauschen. Weit verbreitet ist die Desorption des Sulfats mit Phosphat, weil das Phosphat wesentlich stärker sorbiert wird. Ensminger (1954) benutzte KH_2PO_4 (500 ppm), Barrow (1967) arbeitete mit $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, das gegenüber KH_2PO_4 den Vorteil hat, daß es nicht so stark dispergierend wirkt und so weitere Analysen nicht beeinträchtigt. Ein weiteres Anion, das in der Lage ist, Sulfat zu desorbieren, stellt das OH^- -Ion dar. Brümmer (1968) titrierte deshalb die Bodenproben mit NaOH bis auf pH 7,5. Diese Methode ist aufwendig, da die einzelnen Proben mehrmals nacheinander titriert werden müssen, bis ein konstanter pH-Wert von 7,5 erreicht ist. Dieses Problem kann man umgehen, wenn man mit Puffern arbeitet. Williams und Steinbergs (1962) und Grunwaldt (1969) schüttelten den Boden mit H_2O bzw. mit 0,1 MgCl -Lösung und gaben CaCO_3 (10 % des Probengewichts) zu. Die Verwendung von CaCO_3 hat den Vorteil, daß Huminsäuren nur in unwesentlichem Maße in Lösung gehen und leicht aus der Lösung mit Aktivkohle entfernt werden können. Kilmer und Neary (1960) extrahierten das sorbierte Sulfat mit einer 0,5 M NaHCO_3 -Lösung, die zuvor mit NaOH auf pH 8,5 eingestellt worden war.

Es wurden verschiedene Ansätze erprobt, wobei die Möglichkeiten durch die vorhandenen Sulfatbestimmungsmethoden eingegrenzt wurden. Die Extraktion mit Phosphat erwies sich als nicht durchführbar, weil Phosphat schon in geringer Konzentration bei der photometrischen Sulfatbestimmung (Holz, 1973) und in höherer Konzentration bei der Sulfatbestimmung mittels der potentiometrischen Titration (Grether, 1965) stört.

In Vorversuchen wurden 25 g Boden mit 2,5 g CaCO_3 und 100 ml H_2O bzw. mit einer NaHCO_3 -Lösung (2,5 g NaHCO_3 in 100 ml = 0,3 M) 18 Stunden geschüttelt, wobei die Extraktion dreimal

nacheinander durchgeführt wurde. Beide Methoden führten zu dem gleichen Ergebnis (Tab. 1). Weil NaHCO_3 bei einem höheren pH-Wert puffert, wurde mit dem NaHCO_3 im ersten Desorptionsgang 97 % des sorbierten Sulfats extrahiert, während bei der Behandlung mit CaCO_3 mehrere Desorptionsgänge notwendig waren.

Tabelle 1: Vergleich der Sulfatextraktion mit CaCO_3 und NaHCO_3 an der Bodenprobe Fichte 40 - 50 cm

	Extraktion mit CaCO_3					Extraktion mit NaHCO_3				
	$\bar{x}$	s	VK	n	pH	$\bar{x}$	s	VK	n	pH
	$\mu\text{g S/g B}$		%			$\mu\text{g S/g B}$		%		
1. Extraktion	216	2.7	1	3	6.70	266	3.2	1.0	3	7.65
2. Extraktion	34	4.8	14	3	7.15	7.0	2.2	31	3	8.10
3. Extraktion	13	0.3	2	3	7.40	0.0	-	-	3	8.45
4. Extraktion	7	1.0	15	3	7.70	0.0	-	-	3	8.5
Summe	270					273				

Gesamt-Schwefelgehalt der Probe: 264 $\mu\text{g S/g B}$

Bei der serienmäßigen Untersuchung der Proben wurde wie folgt verfahren: 25 g Boden wurden mit 100 ml der 0,3 M NaHCO_3 -Lösung unter Aktivkohlezusatz 18 Stunden geschüttelt. Je nach C-Gehalt der Probe wurden 1 g oder 5 g Aktivkohle zugesetzt, um die gelöste organische Substanz zu absorbieren. Proben, deren Lösungen selbst bei Zusatz von 5 g Aktivkohle nicht klar wurden, wurden dreimal mit 100 ml H_2O bei einmaliger Zugabe von 2,5 g CaCO_3 und 1 g Aktivkohle extrahiert.

4.4. Ermittlung der allgemeinen Bodenkenndaten

Die Gleichgewichtsbodenlösung wurde nach Ulrich (1966) gewonnen. Sie wurde als Extrakt eines wassergesättigten oder übersättigten Bodens (< 0,8 ml/g Boden) nach einer Kontaktzeit von 24 Stunden erhalten. In der Lösung wurden folgende Bestimmungen durchgeführt:

- pH : Messung mit der Glaselektrode
- Na, K, Ca, Mg, Mn: Messung mittels atomarer Absorption
in der Flamme (Perkin Elmer, 1968)
- Fe : kolorimetrische Bestimmung als Phenanthrolin-
komplex (Eichelsdorfer et al., 1957)
- Al : kolorimetrische Bestimmung mit Aluminon (Hsu, 1963)
- P : Kolorimetrische Bestimmung als Phosphormolybdän-
blaukomplex (Watanabe, 1965)
- S : Bestimmung mittels potentiometrischer Titration
nach Ausfällung von BaSO_4 (Grether, 1965)
- Cl : Bestimmung mittels potentiometrischer Titration
mit AgNO_3 (Wolf, 1962)
- Gesamt-N nach dem Kjeldahl-Aufschluß und NH_4 -N wurden
kolorimetrisch als Nitroprussit-NaDTT-Komplex
bestimmt (Holz, 1971)
- NO_3 -N: kolorimetrische Bestimmung als Perrhenatkomplex
(Holz et al., 1973)

Die Genauigkeit dieser Methoden ist durch einen Variationskoeffizient $< 5 \%$ gekennzeichnet.

Die Bestimmung der effektiven Austauschkapazität wurde nach Ulrich (1966) durchgeführt. Dabei wurden 2,5 g Boden mit 100 ml 1 N NH_4Cl perkoliert. Im Eluat wurde der pH-Wert bestimmt; nach Eindampfen der Lösung und Abrauchen des NH_4^+ wurde der Rückstand mit HCl wieder aufgenommen und filtriert. Im Filtrat wurden Na, K, Ca, Mg, Fe und Al, wie oben beschrieben, bestimmt.-Der pH-Wert des Bodens wurde in einer 0,01 M CaCl_2 -Lösung bei einem Boden-Lösungsverhältnis von 1 : 2,5 bestimmt. Der C-Gehalt wurde nach Wösthoff (1959) und der Gesamt-P-Gehalt nach dem Kjeldahl-Aufschluß kolorimetrisch als Phosphorvanadat bestimmt (Fassbender, 1973).

Der Tongehalt wurde nach der Pipett-Methode bestimmt, nachdem der Boden mit $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dispergiert worden war. Bei den Proben mit einem C-Gehalt $> 1 \%$ wurde vorher die organische Substanz mit H_2O_2 zerstört.

5. Versuche zur Untersuchung der Reglerfunktion des Bodens

Die Reglerfunktion des Bodens besteht in der Steuerung des Flusses zwischen der flüssigen und der festen Phase des Bodens, die mittels der Quantitäts/Intensitätsbeziehung dargestellt wird. Der Begriff Quantitäts/Intensitätsbeziehung schließt verschiedene Bindungsmechanismen ein wie z.B. Adsorption oder die Bildung anorganischer Ausfällungsprodukte. Um eine klare Verwendung der Begriffe zu erreichen, wird im folgenden der Begriff Sorption allgemein für die Bindung des Sulfats an die feste Phase des Bodens benutzt, während unter Adsorption der Bindungsmechanismus als solcher verstanden wird.

5.1. Versuche zur Konzentrationsabhängigkeit der Sulfatfestlegung

In den folgenden Versuchen stammen die Bodenproben, sofern nicht anders erwähnt, aus Profilgruben unmittelbar neben der B 1 bzw. F 1 - Fläche im Solling, wo sie in 10 cm Intervallen bis zu einer Tiefe von 50 cm entnommen wurden.

5.1.1. Ermittlung der Adsorptionsisothermen

Mittels der Adsorptionsisothermen läßt sich die Konzentrationsabhängigkeit der Sulfatfestlegung darstellen. Die Adsorptionsisothermen wurden in einem Schüttelversuch erstellt, wobei der Boden mit einer Lösung ins Gleichgewicht gebracht wurde, die hinsichtlich der Kationen etwa der Gleichgewichtsbodenlösung (GBL) entsprach, und die als Anionen Chlorid, Nitrat und in steigenden Mengen Sulfat enthielt. Durch die Verwendung der GBL sollte erreicht werden, daß das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase nur bezüglich der Sulfatkonzentration gestört wurde. Das konnte zum Teil nur annähernd erreicht werden, weil die hohen Sulfatkonzentrationen - das Sulfat wurde als H_2SO_4 zugegeben - entsprechende Mengen NaOH zur Einstellung des pH-Wertes erforderten. Das Boden-Lösungsverhältnis betrug 1:2, die Schüttelzeit dauerte 18 Stunden; es wurde mit drei Wiederholungen gearbeitet.

Die Sulfatbestimmung wurde bei den Proben aus 20 - 50 cm Tiefe photometrisch am Auto-Analyzer durchgeführt (Holz, 1973). Das Sulfat in den Lösungen der Proben aus 0 - 20 cm Tiefe wurde mittels potentiometrischer Titration bestimmt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden aus den Isothermen von den Proben aus 20 - 50 cm Tiefe jeweils drei Punkte wiederholt und deren Lösungen ebenfalls potentiometrisch analysiert.

5.1.2. Ermittlung der Desorptionsisothermen

Im Anschluß an die Adsorption wurden von einigen Proben Desorptionsisothermen aufgenommen. An den Proben aus dem Oberboden wurde die Desorption unmittelbar im Anschluß an die Adsorption durchgeführt, während die Proben aus 40 - 50 cm Tiefe nach dem Adsorptionsversuch zwei Monate bei 4°C gelagert wurden. Bei den Proben aus 40 - 50 cm Tiefe wurden alle Varianten (Konzentrationsstufen) aus dem Adsorptionsgang dreimal nacheinander mit einer Lösung geschüttelt, die der GBL entsprach und kein Sulfat enthielt. Diese Verfahrensweise hat den Nachteil, daß die Punkte, die die Desorption darstellen, alle im niedrigen Konzentrationsbereich liegen und die Desorptionsisothermen bei höheren Konzentrationen nur unzureichend abgebildet werden. Deshalb wurde bei der Desorption der Proben aus 10 - 20 cm Tiefe die Variante mit der höchsten Sulfatkonzentration im Adsorptionsgang sukzessiv mit Lösungen geschüttelt, deren Sulfatkonzentration mit jedem Extraktionsgang herabgesetzt wurde. Zusätzlich wurde bei den Proben aus 0 - 20 cm Tiefe die Variante, der im Adsorptionsgang kein Sulfat angeboten wurde, noch dreimal mit der gleichen sulfatfreien Lösung geschüttelt. Wie bei der Adsorption betrug die Schüttelzeit 18 Stunden. Die Sulfatbestimmung erfolgte bei den Proben aus 40 - 50 cm Tiefe photometrisch, während bei den übrigen Proben sowie bei dem im folgenden beschriebenen Desorptionsversuch das Sulfat mittels potentiometrischer Titration bestimmt wurde.

In einem weiteren Desorptionsversuch wurde Boden mit Wasser geschüttelt, wobei die Lösung - Bodenverhältnisse von 0,67 bis 100 variiert wurden. Die Schüttelzeit betrug 48 Stunden; es wurde mit drei Wiederholungen gearbeitet.

5.2. Das Verhalten des Sulfats in Abhängigkeit vom pH-Wert

Um die Abhängigkeit des Verhaltens des Sulfat vom pH-Wert des Bodens zu untersuchen, können prinzipiell zwei Wege beschritten werden. Entweder verändert man den pH-Wert der Probe durch Zugabe von Säuren oder Basen, oder man arbeitet mit Proben aus gleichem Ausgangsmaterial, die unterschiedliche pH-Werte haben. Der Vorteil der letztgenannten Methode liegt darin, daß der Boden möglichst wenig in seinem natürlichen chemischen Zustand gestört wird, während bei einer kurzfristigen pH-Änderung Prozesse in Gang gesetzt werden, die bei der natürlichen Verwitterung in sehr langen Zeiträumen ablaufen.

5.2.1. Adsorptionsisothermen an Böden mit unterschiedlichem pH-Wert

Der letzt-genannte Ansatz wurde im folgenden angewandt; der Versuch beschränkte sich auf drei Bodenproben. Die Probe 5363 (pH 6,5 in 0,01 M CaCl) stammt aus dem B_v-Horizont einer Parabraunerde aus Löss in Niedergandern bei Göttingen; die Proben 2809 (pH 3,75) und 2810 (pH 4,1) entstammen dem A₁-Horizont einer Parabraunerde aus Harsum bei Hildesheim (Meyer et al., 1971). Die Proben wurden, wie bereits beschrieben, mit einer der GBL ähnlichen Lösung mit unterschiedlichen Sulfatzusätzen 18 Stunden geschüttelt, wobei das Boden-Lösungsverhältnis 1:2 betrug.

5.2.2. Das Verhalten des Sulfats bei kurzfristigen pH-Schwankungen

5.2.2.1. Änderung des pH-Wertes durch Zugabe von HCL bzw. NaOH

Während bei dem Adsorptionsversuch an Böden mit unterschiedlichen pH-Werten konzentrationsabhängige Prozesse in den einzelnen Böden beschrieben werden, können bei Versuchen, in denen kurzfristig der pH-Wert des Bodens geändert wird, Vorstellungen entwickelt werden über Prozesse, die beim Auftreten von pH-Gradienten im Boden ablaufen. Kurzfristige und lokal begrenzte pH-Schwankungen kommen unter natürlichen Bedingungen

beispielsweise vor, wenn bei der Schneeschmelze große Wassermengen in kurzer Zeit im Boden versickern oder wenn bei starken Niederschlägen im Buchenbestand viel saures Niederschlagswasser mit dem Stammbau im Wurzelbereich in den Boden gelangt.

In dem folgenden Schüttelversuch, bei dem die Proben von den Flächen B 1 und F 1 (40 - 50 cm) verwandt wurden, betrug die Sulfatkonzentration $100 \mu\text{g S/ml}$ (Na_2SO_4) in der Angebotslösung, die hinsichtlich der Zusammensetzung der Kationen der GBL gleich; zusätzlich wurde HCL bzw. NaOH unterschiedlicher Normalität zugegeben. Das Boden-Lösungsverhältnis betrug 1:2; die Proben wurden 18 Stunden geschüttelt; die Sulfatbestimmung erfolgte titrimetrisch. An dem Boden unter Fichte (40 - 50 cm) hat Soyka (1977) auf die gleiche Weise die pH-Werte verändert und in Zeitreihenmessungen festgestellt, daß sich die pH-Werte nach 20 Stunden nicht mehr ändern. In dem vorliegenden Versuch ist eine Schüttelzeit von 18 Stunden dann vertretbar, wenn gleichzeitig bedacht wird, daß die chemischen Prozesse, die im Boden ablaufen, nach einem derartigen Eingriff den Gleichgewichtszustand in so kurzer Zeit nicht vollständig erreichen können.

5.2.2.2. Das Verhalten des Sulfats bei kurzfristigen pH-Schwankungen nach der Zugabe von Neutralsalzen im Perkolationsversuch

In sauren Böden kann die Zufuhr von neutralen Salzen zu einer pH-Erniedrigung führen (Wiklander, 1975). Im folgenden Perkolationsversuch wurde eine solche pH-Veränderung durch die Zugabe von Neutralsalzen auf Bodensäulen erzeugt. Die Säulen stellen ein offenes System dar, von dem Input und Output bekannt sind; die Prozesse, die innerhalb der Säulen ablaufen, sind einer detaillierten Beschreibung direkt nicht zugänglich.

Der Versuch wurde an fünf ungestörten Bodensäulen mit einer Länge von 30 cm und einem Durchmesser von 15 cm durchgeführt; die Säulen stammen von dem Buchenstandort B 1 im Solling. Mittels einer Dosierpumpe konnte über einen längeren Zeitraum ein konstanter ungesättigter Fluß erreicht werden. Die Perkolationslösung, die auf die Bodenoberfläche gegeben wurde, glich

in ihrer chemischen Zusammensetzung der Gleichgewichtsbodenlösung; sie enthielt allerdings kein Kalium, Chlorid und Nitrat; Sulfat war das einzige Anion in der Lösung. In der ersten Phase des Versuchs betrug die Flußrate 1 cm/Tag und in einem zweiten Durchgang 0,3 cm/Tag. Nachdem sich ein konstanter Fluß von 1 cm/Tag eingestellt hatte, wurden die Säulen während einer Zeit von 30 Tagen mit der Perkolutionslösung ins Gleichgewicht gebracht. (Die Lösung, die in dieser Zeit durch die Säulen geflossen war, entsprach in ihrer Menge 2,3 Porenvolumen der Bodensäule) Nach dieser Anfangsphase der Gleichgewichtseinstellung wurde ein Stoß KCl und KNO_3 in der Lösungsmenge eines Tages gegeben. Die zugeführte Salzmenge entsprach 312 kg K/ha, 80 kg Cl/ha und 80 kg NO_3 /ha. Die Perkolation mit der zuvor beschriebenen Lösung wurde 60 Tage (= 4,6 Porenvolumen) fortgesetzt. Die unten aus den Säulen tretende Lösung wurde in täglichen Proben entnommen und analysiert. 60 Tage nach der Salzzugabe wurde die Flußrate auf 0,3 cm/Tag herabgesetzt. Nach einer Konsolidierungsphase von 18 Tagen wurde noch einmal die gleich Salzmenge zugegeben, allerdings jetzt in der Lösungsmenge von drei Tagen, so daß die Konzentration so hoch war wie im ersten Zyklus. Der Abfluß von je drei Tagen wurde in einer Probe vereinigt.

5.3. Untersuchung der Chloridadsorption und Bestimmung des isoelektrischen Punktes

Chlorid wird nicht spezifisch adsorbiert, wobei die Bindungsintensität weit unter der vom spezifisch adsorbierten Sulfat liegt (Hingston, 1972). Chlorid wird nur an positiven Plätzen adsorbiert, und es besteht deshalb unter Umständen die Möglichkeit, durch die Chloridadsorption zu einer Aussage über die Anzahl der positiven Ladungen im Boden zu gelangen. In Anlehnung an Gebhardt (1974) wurden 5 g Boden mit einer 0,025 M NaCl-Lösung 18 Stunden bei einem Boden-Lösungsverhältnis von 1:3 geschüttelt.

Der Frage nach den Ladungen wurde in einem weiteren Versuch nachgegangen, bei dem der isoelektrische Punkt bestimmt werden

sollte nach einem Ansatz, wie er von Gillman et al. (1976) benutzt wurde. Diesem Ansatz liegt die Vorstellung der Gouy-Chapman-Doppelschicht-Theorie zugrunde, daß der isoelektrische Punkt der einzige Punkt ist, bei dem die Nettoladung der Oberfläche Null und unabhängig von der Ionenstärke der umgebenden Lösung ist. Der isoelektrische Punkt wird ermittelt, indem der pH-Wert gesucht wird, bei dem die Adsorption von H^+ bzw. OH^- unabhängig von der Ionenstärke ist. Zu diesem Zweck wurden 3 g Boden mit 20 ml Wasser und 1 ml HCl bzw. NaOH verschiedener Normalität 14 Tage geschüttelt. Dann wurde der pH-Wert gemessen, 0,5 ml 2M NaCl zugegeben, 48 Stunden geschüttelt und wiederum der pH-Wert gemessen.

Der isoelektrische Punkt liegt dort, wo durch die Neutralsalzzugabe der pH-Wert sich nicht ändert. Oberhalb des isoelektrischen Punktes führt die Salzzugabe zu einer pH-Erniedrigung, unterhalb des isoelektrischen Punktes zu einer pH-Erhöhung.

5.4. Prüfung der Möglichkeit der Ausfällung von Aluminiumsulfaten

Neben der häufig diskutierten Sulfatadsorption besteht die Möglichkeit, daß das Sulfat als Aluminiumsulfat ausfällt. Um dies zu prüfen, wurden die Löslichkeitsprodukte von $Al(OH)SO_4$, $Al_4(OH)_{10}SO_4$ und $Al(OH)_3$ in einem Diagramm als Funktion von $pH - 0,33 pAl$ und $pH + 0,5 pSO_4$ dargestellt. Nach Fassbender et al. (1977) kommt die Ausfällung von anderen Sulfaten wie Gips, Tonerdesulfat, Coquimbite, K-Alum und Jarosit in diesen Böden nicht vor. Bei der Berechnung der Ionenaktivitäten werden von den einzelnen Autoren unterschiedliche Spezies in der Lösung berücksichtigt. Bei der Berechnung des Löslichkeitsprodukts von Gibbsit macht Singh (1974) die Annahme, daß Aluminium als Al^{3+} und $Al(OH)^{2+}$ vorkommt, während in die Berechnung der Ionenaktivitäten für das Löslichkeitsprodukt von Basaluminite verschiedene Dissoziationsreaktionen von Aluminium, Kalzium, Sulfat und Wasser eingehen (Singh und Brydon, 1969). V. Breemen (1973b) berücksichtigt bei der Berechnung der Ionenaktivitäten 33 gelöste Spezies, allerdings keine polymeren Aluminiumhydroxyde. Bei der Berechnung der

Ionenaktivitäten der Meßdaten von den Adsorptions- und Desorptionsversuchen wurde davon ausgegangen, daß Aluminium in der Form monomerer und polymerer Hydroxyde vorliegt, wobei die einzelnen Spezies nach einem Programm von Nair und Prenzel (1978) berechnet wurden. Dieses Programm wurde unter anderem an experimentellen Daten der Gleichgewichtsbodenlösungen der Böden auf den Flächen B 1 und F 1 im Solling überprüft (Nair, 1978). Das Programm wurde von Prenzel erweitert um die Ionenpaare AlSO_4^- , NaSO_4^- , KSO_4^- , CaSO_4^- und MgSO_4^- (siehe Angang). Die Aluminiumspezies und die Ionenpaare wurden über die Dissoziationskonstanten berechnet; die feste Phase blieb dabei also unberücksichtigt. Die Berücksichtigung des polymeren Aluminiums ist notwendig, weil der Anteil der polymeren Formen am Gesamtaluminium beträchtlich sein kann; in der Gleichgewichtsbodenlösung von Bodenproben von den Versuchsflächen im Solling, die einen C-Gehalt $< 1 \%$ hatten, lag der Anteil des polymeren Aluminium am Gesamtaluminium bei $\sim 30 \%$ (Nair, 1978). Die Vergleichbarkeit der auf diese Weise berechneten Löslichkeitsprodukte mit anderen, teilweise anders berechneten ist davon abhängig, mit welcher Häufigkeit einzelne Spezies in der Lösung auftreten. Um eine Vorstellung über die Veränderung der Ergebnisse durch eine andere Berechnung der Ionenaktivitäten zu bekommen, werden aus den gleichen Meßdaten Löslichkeitsprodukte berechnet mit der Annahme, daß in der Lösung nur Al^{3+} und $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ vorkommen und es keine Ionenpaarbildung gibt.

Die Löslichkeitsprodukte wurden für die Lösungen aus den Adsorptions- und Desorptionsversuchen und aus dem pH-Abhängigkeitsversuch, bei dem der pH-Wert des Bodens durch Zugabe von HCl bzw. NaOH verändert wurde, berechnet. Weil diese Daten von Proben stammen, die im Experiment kurzfristigen chemischen Veränderungen unterworfen waren, wurden zusätzlich die Löslichkeitsprodukte in Gleichgewichtsbodenlösungen aus 14 Profilen aus dem Solling und 12 Profilen aus Löss berechnet.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1. Input-Output-Bilanz der Ökosysteme für Schwefel

Als erstes wird die Input-Output-Bilanz des Schwefels dargestellt, weil sie den Ausgangspunkt der weiteren Untersuchungen bildete und für deren Verständnis von Nutzen ist. In dem Buchenbestand betrug der Meßzeitraum sieben und in dem Fichtenbestand drei Jahre.

Tabelle 2: Input-Output-Bilanz des Buchenwald- (B 1) (Ulrich et al., 1978) und des Fichtenwald-Ökosystems (F 1) (Mayer et al., 1977)

	Buche (B 1)	Fichte (F 1)
	kg S / ha · Jahr	
Input mit dem Bestandesniederschlag	53,1	75,4
Output mit dem Sickerwasser unterhalb der Wurzelzone	36,5	43,0
Input minus Output	16,6	32,4

In beiden Ökosystemen ist die Bilanz positiv, wobei die Akkumulation des Schwefels im Ökosystem Fichtenwald doppelt so hoch ist wie im Buchenwald. Der Input mit dem Bestandesniederschlag beträgt im Fichtenbestand das eineinhalbfache des Inputs unter Buche. Da die Schwefelzufuhr mit den Niederschlägen oberhalb des Kronendaches (nasse Deposition) bei beiden Beständen gleich groß ist, sind die Unterschiede auf die Ausfilterung aus der Luft (trockene Deposition) zurückzuführen. Im einzelnen wird die Flüßebilanz bei der zusammenfassenden Darstellung der Ökosysteme am Ende der Arbeit erläutert.

Das Sickerwasser wurde mit Lysimeterplatten vom Typ SKF₁₀₀ (Firma Halenwanger, Berlin) gewonnen. Um sicher zu gehen, daß die Input-Output-Bilanz nicht durch Adsorption oder Ausfällung von Sulfat in den Lysimeterplatten verfälscht wurde, wurde der Schwefelgehalt in zwei Platten bestimmt. Platte 1 war

nicht in Gebrauch; sie wurde ca. 8 Jahre lufttrocken in einem Schrank im Labor aufbewahrt. Platte 2 war von 1969 - 1973 auf der Versuchsfläche im Solling in Gebrauch und wurde anschließend wie Platte 1 aufbewahrt. Die Probe Platte 2a besteht aus dem gesamten Plattenquerschnitt, der aus der Plattenmitte entnommen wurde, während die Probe Platte 2b von der bodenseitigen Oberfläche stammt, wo sich ein etwa 0,5 mm dicker gelber Belag gebildet hatte. Aufgrund der Analysenergebnisse kann man annehmen, daß die Platten sich gegenüber dem Sulfat inert verhalten.

Tabelle 3: Schwefelgehalte in einer neuen und einer gebrauchten Lysimeterplatte

	Platte 1 (neu)	Platte 2a (gebraucht)	Platte 2b
	$\mu\text{g S} / \text{g}$		
Analyse 1	66	68	79
Analyse 2	73	64	90

6.2. Ökosystem - Inventur

6.2.1. Bestandesinventur

6.2.1.1. Schwefelgehalte

Die Bestandesinventur beschränkt sich auf die Untersuchung der Vorräte an Gesamt-Schwefel und läßt die Bindungsformen weitgehend außer acht. Die vorliegenden Ergebnisse stellen infolge der begrenzten Anzahl der zur Verfügung stehenden Analysen keine umfassende, statistisch abgesicherte Inventur dar; sie ist ein erster Schritt hin zu weiteren Untersuchungen und Fragestellungen.

Tabelle 4: Schwefelgehalte in den Vegetationsproben

Probe		S-Gehalt	VK	n
		$\mu\text{g S/g OTM}$	$\%$	
Buche	Stammholz	152	13	3
	Stammholz-Rinde	519	23	3
	Astholz	218	8	3
	Astholz-Rinde	578	4	3
	Blätter	2590	-	2
	Streu	1850	10	5
	Früchte	1760	-	1
Fichte	Stammholz	115	8	3
	Stammholz-Rinde	522	-	2
	Astholz 1. Jahrgang	995	-	2
	2. "	1070	13	3
	3. "	945	-	1
	4. "	951	-	1
	5. "	848	-	1
	5. "	498	-	1
	2. "	555	-	1
	Nadeln 1. Jahrgang	1480	15	3
	2. "	2060	12	3
	3. "	2290	-	1
	4. "	2200	-	1
	5. "	2520	-	1
	5. "	2440	-	1
	2. "	2820	-	2
	Streu	1670	8	5

(Beim Astholz und den Nadeln der Fichte erfolgte bei einem Baum die Probenahme nach dem Schema 1-5 und >5 Jahre und bei zwei Bäumen nach dem Schema 1, 2 und >2 Jahre.)

Da der organisch gebundene

Schwefel hauptsächlich in Proteinen vorkommt, sind in Pflanzenteilen mit intensivem Stoffwechsel die höchsten Schwefelgehalte zu erwarten, während sie in anderen Pflanzenteilen vergleichsweise niedrig sind. So finden sich im Stammholz auch die niedrigsten Schwefelgehalte. Das Astholz der Buche weist bereits höhere Werte als das Stammholz auf. Die Gehalte der Rindenproben liegen bei 500 $\mu\text{g S/g OTM}$. Bei der Fichte wurden die Nadelproben und das dazugehörige Astholz jahrgangsweise entnommen; von den Ästen war die Rinde nicht abgeschält. Dementsprechend liegt beim jungen Astholz, bei dem der Rindenanteil gegenüber dem Holz relativ hoch ist, der S-Gehalt ziemlich hoch. Er übersteigt wesentlich den S-Gehalt der Rinde am Stamm. Die Astholzprobe "> 2 Jahre" hat einen niedrigen S-Gehalt verglichen mit den Gehalten der Jahrgänge 3 - 5, weil der mengenmäßige Anteil der 3 - 5 - jährigen Triebe am gesamten Astholz verhältnismäßig niedrig ist und der größte Teil des Astholzes älter als fünf Jahre ist.

Die Buchenblätter haben einen S-Gehalt von 2500 $\mu\text{g S/g OTM}$. Dagegen liegt der S-Gehalt der einjährigen Fichtennadeln bei 1500 $\mu\text{g S/g OTM}$ und steigt mit zunehmendem Nadelalter bis auf 2500 - 2800 $\mu\text{g S/g OTM}$ an. An neun Standorten in Niedersachsen und Nordhessen wurden in Fichtennadeln die gleichen S-Gehalte gefunden mit den gleichen S-Gehaltzunahmen bei den älteren Nadeljahrgängen (Reemtsma, 1964). Verglichen mit anderen Untersuchungen in Skandinavien sind die Gehalte in den Blättern und Nadeln sehr hoch. Die in Schweden und Dänemark untersuchten Buchen- und Fichtenbestände haben S-Gehalte von 800 - 1100 $\mu\text{g S/g OTM}$ in den Blättern bzw. Nadeln (Nihlgard, 1974; Lindgren und Nihlgard, 1974 ; Thamdrup, 1974). In Schottland wurden die S-Gehalte in Nadeln von Kiefer (*Pinus silvestris* L.) und Sitkafichte für nicht mit SO_2 belastete Gebiete mit 900 bzw. 1000 $\mu\text{g S/g OTM}$ und für einen Standort in der weiteren Umgebung einer Ziegelei mit 1300 bzw. 1400 $\mu\text{g S/g OTM}$ angegeben, wobei in unmittelbarer Nähe der Ziegelei die Gehalte in den Nadeln 1500 $\mu\text{g S/g OTM}$ betrugen (Malcolm et al., 1977). Bei Begasungsversuchen mit SO_2 , bei denen die Nadeln ähnlichen SO_2 -Gehalten in der Luft ausgesetzt waren wie in Rauchsadenschadensfällen,

betragen die S-Gehalte in Fichtennadeln 1500 - 2000 µg S/g OTM (Materna, 1961). In British Columbia betrugen die S-Gehalte in Fichten (Engelmann-Fichte) 1200 - 1900 µg S/g OTM und in Nadeln von Douglasien 1400 - 2500 µg S/g OTM (Beaton et al., 1965). Die im Solling gefundenen S-Gehalte in den Blättern und Nadeln liegen also sehr hoch; der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der SO₂-Belastung der Luft, die im Solling höher ist als in Schottland oder Skandinavien (Junge, 1972).

Weil der organische Schwefel in erster Linie in Proteinen gebunden ist, gibt es ein relativ konstantes Verhältnis von organischem Stickstoff zu organischem Schwefel, das im wesentlichen für die einzelnen Pflanzenarten genetisch festgelegt ist. Bei Leguminosen beträgt es 17,5 und bei Gramineen 13,6 (Dijkshoorn et al., 1967). Bei Pinus radiata betrug das Protein-N/Protein-S-Verhältnis 14,6 (Kelly et al., 1972). Diese Baumart reicherte keinen anorganischen Stickstoff an, wenn nicht genügend Schwefel verfügbar war, so daß aus dem N:S-Verhältnis die Schwefelmenge berechnet werden konnte, die bei einer gegebenen Stickstoffaufnahme für den Einbau in

Tabelle 5: N:S-Verhältnisse in Blättern und Nadeln

Proben	N : S	n
Buchenblätter	7,9	2
Fichtennadeln, 1. Jahrgang	8,5	3
- " - 2. - " -	6,3	3
- " - 3. - " -	6,0	1
- " - 4. - " -	6,0	1
- " - 5. - " -	4,8	1
- " - 5. - " -	4,6	1
- " - 2. - " -	3,5	2

Anm.: N:S-Verhältnisse auf Gewichtsbasis
Probenahmeschema siehe Tab. 4

Proteine benötigt wurde. Wenn dies allgemein gültig ist, würde ein N:S-Verhältnis, das kleiner ist als das Verhältnis von organischem Stickstoff zu organischem Schwefel, eine Akkumulation von Sulfat in den Blättern bzw. Nadeln beinhalten. Von dieser Hypothese ausgehend, benutzten Malcolm et al. (1977) das N:S-Verhältnis in den Nadeln als Maß für die SO_2 -Belastung der Luft. Bei der Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) fanden sie in unbelasteten Gebieten ein N:S-Verhältnis von 15,6 und bei Sitkafichten 12,8, während in der Umgebung einer Ziegelei die N:S-Verhältnisse bei den beiden Baumarten 8,9 und 7,3 betrugen. Im Solling beträgt das N:S-Verhältnis in den einjährigen Nadeln 8,5 und fällt mit zunehmendem Nadelalter bis auf 4,6 bei den Nadeln, die älter als fünf Jahre sind (Tab. 5). Es ist also durchaus möglich, daß der zusätzlich in den älteren Nadeln vorkommende Schwefel als Sulfat eingelagert wird.

Im Buchen- sowie im Fichtenbestand sind die Schwefelgehalte in der Streu wesentlich niedriger als in den frischen Blättern bzw. Nadeln. Für die Erniedrigung der Schwefelgehalte von den frischen Blättern bzw. Nadeln hin zur Streu gibt es zwei Möglichkeiten, die Auswaschung von Sulfat aus den absterbenden Blättern und den Rücktransport in andere Gewebe, wo der Schwefel gespeichert werden kann. Der Rücktransport zu anderem Gewebe ist bei dem reichlich vorhandenen Schwefelangebot kaum vorstellbar. Über die Mobilität des Schwefels in der Pflanze sind die Angaben in der Literatur unterschiedlich. Während in Bohnen für den Schwefel eine ähnlich hohe Mobilität wie für Phosphor festgestellt wurde (Bidulph, 1956), wurde bei Apfelbäumen vor dem Laubfall nur wenig Sulfat aus den Blättern zu anderen Speicherplätzen transportiert (Marsh, 1923); bei mehreren Laubwerfenden Bäumen wanderte im Frühjahr kein Schwefel von den Speicherplätzen in die neuen Gewebe (Rippel, 1921). Die Auswaschung von Schwefel aus den absterbenden Blättern und Nadeln setzt voraus, daß dieser in einer löslichen Form vorliegen muß. Das mit zunehmendem Nadelalter sich verengende N:S-Verhältnis deutet auf eine Einlagerung von Sulfat in den Nadeln hin; es wird angenommen, daß der Schwefel als Sulfat leichter löslich ist, als wenn er in organischer Form vorliegt. Insofern

ist eine Auswaschung von Sulfat aus den absterbenden Blättern und Nadeln durchaus möglich. Diese These wird bestätigt durch die Untersuchungen von Ulrich et al. (1978), bei denen über einen Zeitraum von sieben Jahren in dem Buchenbestand B 1 die Schwefelmengen im Bestandesniederschlag gemessen wurden. Die Monatsmittelwerte von September und Oktober lagen höher als die Mittelwerte von Mai bis August. Die Differenz betrug 3,4 kg S/ha · Jahr; sie wurde als Auswaschung aus den absterbenden Blättern interpretiert. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Zersetzung von frisch gefallenem Zuckerahornblättern (*Acer saccharum* Marsh.) gemacht, deren S-Gehalt etwa so hoch war wie die im Solling gemessenen Werte. In der ersten Woche der Zersetzung nahm der S-Gehalt von 2500 auf 2000 µg S/g OTM ab; dagegen blieb der S-Gehalt von Buchen- und Birkenblättern (*Fagus grandifolia* Erh. und *Betula leggheniensis* Britt.), die einen S-Gehalt von 900 bzw. 700 µg S/g OTM hatten, mit der beginnenden Zersetzung konstant (Gosz, 1973).

6.2.1.2. Schwefelvorräte

In Tabelle 6 sind die S-Mengen in der Biomasse auf den Flächen B 1 und F 1 aufgeführt. Gewonnen wurden sie aus den Biomassedaten von Ulrich et al. (1974) und den S-Gehalten aus Tabelle 4, Zum Vergleich mit anderen Nährstoffen und anderen Waldökosystemen ist in Tabelle 7 Datenmaterial zusammengestellt.

In dem Buchenbestand B 1 liegt der Schwefelvorrat in der Biomasse 30 % unter der des Fichtenbestandes F 1. Dieser Unterschied rührt daher, daß die Fichte mehrere Nadeljahrgänge trägt, während die Buche in jedem Jahr ihr Laub abwirft. Subtrahiert man von dem gesamten Schwefel in beiden Beständen den Teil, der sich in den Blättern bzw. Nadeln befindet, so kommt man in beiden Beständen auf 60 kg S/ha.

In den in Skandinavien untersuchten Buchenwaldökosystemen beträgt der Schwefelvorrat in der Biomasse etwa 50 kg S/ha (Tabelle 7). In dem Fichtenwaldökosystem in Kongalund (Schweden) ist der Schwefelvorrat so hoch wie in dem Fichtenwald im Solling, allerdings sind dort im Gegensatz zum Solling im

Tabelle 6: Schwefelvorräte in der Biomasse

Bestand		org. Trocken- masse	S-Vorrat
		kg/ha	kg S/ha
Buche	Stammholz	222 900	33,9
	Stammholzrinde	15 500	8,0
	Astholz	25 980	5,7
	Astholzrinde	6 500	3,8
	Blätter	3 080	8,0
	Früchte	360	0,6
	Wurzeln + Stöcke	34 600	6,9 §
	Feinwurzeln	2 470	1,2 &
Summe		311 390	68,1
Fichte	Stammholz	182 500	21,0
	Stammholzrinde	15 870	8,2
	Astholz mit Rinde	28 210	14,1
	Nadeln	17 880	40,4
	Wurzeln + Stöcke	69 650	13,9 §
	Feinwurzeln	2 000	1,0 &
Summe		316 180	98,6

§ angenommener S-Gehalt: 200 µg S/g OTM

& angenommener S-Gehalt: 500 µg S/g OTM

Tabelle 7: Biomasse und Vorräte an S, N, P, K und Ca in verschiedenen Waldökosystemen (kg/ha)

Bestand	Alter	organische Trocken- masse	S	N	P	K	Ca	Ort	Autor
Buche (B 1)	120-125	311000	68	685	103	328	349	Solling	Ulrich et al. (1974)
Fichte (F 1)	85-90	318000	106	728	73	401	412	Solling	Ulrich et al. (1974)
Buche	85-90	264000	50	771	81	393	1070	Hesterhaven (Dänemark)	Thamdrup (1974)
Buche +	100	226000	42	640	65	310	478	Langarod (Schweden)	Lindgren Nihlgard (1974)
Buche	45-130	365000	62	1210	106	539	734	Kongalund (Schweden)	Nihlgard (1974)
Fichte	60	349000	107	640	71	315 ⁺	420	Kongalund (Schweden)	Nihlgard (1974)

+ ohne Wurzeln

Stammholz 70 kg S/ha und in den Nadeln nur 2,6 kg S/ha enthalten. In den Blättern der genannten Buchenwälder befinden sich im Durchschnitt 3,4 kg S/ha. Ein Vergleich mit anderen Nährstoffen zeigt, daß in den Ökosystemen Schwefel und Phosphor in ähnlichen Mengen vorkommen, während der Stickstoffvorrat im Schnitt etwa das 10-fache des Schwefelvorrats beträgt. Die Vorräte an Kalium und Kalzium nehmen eine mittlere Stellung ein.

Um einen Bezug zu landwirtschaftlich genutzten Systemen herzustellen, sei erwähnt, daß bei einem Weizenertrag von 50 dz/ha dem Boden im Durchschnitt 15 kg S/ha mit dem Stroh und Korn entzogen wird (Saalbach, 1970).

6.2.2. Schwefelinventur im Boden

6.2.2.1. Schwefelinventur im Auflagehumus

Bei der Untersuchung der S-Gehalte im Auflagehumus wurden drei Proben pro Horizont und Bestand analysiert. Der Vergleich der S-Gehalte in den einzelnen Horizonten innerhalb der Flächen wie auch zwischen den Flächen ergab, daß diese nicht signifikant unterschiedlich sind (t-Test und F-Test nach Einwegvarianzanalyse; das Signifikanzniveau betrug 5 %.). Die S-Gehalte liegen im Durchschnitt bei 2100 µg S/g OTM. Der S-Vorrat im Auflagehumus beträgt unter Buche 120 kg S/ha und unter Fichte 150 kg S/ha (Tab. 8).

6.2.2.2. Schwefel-Inventur im Mineralboden

6.2.2.2.1. Schwefelgehalte

Auf der Fläche B 4 liegen die Gesamtschwefel (S_t)-Gehalte in der Tiefe 0 - 10 cm bei 250 µg S/g Boden, während sie in der Tiefe 10 - 50 cm etwa bei 120 µg S/g Boden betragen (Abb. 2). Sowohl der absolute Gehalt an NaHCO_3 -extrahierbarem Sulfat als auch der relative Anteil am Gesamtschwefel steigen mit zunehmender Tiefe an. Die Differenz aus Gesamtschwefel und Sulfat wird als Nicht-Sulfat-Schwefel bezeichnet; sie besteht

Tabelle 8: S-Gehalte und Vorräte an organischer Trockenmasse (OTM) und an Schwefel im Auflagehumus

Horizont	Buchenbestand			Fichtenbestand		
	S-Gehalt	OTM	S-Vorrat	S-Gehalt	OTM	S-Vorrat
	$\mu\text{g S/g OTM}$	t/ha	kg S/ha	$\mu\text{g S/g OTM}$	t/ha	kg S/ha
L	2100	12,1	25,4	1970	15,7	31,0
F	} 2320	41,7	96,4	2020	20,3	40,9
H				2150	34,9	75,0
Summe		53,8	121,8		70,9	146,9

(t-Test beim Vergleich der S-Gehalte der einzelnen Horizonte zwischen den Flächen und beim Vergleich der Horizonte innerhalb der Buchenfläche, F-Test nach Einwegvarianzanalyse beim Vergleich der S-Gehalte der Horizonte innerhalb der Fichtenfläche; Annahme: Normalverteilung der Daten und Gleichheit der Varianzen)

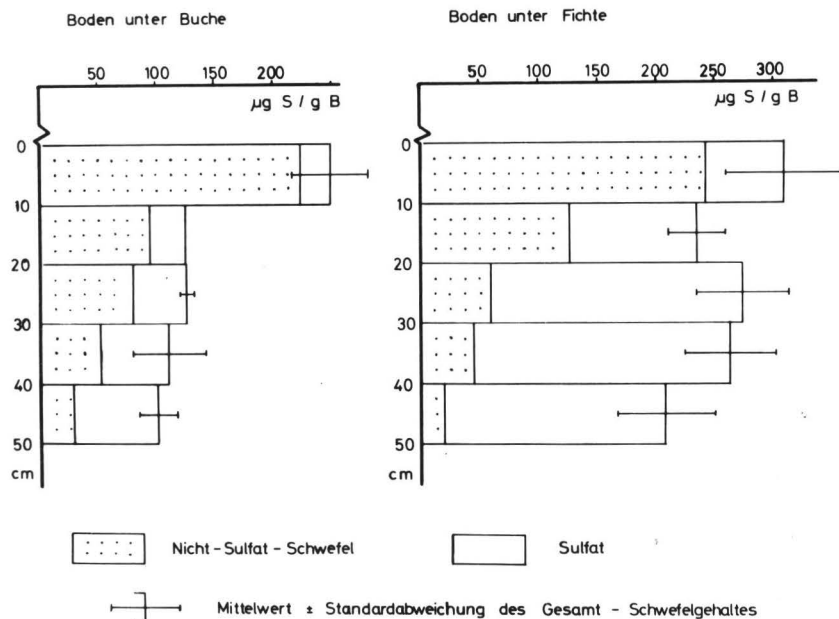


Abb. 2: Gehalte an Gesamt-Schwefel, Sulfat und Nicht-Sulfat-Schwefel unter Buche (B 4) und Fichte (F 1)

im wesentlichen aus organisch gebundenem Schwefel; darauf wird unter Punkt 6.2.2.2.4 auf Seite 42 noch näher eingegangen. Die Gehalte an Nicht-Sulfat-Schwefel nehmen mit zunehmender Tiefe ab. Die Hypothese, daß die S-Gehalte der Flächen F 1 und B 4 gleich sind, konnte lediglich für die Tiefe 0 - 10 cm mit dem t-Test auf dem 5 % - Niveau nicht abgelehnt werden. Auf der Fläche F 1 beträgt in der Tiefe 0 - 10 cm der Gesamt-schwefelgehalt 300 µg S/g Boden und in den tiefer liegenden Schichten im Mittel 250 µg S/g Boden. Die Gehalte an Sulfat liegen in der Tiefe 20 - 50 cm bei 200 µg S/g Boden und nehmen in den oberen Schichten ab. Die Sulfatgehalte sind wesentlich höher als auf der Fläche B 4. Auf der Fläche F 1 liegt in 20 - 50 cm Tiefe der Anteil des Sulfats am Gesamt-schwefel bei 85 %, während auf der Fläche B 4 dieser Anteil nur 53 % beträgt.

6.2.2.2.2. Schwefelvorräte

Tabelle 9: Vorräte an Sulfat und Nicht-Sulfat-Schwefel im Boden unter Buche (B 4) und Fichte (F 1)

cm	Buche		Fichte		Anzahl
	Nicht-SO ₄ -S	SO ₄	Nicht-SO ₄ -S	SO ₄	Proben
	kg S/ha		kg S/ha		pro Bestand
0-10	255	29	227	61	2
10-20	115	35	145	123	2
20-30	104	61	68	243	4
30-40	77	88	52	248	4
40-50	43	108	9	277	4
	594	321	501	952	
Total	915		1453		

Tabelle 9 enthält die Vorräte an Sulfat und Nicht-Sulfat-Schwefel der Flächen B 4 und F 1. Die Menge an Nicht-Sulfat-Schwefel nimmt mit zunehmender Tiefe kontinuierlich ab, während die Mengen an Sulfat mit der Tiefe ansteigen. Die Vorräte an Nicht-Sulfat-Schwefel in der gesamten Bodenschicht sind auf beiden Flächen nicht sehr unterschiedlich. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Beständen liegen in den Vorräten an Sulfat, die unter Fichte etwa dreimal so hoch sind wie unter Buche. Daß an anderen Standorten die Sulfatvorräte im Boden unter Fichte ebenfalls höher sind als unter Buche, ist wahrscheinlich, zumal die von Heinrichs und Mayer (1977) auf der Buchenfläche B 1 gemessenen Gesamt-Schwefelgehalte niedriger sind als auf der Fläche F 1. Das Problem des Vergleichs der Schwefelmengen im Boden unter Buche und Fichte bei gleichen standörtlichen Verhältnissen wird unter Punkt 6.2.2.2.4. auf Seite 46 noch einmal aufgegriffen.

6.2.2.2.3. Bilanz der Schwefelakkumulation

Durch einen Vergleich der S-Gehalte dieser sauren Braunerden aus Löß mit den S-Gehalten in neutralem, CaCO₃-haltigem Löß,

dem Ausgangsmaterial dieser Böden, läßt sich eine Schwefelbilanz erstellen. Die Proben des neutralen Löss stammen aus dem Raum Göttingen. In Bezug auf eine mögliche Sulfat-Akkumulation kann CaCO_3 -haltiger Löss insofern als Ausgangsmaterial angesehen werden, als er nicht in der Lage ist, das im Niederschlagswasser zugeführte Sulfat festzuhalten. Sulfatadsorption ist auszuschließen, weil oberhalb von pH 6-7 praktisch keine Adsorption stattfindet (Harward et al., 1966). Eine Akkumulation von Gips ist aufgrund der hohen Löslichkeit ausgeschlossen. Eine 50 cm mächtige Schicht aus neutralem Löss enthält 600 kg S/ha (S_t -Gehalte in Tab. 10). Auf der Fläche F 1 wurden 1450 kg S/ha und auf der Fläche B 4 900 kg S/ha gefunden. Daraus ergibt sich eine S-Speicherung im Boden unter Buche von 300 kg S/ha und unter Fichte von 850 kg S/ha. Dabei wird in dieser Bilanz nicht berücksichtigt, inwieweit bei der Verwitterung des neutralen Löss Sulfat ausgewaschen wurde.

6.2.2.3. Schwefelgehalte in ausgewählten Böden und Gesteinen

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der S-Inventur der ausgewählten Böden und Gesteine aus dem pleistozänen Flachland Norddeutschlands und dem deutschen Mittelgebirgsraum der Trias zusammengefaßt. Weil die Proben aus dem Solling mit in die Berechnung von Korrelationen einbezogen wurden, sind sie in der Tabelle 10 noch einmal aufgeführt.

6.2.2.3.1. Gesamt-Schwefel (S_t)

Zum Oberboden zählen die Proben aus dem A-Horizont bzw. aus 0 - 10 cm Tiefe. Diese Proben haben einen mittleren S_t -Gehalt von $278 \pm 145 \mu\text{g S/g Boden}$ ($47 - 639 \mu\text{g S/g B}$), während die Proben aus dem Unterboden im Mittel $136 \pm 93 \mu\text{g S/g B}$ ($20 - 386 \mu\text{g S/g B}$) enthalten. Die Gesamtschwefelgehalte im humosen Oberboden sind höher als im Unterboden. Dies Ergebnis wird auch von anderen Autoren berichtet. (Jensen, 1964; Tabatabai und Bremner, 1972). Die Gehalte in den Oberböden liegen in einem Bereich, der auch bei Untersuchungen von Böden in der BRD von Saalbach et al. (1962) ($255 \pm 90 \mu\text{g S/g B}$) oder von

pH, Gehalte an C, N, Gesamt-Schwefel, SO_4 -S, Nicht- SO_4 -S und Ton in verschiedenen Böden

Böden		Anzahl der Proben	pH	Ton	C	N	S _t	SO ₄	Nicht-SO ₄ - Schwefel
				%			µg S/g B		
fluviogla- ziale Sande	Oberb.	7	3.42+0.3	6.3+2.3	5.10+3.6	0.17+0.1	229+134	18.9+11	210+127
	Unterb.	22	4.04+0.4	6.0+5.9	0.65+1.2	0.03+0.04	72.7+55.7	31.4+30	41.2+33.3
podsolige Braunerde aus Löß	Oberb.	5	3.24+0.1	18.0+3.2	4.13+0.5	0.22+0.03	278+52	50.3+26	228+45
	Unterb.	32	4.08+0.1	16.6+3.7	1.08+0.4	0.08+0.02	197+82	143+90	53.8+37
saure Braunerde aus sm-Verwitte- rungsmaterial	Oberb.	4	3.18+0.5	16.3+2.0	2.95+0.5	0.147+0.02	191+35	27.0+14	164+32
	Unterb.	9	3.90+0.1	15.7+13	0.54+0.5	0.032+0.02	72+36	40.3+35	31.8+15
Parabraunerde aus Löß	Oberb.	1	5.07	17.6	0.96	0.098	175	160	15.0
	Unterb.	5	5.9 +0.1	25.9+5.4	0.22+0.1	0.027+0.01	55.3+11	3.4+3.0	51.9+8.3
Ca-haltiger Löß		3	7.2+0.1	14.9+1.8	n.b.	0.019+0.01	78.7+19	10.7+6.7	68.0+12.5
Terrae fuscae	Oberb.	2	5.35+0.6	33.6+9.0	5.72+2.9	0.334+0.17	449+269	27.0+2.7	422+266
	Unterb.	4	5.40+1.2	37.2+13	1.09+1.0	0.096+0.08	188+112	40.6+15	147+110
Unterer Muschelkalk Gestein		3					166+5		
Pelosol auf Röt	Oberb.	2	6.22+0.1	44.0+7	6.31+0.7	0.385+0.06	502+90	16.6+13	485+103
	Unterb.	5	6.64+0.5	41.0+12	0.72+0.8	0.084+0.05	206+102	7.6+6.3	199+99
Röt-Gestein		3					600+522		

(Mittelwert $\pm$ Standardabweichung)

Böden im deutschen Pleistozän ($283 \pm 198 \mu\text{g S/g}$) (Grunwaldt, 1969) angegeben wird. Auch aus anderen Gebieten wurden ähnliche S_t -Gehalte berichtet, wie z.B. von Bettany und Steward (1973) aus Saskatchewan, Canada, ($88 - 760 \mu\text{g S/g B}$ mit einem Mittelwert von $284 \mu\text{g S/g B}$) oder Tabatabai und Bremner (1972) aus Iowa ($56 - 618 \mu\text{g S/g B}$ mit einem Mittelwert von $292 \mu\text{g S/g B}$), während Jones, Cowling und Lockyer (1972) in England ($478 \pm 237 \mu\text{g S/g B}$) und Rehm und Caldwell (1968) in Minnesota ($501 \pm 239 \mu\text{g S/g B}$) wesentlich höhere S_t -Gehalte fanden.

6.2.2.3.2. Sulfat

Unter Sulfat wird im folgenden das mit NaHCO_3 -extrahierbare Sulfat verstanden, wobei der Bindungsmechanismus außer acht gelassen wird, weil mit diesem experimentellen Ansatz nicht geklärt werden kann, ob es sich um Austauschvorgänge in der Form der spezifischen Adsorption (Gebhardt et al., 1974) oder um die Bildung von Aluminiumsulfaten handelt (v. Breemen, 1973; Singh et al., 1969). Bei den sauren Böden ($\text{pH} < 5$) ist in den Proben des Oberbodens der absolute Betrag an sorbiertem Sulfat wie auch der relative Anteil am Gesamt-Schwefel niedriger als im Unterboden, wo im Durchschnitt etwa 50 - 70 % des Gesamt-Schwefels als Sulfat vorliegen. Dieser Anteil ist bei den Böden mit einem pH-Wert > 5 im Durchschnitt wesentlich niedriger (3 - 22 %). Zur Darstellung des Zusammenhangs zwischen Schwefel und anderen Parametern des Bodens wurden Korrelationen berechnet und eine multiple Regressionsanalyse durchgeführt. Um die Bedeutung der organischen Substanz des Bodens besser erfassen zu können, wurden die Proben nach dem C-Gehalt in zwei Gruppen (Grenzwert 2 % C) eingeteilt. Die Proben mit einem C-Gehalt > 2 % enthalten wenig sorbiertes Sulfat, und es bestehen keine signifikanten Korrelationen zu C-, N- und Tongehalten, während in der Gruppe mit einem C-Gehalt < 2 % das sorbierte Sulfat negativ zum pH-Wert korreliert ist (Tab. 11). Weiterhin ist der Sulfatgehalt signifikant korreliert zum C- und N-Gehalt, nicht dagegen zum Tongehalt.

Tabelle 11: Korrelationskoeffizienten

Proben mit C-Gehalt > 2 %		Proben mit C-Gehalt < 2 %	
n = 22		n = 79	
SO ₄ -S gegen		SO ₄ -S gegen	
C	-0.306 n.s.	C	0.313 ++
N	-0.256 n.s.	N	0.418 +++
pH	-0.142 n.s.	pH	-0.311 ++
Ton	-0.092 n.s.	Ton	0.119 n.s.
n = 22		n = 78	
Nicht-SO ₄ -S gegen		Nicht-SO ₄ -S gegen	
C	0.679 +++	C	0.451 +++
N	0.964 +++	N	0.585 +++
pH	0.572 ++	pH	0.498 +++
Ton	0.672 +++	Ton	0.453 +++

(n.s. = nicht signifikant, ++ P < 0.01, +++ P < 0.001)

6.2.2.3.3. Nicht-Sulfat-Schwefel

Der nicht mit NaHCO₃ extrahierbare Schwefel wird als Nicht-Sulfat-Schwefel bezeichnet. Es ist anzunehmen, daß diese Fraktion hauptsächlich in organischer Form vorliegt. Wie aus Tabelle 11 hervorgeht, ist der Nicht-Sulfat-Schwefel signifikant korreliert mit dem N- und C-Gehalt. Dabei wurde von den Proben mit einem C-Gehalt < 2 % eine Probe aus der Berechnung herausgenommen; diese Probe stammt aus dem C-Horizont des Pelosols auf Rötgestein, deren hoher S-Gehalt auf die bekanntlich im Röt vorhandenen Gipseinlagerungen zurückzuführen ist. Wie aus der multiplen Regressionsanalyse hervorgeht, läßt sich mit dem Stickstoffgehalt der größte Teil der Varianz des Gehaltes an Nicht-Sulfat-Schwefel erklären. Bei den Proben mit einem C-Gehalt > 2 % sind es 93 %, bei den Proben mit geringerem Gehalt an organischer Substanz 34 % (Tab. 12). Dagegen ist die Bedeutung des C-Gehaltes für den Gehalt an Nicht-Sulfat-Schwefel geringer.

Tabelle 12: Multiple Regressionsanalyse

				r^2
Proben mit C-Gehalt > 2% n = 22	Nicht-SO ₄ -S = -30,72 + 1185,5 N% + 1,41 Ton%	N		0.929
		N + Ton		0.940
		C		0.461
		C + Ton		0.898
		C + Ton + pH		0.908
Proben mit C-Gehalt < 2% n = 78	Nicht-SO ₄ -S = -80,59 + 772,3 N% + 22,9 pH - 0,4 Ton%	N		0.342
		N + pH		0.594
		N + pH + Ton		0.601
		pH		0.248
		pH + C		0.597
		pH + C + Ton		0.601

(r^2 = kumulatives Bestimmtheitsmaß), (gerechnet mit dem Programm BMD 02 R
bei der Gesellsch. für wiss. Datenverarbeitung, Göttingen)

Tabelle 13: Mittlere C:N:S-Verhältnisse in Böden

Ort	Beschreibung	Anzahl Proben	C : N : S	Autoren
England, Wales	Kulturböden	16	100 : 10 : 1.8	Jones, Cowling, Lockier (1972)
Schottland	landw. Boden	40	136 : 10 : 1.6	Scott, Anderson (1976)
Ost-Australien	kultivierte und nicht kultivier- te Böden	155	140 : 10 : 1.4 +	Williams, Steinbergs (1958)
Ost-Australien	Weideland	17	121 : 10 : 1.17	Barrow (1961)
Iowa	verschiedene Böden	37	109 : 10 : 1.5	Tabatabai, Bremner (1972)
Solling	Waldböden	22	225 : 10 : 1.35	aus der vorliegenden Arbeit
Solling	Waldböden	22	225 : 10 : 1.14 +	- " -

(bei den mit einem + versehenen Verhältnissen wurde statt des Gesamt-Schwefel Nicht-Sulfat-Schwefel zugrunde gelegt)

Bei den Proben mit einem C-Gehalt $> 2 \%$ beträgt das C:N:S_t-Verhältnis 225:10:1.35; wenn nur der Nicht-Sulfat-Schwefel berücksichtigt wird, beträgt das C:N:S-Verhältnis 225:10:1.14. Wie auch Scott und Anderson (1976) an schottischen und Simon-Sylvestre (1969) an französischen Böden feststellten, zeigt das C:S_t-Verhältnis eine größere Streuung ($167 \pm 39 \%$) als das N:S_t-Verhältnis ($7.4 \pm 15 \%$). Das N:S-Verhältnis stimmt zum Teil gut überein mit den Ergebnissen anderer Autoren (Tabelle 13). Dagegen weicht das C:N-Verhältnis weiter davon ab. Das weite C:N-Verhältnis von 22:1 ist typisch für die in der vorliegenden Untersuchung vorherrschende Humusform Moder, während in den hauptsächlich landwirtschaftlich genutzten Böden wie in Tabelle 13 eine Humusform mit einem engeren C:N-Verhältnis vorkommt. Das relativ konstante N:S (Nicht-Sulfat-S) - Verhältnis ($8,8 \pm 17 \%$) in den Proben mit einem C-Gehalt $> 2 \%$ legt den Schluß nahe, daß in diesen Proben der Nicht-Sulfat-Schwefel hauptsächlich als organischer Schwefel vorliegt bzw. daß anorganischer Schwefel in dieser Fraktion nur in vernachlässigbaren Mengen vorkommt. Dagegen treten bei den Proben mit einem C-Gehalt $< 2 \%$ mit geringer werdendem Anteil an organischer Substanz erhebliche Schwankungen im N:S-Verhältnis auf ($\bar{x} = 11,2$; VK = 118 %); diese werden durch die niedrigen Gehalte an Stickstoff und Nicht-Sulfat-Schwefel und den damit verbundenen größeren Variationskoeffizienten verursacht.

Eine Schwefelbilanz durch den Vergleich von Boden und seinem Ausgangsmaterial, wie sie für die sauren Braunerden aus Löss im Solling durchgeführt wurde, ist bei den Böden, von denen auch das Ausgangsgestein untersucht wurde, nicht möglich, weil das vorliegende Datenmaterial dazu nicht ausreicht. Im Röt sind Gipslinsen eingeschlossen, die eine starke Heterogenität des Materials verursachen, die mit der vorliegenden Probenahme nicht vollständig erfaßt wird. Nach der Verwitterung des Muschelkalkgesteins beträgt der Lösungsrückstand weniger als 10 %, was eine Bilanzierung unmöglich macht, solange nicht bekannt ist, ob bei der Verwitterung auch Sulfat ausgewaschen werden kann, das im CaCO₃ als Verunreinigung vorhanden sein kann (Williams, Williams und Scott, 1960).

6.2.2.3.4. Vergleich der Schwefelvorräte im Boden unter Buche und Fichte

Bei den sauren Braunerden aus Verwitterungsmaterial des Mittleren Buntsandstein wurde noch einmal das Problem des Vergleichs der S-Vorräte unter Fichte und Buche aufgegriffen (Tab. 14). Auch hier liegen die wesentlichen Unterschiede zwischen den Buchen- und Fichtenbeständen in den Sulfatmengen, während die Vorräte an Nicht-Sulfat-Schwefel sich nicht so stark unterscheiden. Somit kann das Ergebnis dieses Vergleichs im Solling auf einem zweiten Standort bestätigt werden.

Tabelle 14: Vorräte an SO_4 und Nicht-Sulfat-Schwefel in einer sauren Braunerde aus Verwitterungsmaterial des Mittleren Buntsandstein in einem Buchen- und einem benachbarten Fichtenbestand (Forstamt Radolfshausen)

Tiefe	Buche		Fichte	
	Nicht- SO_4 -S	SO_4	Nicht- SO_4 -S	SO_4
	kg S/ha		kg S/ha	
0-10	111	23	158	41
10-35	138	52	162	237
	249	75	320	278

(Mittelwerte aus zwei Profilen pro Bestand)

6.3. Reglerfunktion des Bodens

In diesem Abschnitt werden die Phänomene der Sulfatfestlegung im Boden beschrieben, und es werden Vorstellungen über Mechanismen entwickelt, nach denen der Prozeß der Sulfatfestlegung abläuft. Zur begrifflichen Klärung sei angemerkt, daß im folgenden der Begriff Sorption allgemein für die Bindung des Sulfats an die feste Phase des Bodens benutzt wird, während unter Adsorption der Bindungsmechanismus als solcher verstanden wird.

6.3.1. Konzentrationsabhängigkeit der Sulfatfestlegung

6.3.1.1. Adsorptionsisothermen

Für die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Sulfatfestlegung wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen, die in Abb. 3 und 4 dargestellt sind. Auf der Abszisse ist die Sulfatkonzentration eingetragen und auf der Ordinate die Änderung der Menge des sorbierten Sulfats an der Festphase, berechnet aus der Differenz der Sulfatkonzentration vor und nach Einstellung des Gleichgewichts. Bei den Proben aus der Tiefe 0 - 10 cm findet keine Sorption statt. Die Isotherme für die Probe Buche 0 - 10 cm verläuft nahezu parallel zur Abszisse; hier stellt also die Lösungsphase nie eine Gleichgewichtslösung im Sinne des Massenwirkungsgesetzes dar. Die Kurve der Probe Fichte 0 - 10 cm zeigt einen leichten Anstieg, überschreitet aber nie die Konzentration, ab der der Boden Sulfat aus der Lösung sorbiert. Bei den Proben aus 10 - 20 cm

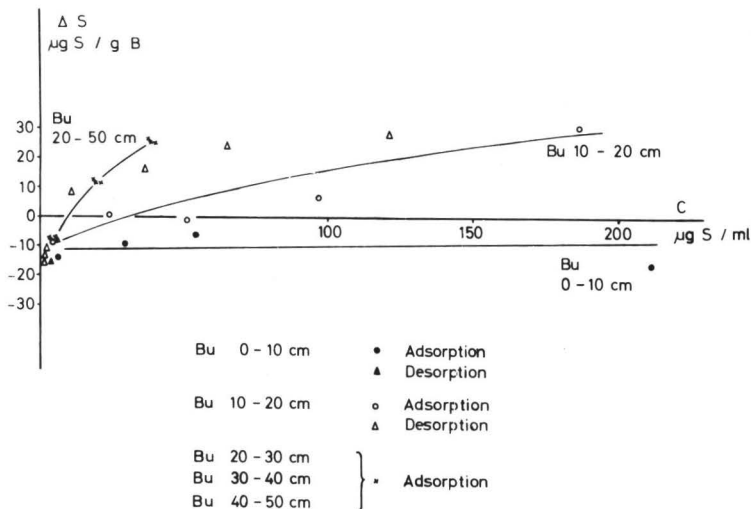


Abb. 3: Adsorptions- und Desorptionsisothermen der Proben unter Buche (Bei der Adsorption ist der Standardfehler der Differenz der Mittelwerte ($\sqrt{s_{\bar{x}_1}^2 + s_{\bar{x}_2}^2}$) $< 1 \mu\text{g S/g B}$, in drei Fällen $< 5 \mu\text{g S/g B}$.)

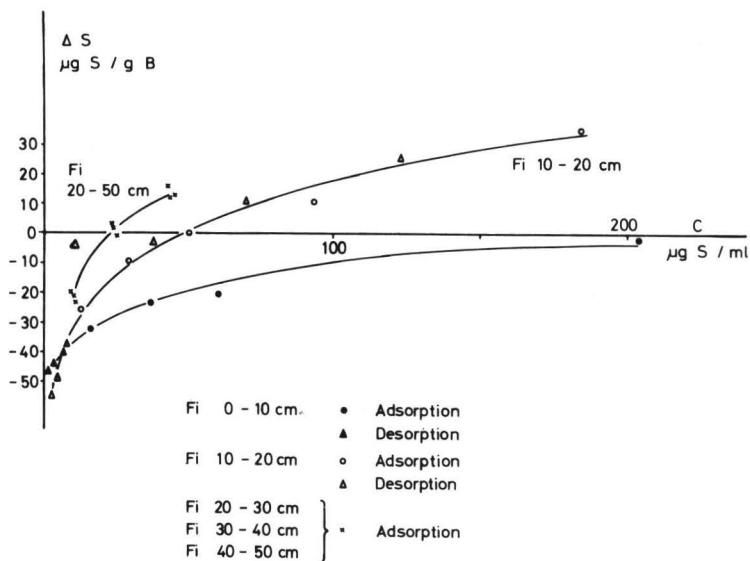


Abb. 4: Adsorptions- und Desorptionsisothermen der Proben unter Fichte (Bei der Adsorption ist der Standardfehler der Differenz der Mittelwerte $< 1 \mu\text{g S/g B}$, in zwei Fällen $< 3 \mu\text{g S/g B}$.)

Tiefe ist mit zunehmender Sulfatkonzentration in der Lösung eine deutliche Sorption zu verzeichnen. Diese Proben liegen in einem Übergangsbereich zwischen denen aus 0 - 10 cm und denen aus 20 - 50 cm Tiefe. Letztere sind in der Lage, noch mehr Sulfat zu sorbieren. Der Verlauf der Isothermen dieser Proben, die 10 cm-weise entnommen sind, ist nahezu gleich. In Abb. 3 und 4 sind die Meßpunkte jeweils für die Proben aus 20 - 30 cm, 30 - 40 cm und 40 - 50 cm auf den einzelnen Konzentrationsstufen angegeben. Die Daten in den Abbildungen 3 und 4 stammen aus Versuchsreihen, bei denen das Sulfat titrimetrisch bestimmt wurde, während der Abb. 5 die photometrische Sulfatbestimmung zugrunde liegt. In Abb. 5 verlaufen die Isothermen der Proben 40 - 50 cm etwas flacher als in Abb. 3 und 4. Bei den Werten auf der Ordinate handelt es sich um Differenzen zwischen der Sulfatkonzentration in der Angebots-

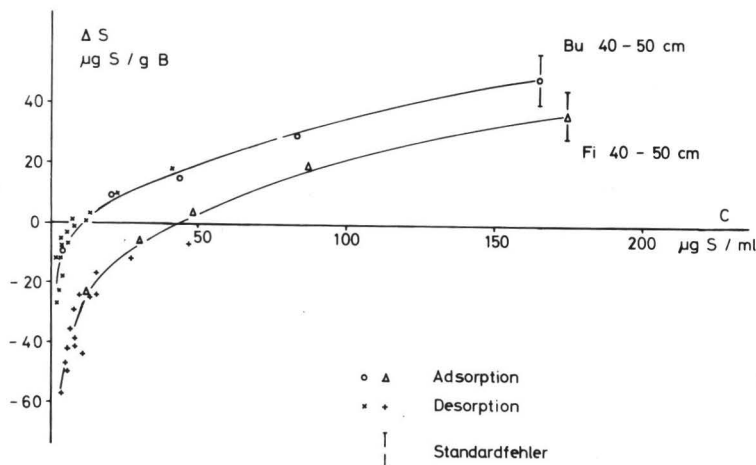


Abb. 5: Adsorptions- und Desorptionsisothermen der Proben aus 40 - 50 cm Tiefe unter Buche und Fichte.
(Bei der Adsorption beträgt der Standardfehler der Differenz der Mittelwerte $< 3 \mu\text{g S/g B}$, wenn es nicht anders in der Abbildung angegeben ist.)

und Gleichgewichtslösung. Diese Differenzen sind relativ gering im Vergleich zu den gemessenen Sulfatkonzentrationen, so daß die Isothermen leicht einen etwas unterschiedlichen Verlauf bei zwei verschiedenen Meßmethoden nehmen.

In Abb. 3 und 4, bei denen das Sulfat titrimetrisch bestimmt wurde, stimmen in der Tiefe 20 - 50 cm die Sulfatkonzentrationen, bei denen $\Delta S = 0 \mu\text{g S/g Boden}$ ist, wo also der Boden weder Sulfat aus der Lösung aufnimmt noch an diese abgibt, etwa überein mit den Konzentrationen der Gleichgewichtsbodenlösungen oder den Lösungen, die in Plattenlysimetern auf den Flächen B 1 und F 1 gewonnen wurden. Zum Vergleich sind in Abb. 6 die Sulfatkonzentrationen von Gleichgewichtsbodenlösungen aufgeführt, die zu neun verschiedenen Terminen gewonnen wurden (mündliche Mitteilung von Mayer, R.). Bei den

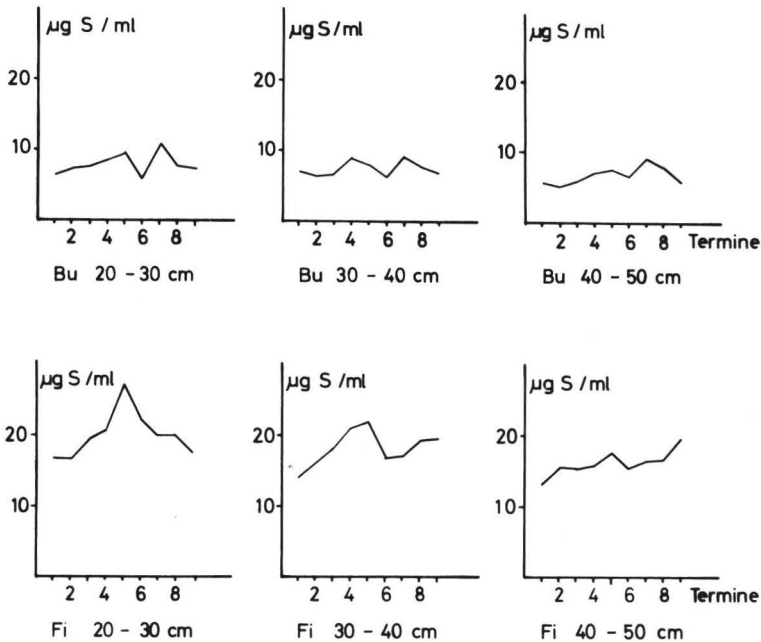


Abb. 6: Sulfatkonzentrationen in der Gleichgewichtsbodenlösung von 9 Probenahmeterminen (mündliche Mitteilung von Mayer, R.)

Isothermen in Abb. 5, bei denen das Sulfat photometrisch gemessen wurde, liegen die entsprechenden Sulfatkonzentrationen höher. Auf die Schwierigkeiten bei der Anwendung zweier Analysenmethoden bei der Aufnahme von Adsorptionsisothermen wurde bereits oben eingegangen.

Bei den Proben aus 20 - 50 cm Tiefe, wo hauptsächlich die Sorption des Sulfats stattfindet, ist innerhalb der Isothermen mit zunehmender Sulfatkonzentration eine pH-Erhöhung zu beobachten (Tab. 15). Während in der Tiefe 20 - 50 cm dieses Verhalten deutlich ausgeprägt ist, bleiben in der Tiefe 0 - 20 cm, wo kein oder nur wenig Sulfat sorbiert wird, die pH-Werte teilweise konstant. Chao et al. (1965) machten an Böden aus

Tabelle 15: pH-Werte in den Gleichgewichtslösungen der Adsorptionsisothermen

S-Angebot	F i c h t e			B u c h e		
	0-10 cm	10-20 cm	20-50 ^{&} cm	0-10 cm	10-20 cm	20-50 ^{&} cm
$\mu\text{g S/ml}$						
0	3,47	4,03	4,19	3,44	4,01	4,12
25	3,49	4,07	4,35	3,45	4,06	4,23
50	3,59	4,05	4,43	3,44	4,12	4,30
100	-	4,05	-	-	4,19	-
200	3,57	4,01	-	3,41	4,20	-
400	3,55	-	-	3,42	-	-

[&] Mittelwerte der Proben 20 - 30 cm, 30 - 40 cm, 40 - 50 cm (VK = 1 %). Die pH-Werte in den Angebotslösungen der Proben 10 - 50 cm betrugen 3,9, in der Probe Buche 0 - 10 cm 3,55 und in der Probe Fichte 0 - 10 cm 3,33.

Oregon eine ähnliche Beobachtung. Sie schüttelten Boden mit einer K_2SO_4 - und einer KCl-Lösung (0,05 - 0,4 N) und stellten fest, daß bei den Böden, die Sulfat sorbierten, im Gleichgewicht die pH-Werte in der K_2SO_4 -Lösung bis zu 0,5 Einheiten über den pH-Werten der entsprechenden KCl-Lösung lagen. Bei den Böden, die kein Sulfat sorbierten, traten keine pH-Differenzen auf.

In Tabelle 16 ist das Verhalten des Aluminiums exemplarisch an den Proben Buche 0 - 10 und 40 - 50 cm dargestellt. Im Oberboden, wo kein oder nur wenig Sulfat sorbiert wird, steigt die Aluminiumkonzentration innerhalb der Isothermen an. Dagegen nimmt die Aluminiumkonzentration bei den Proben aus 20 - 50 cm Tiefe in dem untersuchten Sulfatkonzentrationsbereich im Verlauf der Isothermen ab. Hier sind die Werte von pH - 1/3 pAl konstant.

Tabelle 16: Aluminiumkonzentrationen in den Gleichgewichtslösungen der Adsorptionsisothermen in den Proben Buche 0 - 10 und 40 - 50 cm

S-Angebotskonzentration	B u c h e 0 - 10 cm		B u c h e 40-50 cm	
	Al	pH- $\frac{1}{3}$ pAl	Al	pH- $\frac{1}{3}$ pAl
	$\mu\text{g S/ml}$	mmol/l	mmol/l	
0	0,253	2,18	0,119	2,69
25	0,275	2,15	0,058	2,69
50	0,299	2,22	0,046	2,70
200	0,419	2,12	-	-
400	0,611	2,10	-	-

Bei der Probe 0 - 10 cm betrug die Aluminiumkonzentration in der Angebotslösung 0,154 mmol/l und bei der Probe 40 - 50 cm 0,102 mmol/l.

Die Freundlich-Gleichung wird häufig benutzt, um in Simulationsmodellen vom Lösungstransport im Boden die Adsorption zu beschreiben. Die Gleichung hat die Form:

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^N$$

$\frac{x}{m}$ = adsorbierte Menge ($\mu\text{g S/g Boden}$)

c = Gleichgewichtskonzentration ($\mu\text{g S/ml}$)

k, N = empirische Konstanten, die das System charakterisieren

Die experimentellen Daten lassen sich durch diese Gleichung beschreiben, wenn die Punkte im Koordinatensystem $\log x/m$ gegen $\log c$ auf einer Geraden liegen. Wie aus Abb. 7 zu entnehmen ist, erfüllen die Isothermen der Proben Buche 40 - 50 cm und Fichte 40 - 50 cm diese Bedingung. In der Form der obigen Gleichung formuliert, ergibt sich:

Bu 40 - 50 cm: $\frac{x}{m} = 93,11 \cdot c^{0,1081}$ ($\mu\text{g S/g B}$)

Fi 40 - 50 cm: $\frac{x}{m} = 190,46 \cdot c^{0,0781}$ ($\mu\text{g S/g B}$)

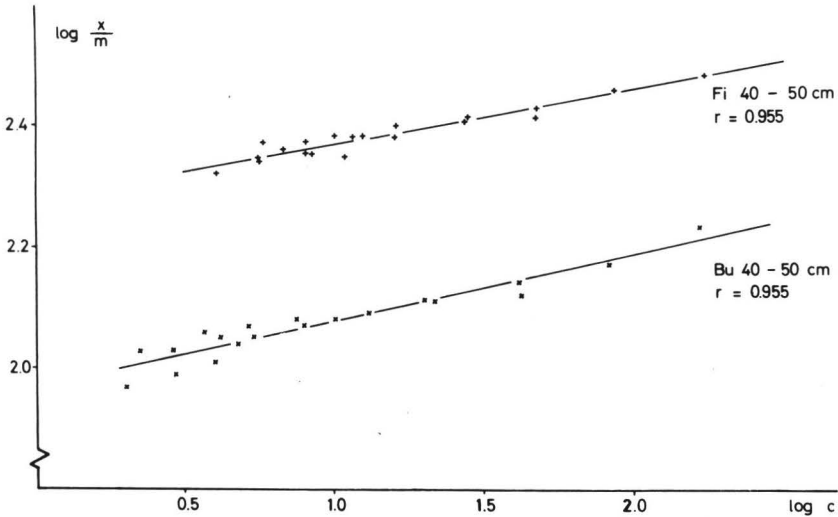


Abb. 7: Daten der Adsorptions- und Desorptionsisothermen aus Abb. 5, entsprechend der Freundlich-Gleichung aufgetragen; Konzentration c in $\mu\text{g S/ml}$ und sorbiertes Sulfat x/m in $\mu\text{g S/g B}$

Chao et al. (1962) zeigten bei ihren Versuchen an Latosolen aus Oregon, daß die SO_4 -Adsorption ebenfalls durch Gleichungen vom Typ der Freundlichgleichung beschrieben werden konnten.

Im Gegensatz zur Freundlich-Isotherme liegt der Langmuir-Isotherme ein bestimmtes Bild von den Austauschprozessen zugrunde. Ursprünglich wurde die Langmuir-Gleichung hergeleitet auf der Grundlage einer kinetischen Theorie, um die Adsorption von Gasen in einer monomolekularen Schicht auf festen Oberflächen zu beschreiben (Langmuir, 1918). Die Langmuir-Gleichung wurde auch häufig für die Beschreibung der Adsorption von Ionen aus der Lösung benutzt mit dem Eingeständnis, daß die theoretische Grundlage nicht so vollständig entwickelt ist.

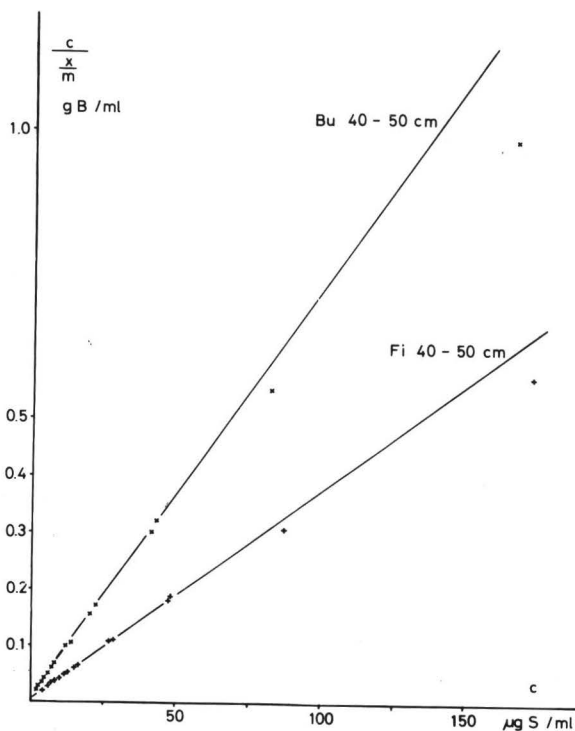


Abb. 8: Daten der Adsorptions- und Desorptionsisothermen aus Abb. 5, entsprechend der Langmuir-Gleichung aufgetragen

Die Gleichung lautet:

$$\frac{c}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{1}{b} \cdot c$$

$\frac{x}{m}$ = adsorbierte Menge ($\mu\text{g S/g Boden}$)

c = Gleichgewichtskonzentration ($\mu\text{g S/ml}$)

b = Adsorptionsmaximum ($\mu\text{g S/g Boden}$)

a = Konstante ($\text{ml}/\mu\text{g S}$)

Wenn im Koordinatensystem mit der Abszisse c und der Ordinate $c/\frac{x}{m}$ die experimentellen Daten auf einer Geraden liegen,

lassen sich die Isothermen mittels der Langmuir-Gleichung beschreiben. Die Isothermen der Proben aus 40 - 50 cm Tiefe unter Buche und Fichte folgen bis zu einer Konzentration von 40 - 50 $\mu\text{g S/ml}$ der Langmuirisotherme (Abb. 8). Daß die Isothermen für Sulfat in einem bestimmten, nach oben begrenzten Konzentrationsbereich durch Langmuir-Gleichungen beschrieben werden können, wird auch von anderen Autoren berichtet. Bei Latosolen aus Oregon (Chao et al., 1962) und bei vulkanischen Aschenböden auf Hawai (Hasan et al., 1970) folgten die Kurven bis zu einer Konzentration von 10 - 15 $\mu\text{gS/ml}$ den Isothermen vom Langmuir-Typ, während Kamprath et al. (1956) bei einem Boden aus North Carolina eine Langmuir-Beziehung bis zu einer Konzentration von 300 $\mu\text{g S/g}$ Boden fanden.

Die aus den Kurven in Abb. 8 abgeleiteten Gleichungen lauten:

$$\text{Bu 40 - 50 cm: } \frac{c}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{0,865 \cdot 138} + \frac{c}{138} \quad (\text{g B/ml})$$

$$\text{Fi 40 - 50 cm: } \frac{c}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{0,696 \cdot 269} + \frac{c}{269} \quad (\text{g B/ml})$$

Wie Veith und Sposito (1977) ausführen, lassen sich mit der Langmuir-Isotherme nicht nur Adsorptionsvorgänge beschreiben, sondern auch Ausfällungen und sekundäre Ausfällungen; es ist nicht möglich, mittels der Anwendung der Langmuir-Gleichung zwischen den verschiedenen Prozessen zu unterscheiden. Dementsprechend ist bei der Interpretation der Faktoren a und b zu verfahren. a ist ein Maß für die Bindungsstärke und kann als solche nur dann interpretiert werden, wenn in einem zweiten, unabhängigen Experiment gezeigt werden kann, daß es sich um Adsorptionsprozesse handelt. Ebenso gibt der Faktor b, der in der Probe Bu 40 - 50 cm 138 $\mu\text{g S/g}$ Boden und in der Probe Fi 40 - 50 cm 269 $\mu\text{g S/g}$ Boden beträgt, keine spezielle Information über ein Adsorptionsmaximum. Die mit NaHCO_3 -extrahierbaren Sulfatmengen dieser Proben betragen 119 bzw. 264 $\mu\text{g S/g}$ Boden.

6.3.1.2. Desorptionsisothermen

Im Anschluß an die Aufnahme der Adsorptionsisothermen wurde das Sulfat wieder desorbiert, indem die Proben dreimal nacheinander mit der GBL-ähnlichen, sulfatfreien Lösung geschüttelt wurden. Bei den Proben aus 0 - 20 cm Tiefe trat im Laufe der drei Extraktionen eine pH-Erhöhung von 0,1 bis 0,2 Einheiten auf; bei den Proben aus 40 - 50 cm Tiefe konnten keine pH-Änderungen festgestellt werden. Adsorptions- und Desorptionsisothermen nehmen den gleichen Verlauf; es gibt keine Hysterese, wobei die Probe Bu 10 - 20 cm eine Ausnahme darstellt (Abb. 3, 4, 5). Das Sulfat wird also reversibel gebunden und kann durch Verminderung der Sulfatkonzentration wieder rückgetauscht werden, selbst bei den Proben, die nach dem Adsorptionsversuch zunächst zwei Monate gelagert wurden (Abb. 5). Bei der Frage nach den Bindungsmechanismen des Sulfats beinhaltet die Reversibilität der Sulfatsorption einen Hinweis auf die Annahme, daß es sich um eine Adsorption handelt. Aylmore et al. (1967) beobachteten bei der Adsorption und Desorption von Sulfat an Kaolinit ebenfalls keine Hysterese, während die Sulfatbindung an Hämatit und Pseudoboehmit nicht reversibel war. Sanders und Tinker (1975) konnten in Versuchen an Cambisols, bei denen das Sulfat hauptsächlich an Magnetit und Hämatit gebunden wurde, zeigen, daß in Kurzzeitexperimenten die Sulfatbindung reversibel war, während die Reversibilität verloren ging, wenn bei der Adsorption die Gleichgewichtseinstellung mehrere Tage dauerte.

Zusätzlich zur Desorption, die im Anschluß an die Adsorption durchgeführt wurde, wurde an den Proben das Sulfat durch vier sukzessive Extraktionen mit der GBL-ähnlichen, sulfatfreien Lösung desorbiert. Weil bei einem Teil der Proben mit vier Extraktionen noch nicht alles GBL-extrahierbare Sulfat desorbiert war, wurden die Summenkurven vom Typ $Y = a(1 - e^{-bx})$ den experimentellen Punkten angepaßt. Die Anpassung erfolgte in der Weise, daß für die Gleichung $\ln(a - y) = m - bx$ durch Schätzung der Parameter a an $e^m \pm 0,3$ angenähert wurde. Die so erhaltenen Parameter a und b wurden in die exponentielle

Tabelle 17: Parameter der Gleichung $y = a (1 - e^{-bx})$ für die Proben Buche 10 - 20, 40 - 50 cm, Fichte 0 - 10, 10 - 20, 40 - 50 cm

	a	b	r
	$\mu\text{g S/g B}$		
Bu 10 - 20	13,23	1,04	0,999
Bu 40 - 50	36,97	0,327	0,999
Fi 0 - 10	47,22	1,038	0,996
Fi 10 - 20	60,64	0,535	0,998
Fi 40 - 50	67,02	0,449	0,995

Der Wert a, dem sich die Kurven asymptotisch nähern, stellt die geschätzten, maximal mit GBL desorbierbaren Mengen dar; r ist der Korrelationskoeffizient für die Korrelation zwischen experimentellen und berechneten Daten.

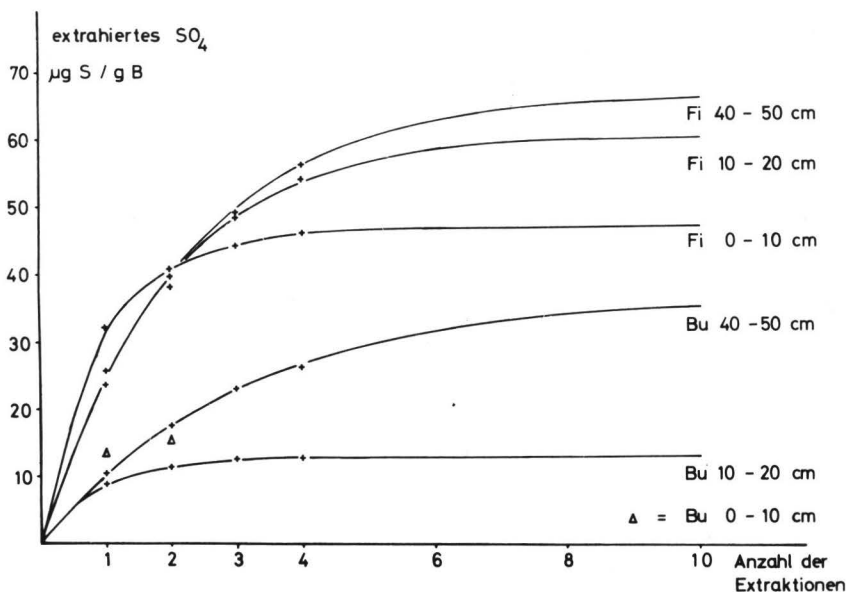


Abb. 9: GBL-extrahierbares Sulfat (Punkte sind Meßwerte, Linien sind geschätzte Kurven.)

Gleichung eingesetzt. Zwischen den experimentellen Daten und den mit der geschätzten Gleichung berechneten Daten wurde eine Korrelation berechnet (Tab. 17).

Die Proben aus dem Oberboden und dem Unterboden zeigen eine unterschiedliche Dynamik. Während in 0 - 10 cm Tiefe mit wenigen Extraktionen alles GBL-extrahierbare Sulfat desorbiert ist, sind in den Proben aus 40 - 50 cm Tiefe 6 - 8 Extraktionen notwendig, um 90 % dieser Sulfatfraktion zu erfassen. In 40 - 50 cm Tiefe ist das Sulfat also stärker gebunden. In Tabelle 18 ist das GBL-extrahierbare Sulfat dem NaHCO_3 extrahierbaren gegenübergestellt. Während es sich bei dem GBL-extrahierbaren Sulfat um eine leicht lösliche Fraktion handelt, ist die Sulfatfraktion, die aus der Differenz von NaHCO_3 - minus GBL-extrahierbarem Sulfat besteht, stärker an den Boden gebunden.

Tabelle 18: NaHCO_3 - und GBL-extrahierbares Sulfat

Probe		(a)	(b)	(a) - (b)
		mit NaHCO ₃ extrahiert	mit GBL extrahiert	
µg S/g Boden				
Bu	0 - 10	22,0	15,4	6,6
Bu	10 - 20	40,0	13,2	26,8
Bu	40 - 50	119,0	37,0	82,0
Fi	0 - 10	70,0	47,2	22,8
Fi	10 - 20	173,0	60,6	112,4
Fi	40 - 50	264,0	67,0	197,0

Ähnliche Ergebnisse wie bei den vier sukzessiven Extraktionen des Sulfats mit GBL wurden erzielt, indem der Boden bei unterschiedlichen Boden-Lösungsverhältnissen geschüttelt wurde (Tab. 19). Bezüglich der Dynamik der Sulfatdesorption zeigen die Proben aus dem Oberboden und Unterboden das gleiche Bild.

Tabelle 19: Mit H₂O-extrahierbares Sulfat bei unterschiedlichen Boden-Lösungsverhältnissen

V	SO ₄	VK	pH	SO ₄	VK	pH
ml H ₂ O	$\frac{\mu\text{g S}}{\text{g B}}$	%		$\frac{\mu\text{g S}}{\text{g B}}$	%	
$\frac{\text{g B}}{\text{g B}}$	$\frac{\text{g B}}{\text{g B}}$			$\frac{\text{g B}}{\text{g B}}$		
Fichte 0 - 10 cm			Fichte 40 - 50 cm			
100	37,2	28	4,33	148	5	4,44
20	37,1	13	4,05	74,4	8	4,16
10	35,7	10	3,99	52,6	2	4,11
4	39,4	13	4,07	36,1	7	4,09
2	25,3	15	3,63	25,3	1	4,04
1	25,8	5	3,52	15,6	9	4,06
0.67	19,9	11	3,48	12,0	8	3,99
Buche 0 - 10 cm			Buche 40 - 50 cm			
100	n.b.	-	4,52	65,8	15	4,59
20	9,8	50,5	4,19	35,4	5	4,33
10	11,5	14,5	4,16	26,0	7	4,22
4	10,7	4,5	4,07	18,7	7	4,21
2	10,0	13,0	4,11	10,9	10	4,16
1	7,9	13,2	4,65	6,9	12	4,18
0.67	8,0	5,8	3,79	4,4	2	3,97

Bei den Proben aus 0 - 10 cm Tiefe wird schon bei einem verhältnismäßig engen Verhältnis von Wasser zu Boden alles H₂O-extrahierbare Sulfat desorbiert, während bei den Proben aus 40 - 50 cm Tiefe die desorbierten Mengen Sulfat mit steigendem Wasserzusatz zum Boden ansteigen. Während bei einem Verhältnis von Wasser zu Boden von 20 die desorbierten Sulfatmengen übereinstimmen mit dem GBL-extrahierbaren Sulfat, liegen die wasserlöslichen Sulfatmengen bei einem Verhältnis von Wasser zu Boden von 100 bei den Proben aus dem Unterboden weit darüber. Dieser Unterschied kann damit erklärt werden, daß der pH-Wert des Wassers höher liegt als der des Bodens und daß deshalb ähnlich wie bei der Extraktion mit NaHCO₃

OH-Ionen an dem Austausch vom Sulfat beteiligt sind. Dies kommt in den pH-Werten der entsprechenden Proben zum Ausdruck.

Kaswneh und Adams (1967) führten ebenfalls einen Desorptionsversuch mit unterschiedlichen Bodenlösungsverhältnissen durch und wandten auf ihre Ergebnisse die Langmuir-Gleichung in der folgenden abgeleiteten Form an:

$$\frac{V}{S} = \frac{a}{S_t} + \frac{V}{S_t}$$

Dabei stellt V das Lösungsvolumen (ml), S die Sulfatmenge ($\mu\text{g S/g Boden}$) in der Lösung des Volumens V und S_t die gesamte der Langmuir-Gleichung folgende Menge Sulfat dar ($\mu\text{g S/g Boden}$), a ist eine Konstante. Aus ihren Daten, die der Langmuir-Isotherme folgen, schließen Kasawneh und Adams, daß mit steigendem Wasserzusatz zum Boden Neutralsalze von der Bodenoberfläche desorbiert werden. Es ist nicht möglich, auf die vorliegenden Ergebnisse des Desorptionsversuchs die Langmuir-Gleichung in der obigen Form anzuwenden und so zu überprüfen, ob in den untersuchten Proben ebenfalls eine Salzadsorption vorliegt, weil in die Ableitung der Langmuir-Gleichung, wie sie oben aufgeführt ist, die Annahme eingeht, daß die Gleichgewichtskonzentration weit unter der Konzentration liegt, bei der der Austauscher zur Hälfte gesättigt ist. Diese Bedingung ist bei den vorliegenden Böden nicht erfüllt. Die Isothermen zeigen, daß die Böden mit Sulfat fast gesättigt sind, wenn man eine konzentrationsabhängige Adsorption unterstellt.-Bei der Untersuchung der Sulfatsorption an Latosolen beobachteten Chao et al. (1962b) eine Salzadsorption.

6.3.2. Das Verhalten des Sulfats in Abhängigkeit vom pH-Wert

Wie noch bei der Darstellung der Flüssebilanz zu zeigen ist, beträgt die jährliche Sulfatakkumulation unter Fichte 29 kg S/ha. Wenn diese Akkumulation in der Tiefe 20 - 50 cm stattfindet, werden jährlich etwa 7 $\mu\text{g S/g Boden}$ gespeichert. Würde diese Sulfatspeicherung, wie in den Adsorptionsisothermen dargestellt, nur in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration in der Lösung erfolgen, wäre der Boden innerhalb

weniger Jahre gesättigt. Die Sulfatbindung im Boden kann also nicht nur als konzentrationsabhängiger Prozeß verstanden werden. Nach Gebhardt und Coleman (1974) ist die Sulfatsorption weniger von der Sulfatkonzentration als vielmehr vom pH-Wert abhängig.

6.3.2.1. Das Verhalten des Sulfats in Böden mit unterschiedlichem pH-Wert

In einem ersten Ansatz wurde das Verhalten des Sulfats in Bodenproben aus Löss untersucht, die unterschiedliche pH-Werte hatten. Mit dieser Verfahrensweise sollten Eingriffe in den natürlichen chemischen Zustand des Bodens, wie sie bei pH-Wert-änderungen durch Zugabe von Säuren oder Basen geschehen, vermieden werden.

Alle Isothermen verlaufen parallel zur Abszisse; es findet also keine Sorption statt (Abb. 10). Bei der Probe 5363 erhöht

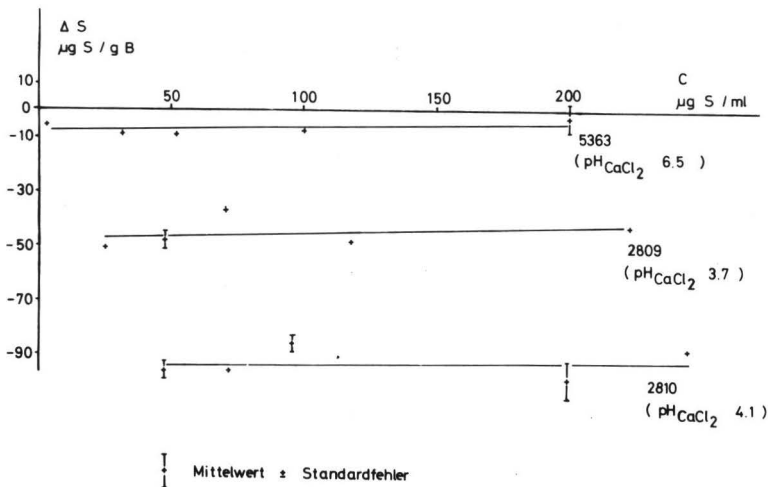


Abb. 10: Adsorptionsisothermen von Böden mit unterschiedlichen pH-Werten (Wenn es in der Abb. nicht anders eingetragen ist, ist der Standardfehler der Differenz $< 2,5 \mu\text{g S/g B.}$)

sich der pH-Wert im Verlauf der Isotherme von 7,34 auf 7,50, während bei den beiden anderen Proben die pH-Werte konstant bleiben. Daß in der Probe 5363 bei dem hohen pH-Wert kein Sulfat sorbiert wird, war zu erwarten. Nach Harward und Reisenauer (1966) wird bei pH-Werten zwischen 6 und 7 Sulfat in nicht nennenswertem Maß sorbiert. Die pH-Werte in den Gleichgewichtslösungen der Proben 2810 und 2809 liegen bei 4,5 und 4,15. Letzterer liegt in dem Bereich, der auch bei der Aufnahme der Isothermen der Proben aus dem Solling gemessen wurde. Trotz der gleichen pH-Werte verhalten sich die Böden bei der Sulfatsorption sehr verschieden. Zur Verdeutlichung der Unterschiede zwischen den Böden aus dem Solling und den Proben 2809 und 2810 sind in Tabelle 20 einige Daten

Tabelle 20: Gehalte an GBL- (1 Extraktion) und NaHCO_3 -extrahierbarem Sulfat, Äquivalentbrüche (x^S) von austauschbarem Kalzium und Aluminium und pH-Werte

Probe	Sulfat		a-b	$\frac{b}{a} \cdot 100$	x_{Ca}^S	x_{Al}^S	$\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$
	(a) NaHCO_3 extr.	(b) GBL- extr.					
	$\mu\text{g S/g Boden}$			%			
2809	110	50,8	59,2	46	0,25	0,56	3,75
2810	107	95,8	11,2	89	0,42	0,26	4,10
Bu 40-50cm	119	9,6	109,4	8	0,08	0,81	4,18
Fi 40-50cm	264	23,6	240,4	9	0,07	0,85	4,10

zusammengefaßt. Das GBL-extrahierbare Sulfat wurde bei einem Boden-Lösungsverhältnis von 1 : 2 in einem Extraktionsgang bestimmt; es stellt also nicht das gesamte GBL-extrahierbare Sulfat dar. Die Differenz NaHCO_3 - minus GBL-extrahierbares Sulfat, die wegen der einmaligen Extraktion mit der GBL nicht mit den entsprechenden Werten in Tabelle 18 übereinstimmt, ist bei den Proben aus dem Solling wesentlich größer als bei den Proben 2809 und 2810. Wie bereits unter Punkt 6.3.1.2. ausgeführt, handelt es sich bei dieser Fraktion, die in

Tabelle 20 nicht exakt quantifiziert ist (vergl. Tabelle 18), um Sulfat, das stärker an die Festphase des Bodens gebunden ist als das GBL-extrahierbare Sulfat.

Die Angabe des pH-Wertes reicht offensichtlich nicht aus, um die Sulfatsorption in Abhängigkeit vom Versauerungsgrad des Bodens zu charakterisieren. Der pH-Wert des Bodens wird im Bereich von pH 3 - 5 durch das Aluminiumpuffersystem kontrolliert. Der chemische Bodenzustand ist durch die Einlagerung von polymeren Aluminium-Hydroxy-Aquo-Komplexen (PAHAK's) in den Zwischenschichtraum der Tonminerale und durch die Anlagerung dieser Komplexe an die Tonmineraloberfläche gekennzeichnet. Mit zunehmender Versauerung des Bodens nimmt der äquivalente Anteil der Aluminiumionen (X_{Al}^S) am Kationenaustauscher zu und der Anteil der Kalziumionen (X_{Ca}^S) ab. Wird dies als Maßstab für die Versauerung des Bodens und für die Belegung der Tonminerale mit PAHAK's genommen, so kann aus dem Versuch gefolgert werden, daß mit zunehmender Versauerung des Bodens, die durch das Vorhandensein von PAHAK's an der Tonmineraloberfläche charakterisiert ist, das Sulfatbindungsvermögen zunimmt.

6.3.2.2. Das Verhalten des Sulfats bei kurzfristigen pH-Änderungen im Schüttelversuch

Während in dem vorhergehenden Versuch der chemische Bodenzustand als vorgegeben betrachtet wurde, wurden in dem folgenden Experiment kurzfristige pH-Schwankungen simuliert, die auch unter natürlichen Bedingungen vorkommen.

Tabelle 21 enthält die Differenzen der Konzentrationen in der Angebots- und Gleichgewichtslösung von H^+ bzw. OH^- , von der Summe der Kationen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} und Al^{3+} sowie von SO_4^{2-} . Zunächst läßt sich feststellen, daß mit sinkendem pH-Wert die Sulfatsorption zunimmt. Welchen Einfluß der pH-Wert auf die Sulfatsorption hat, zeigt ein Vergleich mit den Proben, die in Tabelle 21 mit * gekennzeichnet sind. Diese Proben wurden ohne Zusätze von HCl bzw. NaOH mit einer

Tabelle 21: Differenzen der Konzentrationen in der Angebots- und Gleichgewichtslösung von H^+ , OH^- , von der Summe Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} und von SO_4^{2-} und Vergleich der Sorption von H^+ bzw. OH^- und von SO_4^{2-}

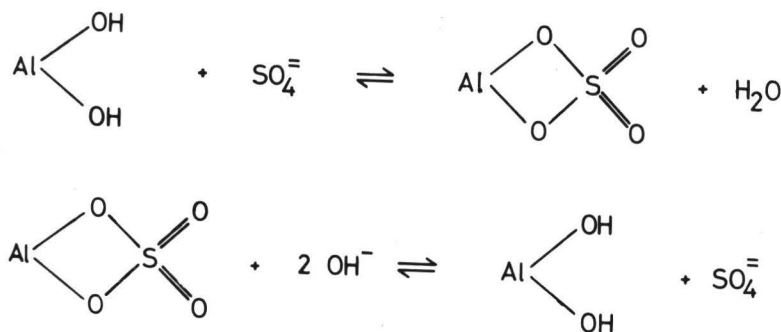
Probe	pH	ΔH (ΔOH)	$\Delta \Sigma$ (Na,K,Ca, Mg,Mn,Al)	$\Delta H + \Delta \Sigma$ ($\Delta OH - \Delta \Sigma$)	ΔSO_4^{2-}
$\mu val / g \text{ Boden}$					
Bu 40-50cm	3,76	+19,6	-14,5	5,1	+5,6
	3,87	+14,7	- 9,7	5,0	+5,6
	4,02	+ 9,8	- 5,7	4,1	+5,6
	4,23	+ 4,9	- 1,7	3,2	+3,8
	& 4,56	n.b.	+ 1,8	n.b.	+1,8
	4,95	(+5,0)	+ 4,4	(0,6)	-0,3
	5,26	(+10,0)	+ 8,2	(-0,8)	-2,1
	5,56	(+15,0)	+11,2	(3,8)	-3,1
Fi 40-50cm	3,81	+19,7	-15,2	4,5	+4,9
	3,89	+14,7	-10,5	4,2	+4,8
	4,00	+ 9,8	- 6,0	3,8	+4,4
	4,16	+ 4,9	- 1,8	3,1	+3,6
	& 4,40	n.b.	- 0,7	n.b.	+2,8
	4,67	(+ 5,0)	+ 4,0	(1,0)	+0,8
	4,94	(+10,0)	+ 6,6	(3,4)	-2,3
	5,19	(+15,0)	+ 9,5	(5,5)	-3,8

Anm.: In den Spalten ΔH , (ΔOH), $\Delta \Sigma$ und ΔS bedeutet + Sorption und - Desorption.

& Diese Proben wurden mit einer Lösung geschüttelt, die Na_2SO_4 (100 μg S/ml) und die Kationen K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} und Al^{3+} (als Anionen Cl^- und NO_3^-) in GBL-ähnlicher Konzentration enthielt.

Sulfat-Lösung (NaSO_4 , 100 ug S/ml) geschüttelt, wobei in der Angebotslösung zusätzlich NaNO_3 , KNO_3 , CaCl_2 , MgCl_2 und AlCl_3 in den Konzentrationen, wie die Kationen in der GBL vorkommen, vorhanden waren. Der pH-Wert dieser Lösung war nicht auf den pH-Wert des Bodens eingestellt; dennoch kann wegen des großen Pufferungsvermögens des Bodens die Sulfatsorption in diesen Proben als konzentrationsabhängiger Prozeß angesehen werden im Gegensatz zu den anderen Proben, wo der Einfluß der pH-Änderung überwiegt.

In Tabelle 21 ist eine Bilanz der Sorption bzw. Desorption von H^+ , OH^- und SO_4^{2-} enthalten. Die H-Ionen bzw. OH-Ionen, die vom Boden sorbiert wurden, wurden rechnerisch aufgeteilt in solche, die zum Aus- bzw. Eintausch der Kationen benötigt wurden und in einen Rest, der aus der Differenz von ΔH (ΔOH) und $\Delta \Sigma$ Kationen besteht. Diese restlichen H- bzw. OH-Ionen, sind ungefähr äquivalent dem sorbierten Sulfat. Die Reaktionen lassen sich also, wie folgt, beschreiben:

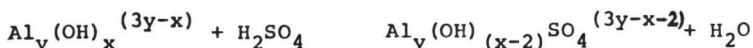


Im Gegensatz dazu fanden Gebhardt und Coleman (1974) bei Untersuchungen an einem Dystrandepit, daß HSO_4^- das adsorbierte Anion ist.

Bei pH-Werten < 4 ist die sorbierte Menge Sulfat relativ konstant. Ob bei diesem pH-Wert ein Adsorptionsmaximum erreicht

ist, geht aus den vorliegenden Daten nicht hervor, es ist aber durchaus möglich, daß mit weiter sinkendem pH-Wert die Sorption nicht mehr zunimmt, denn Chao et al. (1964) stellten bei Sulfatadsorptionsversuchen an mit Aluminiumhydroxyd belegten Böden fest, daß diese bei pH 4 ein Adsorptionsmaximum haben; sie führten die Abnahme der Sulfatsorption bei pH-Werten unter 4 auf die Instabilität der Aluminiumhydroxyde bei diesen niedrigen pH-Werten zurück.

Andererseits ist es denkbar, daß bei einer kurzfristigen pH-Absenkung an der Tonmineraloberfläche in leicht dissoziierbarem Zustand vorhandene Aluminiumhydroxyde $(Al(OH)_3^0$ und polymere Spezies vom Typ $(Al(OH)_{2,5}^{0,5+})_x$ in die Lösungsphase übergehen, bis der Vorrat an kurzfristig dissoziierbaren Aluminiumhydroxyden an der Oberfläche der festen Phase erschöpft ist. In der Lösungsphase können die Al-Hydroxyde mit dem Sulfat nach dem folgenden Schema reagieren und ausfallen:



Somit kann die These aufgestellt werden, daß ab einer minimalen pH-Absenkung die gebundene Menge Sulfat relativ konstant ist; hier wäre also der Vorrat an leicht dissoziierbaren Aluminiumhydroxyden erschöpft. Für sich bildende Ausfällungsprodukte bestimmter Aluminiumsulfate gibt es aufgrund der Löslichkeitsprodukte allerdings keinen Hinweis (siehe Punkt 6.3.4.).

6.3.2.3. Das Verhalten des Sulfats bei kurzfristigen pH-Schwankungen im Perkulationsversuch

In dem folgenden Perkulationsversuch wird das Verhalten des Sulfats bei kurzfristigen pH-Schwankungen in Bodensäulen untersucht, die sich in natürlicher Lagerung befinden. Diese Versuchsbedingungen entsprechen mehr den natürlichen Bedingungen, als es bei einem Schüttelversuch der Fall ist. In dem Perkulationsversuch wird die pH-Änderung durch die Zugabe von

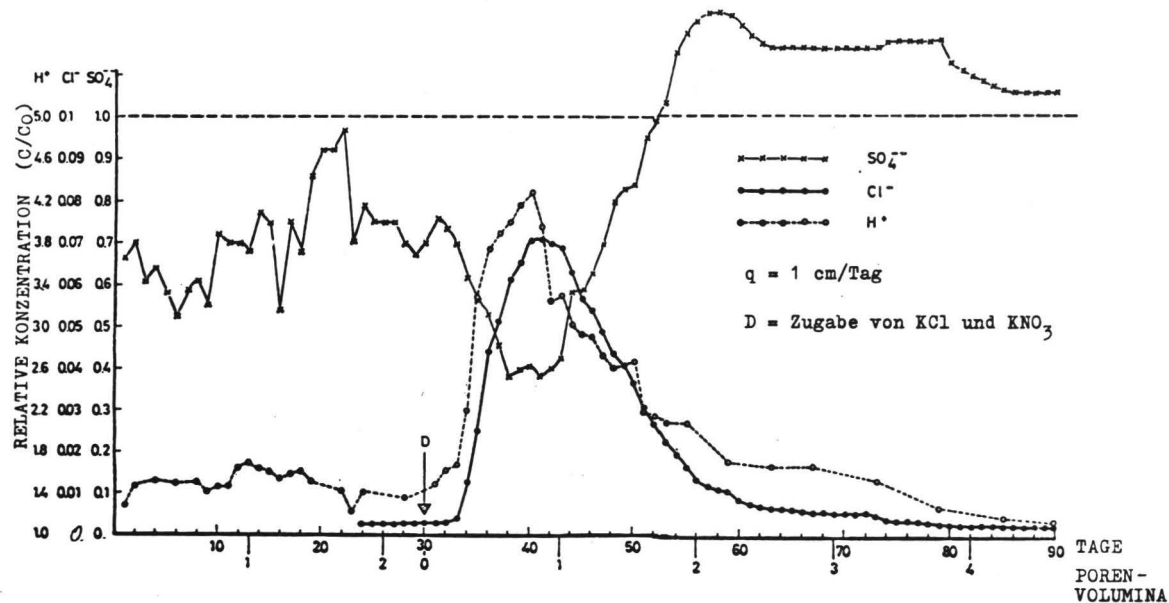


Abb. 11: Relative Konzentrationen von H^+ , Cl^- und SO_4^{2-} im Auslauf.

relative Konzentration = 1,0 : SO_4^{2-} = $4,2 \mu g \text{ S/ml}$
 Cl^- = $797,0 \mu g \text{ Cl/ml}$
 H^+ = $0,04 \mu g \text{ H/ml}$

Neutralsalz verursacht. Die Ergebnisse dieses Versuchs wurden bereits in der vorliegenden Form von Khanna, Meiwes und Beese (1976) veröffentlicht.

Von einer Säule sind die Ergebnisse des ersten Perkolationszyklus mit der Flußrate von 1 cm/Tag in Abb. 11 dargestellt. Die relativen Konzentrationen sind als Funktion von der Zeit aufgetragen. Unter relativer Konzentration ist das Verhältnis aus Konzentration im Abfluß und der Konzentration derselben Ionen in der Angebotslösung zu verstehen. Weil die Angebotslösung kein Chlorid enthielt, wurde die relative Chlorid-Konzentration beim Salzininput mit dem Wert 1 gleichgesetzt.

Die relative Konzentration von ca. 0,7 für Sulfat und 1,4 für H-Ionen während der Phase der Gleichgewichtseinstellung zeigt an, daß Sulfat kontinuierlich aus der Lösung sorbiert wird, und daß H-Ionen in die Lösung abgegeben werden. Nach der Zugabe von KCl und KNO_3 erhöht sich die H-Ionenkonzentration im Perkolat; die Durchbruchskurve der H-Ionen steigt steil an und folgt in ihrem Trend der Kurve des Chlorid. Weder Chlorid noch Nitrat sind in der Lage, das Sulfat auszutauschen. Im Gegenteil, das Sulfat wird weiter aus der Lösung sorbiert, wobei das Sorptionsmaximum mit der maximalen H-Ionenkonzentration zusammen fällt. Nach dem 52. Tag des Experiments erreicht die relative Sulfat-Konzentration Werte über 1, was eine Desorption von Sulfat bedeutet. In der Zeit vom 52. bis zum 90. Tag des Experiments werden 6 kg S/ha desorbiert, während in der Zeit zwischen dem Salzininput und dem 52. Tag des Versuchs 13 kg S/ha sorbiert wurden; insgesamt beträgt die Sulfatspeicherung in der ersten Phase des Versuchs mit der Fließgeschwindigkeit von 1 cm/Tag 7 kg S/ha (Tab. 22).

Tabelle 22: Input-Output-Bilanz für S und H

Flußrate	Input		Output		Input - Output	
mm/Tag			kg / ha			
	S	H	S	H	S	H
10	76	0,34	69	0,60	+ 7	-0,26
3	50	0,15	36	0,30	+14	-0,15
Summe	126	0,49	105	0,90	+21	-0,41

Im zweiten Teil des Experiments mit der Fließgeschwindigkeit 0,3 cm/Tag verlaufen die Durchbruchkurven ähnlich wie bei der Fließgeschwindigkeit von 1 cm/Tag. Allerdings weist die Input-Output-Bilanz eine höhere Sulfatspeicherung und eine geringere Abgabe von H-Ionen auf. Es ist möglich, daß den H-Ionen ein längerer Zeitraum zur Verfügung stand, mit dem Boden zu reagieren und so eine höhere Sulfatsorption zu bewirken.

6.3.3. Untersuchung der Chloridsorption und Bestimmung des Isoelektrischen Punktes

In den bisher erläuterten Versuchen konnte gezeigt werden, daß Chlorid bei gleichzeitig hohen Sulfatkonzentrationen in der Lösung nicht sorbiert wurde; das kann dadurch erklärt werden, daß das Sulfat eine größere Affinität zur Oberfläche besitzt als das Chlorid, wenn man davon ausgeht, daß das Sulfat spezifisch adsorbiert wird. Aus Tabelle 23 geht hervor,

Tabelle 23: Sorption von Chlorid (ΔCl = sorbierte Menge Chlorid; n.s. = nicht signifikant unterschiedlich von Null auf dem 5 % Niveau)

Probe	Cl-Konz.	ΔCl	$\pm \sqrt{s^2_{x_1} + s^2_{x_2}}$
	$\mu\text{val/ml}$	$\mu\text{val/g Boden}$	
Bu 40-50cm	24,53	0,85 n.s.	0,07
Fi 40-50cm	24,53	0,85 n.s.	0,07
Angebotslösung	24,62		

daß die Böden aus einer 0,025 M Chloridlösung kein Chlorid sorbieren. Chlorid kann nur an positiv geladenen Stellen sorbiert werden; aufgrund der nicht vorhandenen Chloridsorption läßt sich jedoch nicht folgern, daß im Boden keine positiven Ladungen vorkommen, denn es ist auch möglich, daß die in Frage kommenden Sorptionsplätze mit Sulfat belegt sind, das sich nicht durch Chlorid verdrängen läßt.

Tabelle 24: pH-Werte vor und nach der Zugabe von NaCl zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes

Probe	pH vor NaCl-Zugabe	pH nach NaCl-Zugabe	Probe	pH vor NaCl-Zugabe	pH nach NaCl-Zugabe
Bu 40-50	3,75	3,66	2809	2,47	2,42
cm	4,52	4,11		2,80	2,85
	6,72	5,77		4,59	4,12
	7,62	6,90		8,19	6,86

Ein weiterer Ansatz, die Verteilung der Ladungen im Boden zu erfassen, besteht in der Bestimmung des isoelektrischen Punktes (Tab. 24). Der isoelektrische Punkt liegt dort, wo durch die Neutralsalzzugabe der pH-Wert nicht verändert wird; oberhalb des isoelektrischen Punktes führt die Neutralsalzzugabe zu einer pH-Erniedrigung, unterhalb des isoelektrischen Punktes zu einer pH-Erhöhung. Aus den vorliegenden Daten geht hervor, daß es in dem untersuchten pH-Bereich keinen isoelektrischen Punkt gibt. In den Böden kommen hauptsächlich Dreischichttonminerale vor, die eine negative Überschußladung haben. Bei pH-Werten im oberen Bereich des Aluminiumpuffersystems bewirkt die Neutralsalzzugabe einen Austausch von Al^{3+} , das durch Hydrolyse H-Ionen produziert und so eine pH-Absenkung bewirkt. Bei sehr niedrigen pH-Werten unterbeißt diese pH-Erniedrigung, weil in dem so sauren Milieu Al^{3+} nicht mehr hydrolysiert.

6.3.4. Möglichkeit der Ausfällung von Aluminiumsulfaten und die Bildung von Ionenpaaren des Sulfats in der Lösung

Die Möglichkeit der Ausfällung von bestimmten Aluminiumsulfaten wird anhand von Löslichkeitsdiagrammen geprüft. In Abb. 12 wurden bei der Berechnung der Ionenaktivitäten monomere und polymere Aluminiumhydroxyde und verschiedene Ionenpaare berücksichtigt. In der Abbildung befinden sich die Daten der

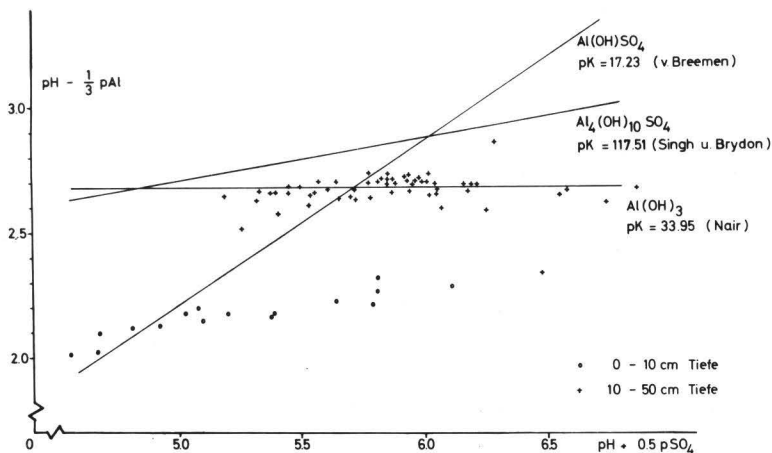


Abb. 12: $\text{pH} - \frac{1}{3} \text{pAl}$ und $\text{pH} + \frac{1}{2} \text{pSO}_4$ Werte von Gleichgewichtslösungen von Adsorptions- und Desorptionsversuchen im Vergleich zu den Löslichkeitskurven von Al(OH)SO_4 , $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ und Al(OH)_3 (Berechnung der Ionenaktivitäten unter Berücksichtigung von monomeren und polymeren Al-Hydroxyden und Ionenpaaren des Sulfats)

Adsorptions- und Desorptionsversuche mit den Proben aus 0 - 20 cm Tiefe, die Werte aus dem wiederholten Adsorptionsversuch zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Adsorptionsisothermen sowie die Daten aus dem pH-Abhängigkeitsversuch mit den Proben Bu und Fi 40 - 50 cm.

Die $\text{pAl} + 3 \text{pOH}$ - Werte der Proben aus 10 - 50 cm Tiefe liegen nahe dem Löslichkeitsprodukt von natürlich vorkommenden Gibbsit (Nair, 1978). Die von Nair (1978) untersuchten Gleichgewichtsbodenlösungen von humusarmen Bodenproben aus Profilen neben den Versuchsflächen B 1 und F 1 ergaben ebenfalls das Löslichkeitsprodukt von Gibbsit; es konnte jedoch nicht daraus gefolgert werden, daß in diesen Böden Gibbsit vorkommt, weil

unter den natürlichen Bedingungen in diesen Böden hinsichtlich der polymeren Aluminiumspezies kein Gleichgewicht erreicht wird.

Die Daten der Proben aus 0 - 10 cm Tiefe liegen abseits von den übrigen Werten; möglicherweise kommen hier organische Aluminiumkomplexe vor, die bei der Berechnung der Ionenaktivitäten nicht berücksichtigt wurden. Die experimentellen Daten von Nair (1978) ergaben eine enge Beziehung zwischen C-Gehalt und polymerem Aluminium. Das Aluminium wurde mit der 8-Hydroxy-Chinolin-Methode (Bache und Sharp, 1976) bestimmt, bei der zwischen Gesamt-Aluminium und schnell reagierendem (monomerem) Aluminium unterschieden wird und die Differenz von beiden das polymere Aluminium darstellt. In der Fraktion der polymeren Aluminiumspezies können neben den polymeren Aluminiumhydroxyden auch organische Aluminiumkomplexe auftreten, die mit dieser Methode nicht getrennt erfaßt werden können.

In Abb. 12 lassen sich die experimentellen Daten weder dem Löslichkeitsprodukt von Basaluminit noch von $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ zuordnen. Es wurden ebenfalls die Löslichkeitsprodukte von $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ und $\text{NaAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ berechnet; sie stimmten nicht mit den von Adams et al. (1977) angegebenen Werten für K- und Na-Alunit überein.

In Abb. 13 wurde bei der Berechnung der Löslichkeitsprodukte angenommen, daß in der Lösung Aluminium nur als Al^{3+} und $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ vorkommt. Der Vergleich von Abb. 12 und Abb. 13 soll verdeutlichen, daß die unterschiedlichen Berechnungen der Ionenaktivitäten zu verschiedenen Ergebnissen führen. In Abb. 12 liegen die Werte der Proben aus 10 - 50 cm Tiefe diffus verteilt, während sie sich in Abb. 11, in der verschiedene Aluminiumhydroxyde und Ionenpaare wie z.B. AlSO_4^+ berücksichtigt wurden, dem Löslichkeitsprodukt von $\text{Al}(\text{OH})_3$ zuordnen lassen. Für weitere Untersuchungen muß grundsätzlich geklärt werden, welche Ionenpaare und polymeren Aluminiumhydroxyde bei der Berechnung der Ionenaktivitäten berücksichtigt werden müssen, damit die Löslichkeitsprodukte einheitlich berechnet werden und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse verbessert wird.

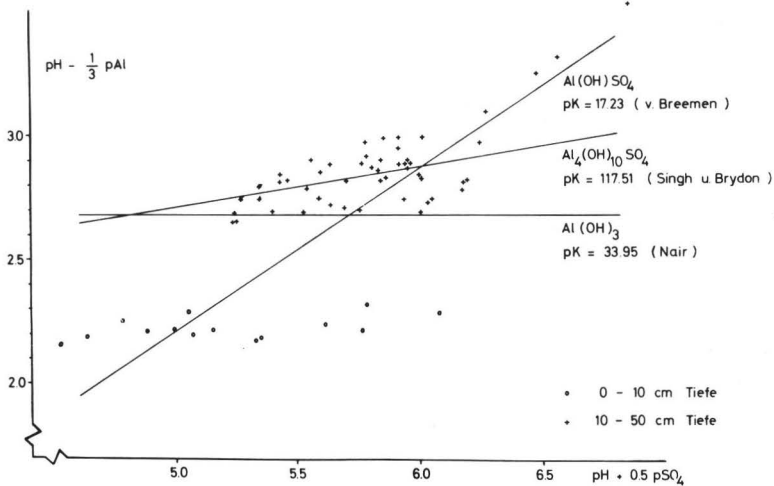


Abb. 13: $\text{pH} - 1/3 \text{pAl}$ und $\text{pH} + 1/2 \text{pSO}_4$ Werte von Gleichgewichtslösungen von Adsorptions- und Desorptionsversuchen im Vergleich zu den Löslichkeitskurven von Al(OH)SO_4 , $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ und Al(OH)_3 (Berechnung der Ionenaktivitäten unter Berücksichtigung von Al^{3+} und Al(OH)^{2+})

Die in Abb. 12 enthaltenen Daten stammen von Proben, die in den einzelnen Experimenten kurzfristige Änderungen ihres chemischen Zustands erfahren haben. Unter diesem Aspekt ist es interessant zu prüfen, wie sich die Löslichkeitsprodukte von Proben verhalten, die keiner Veränderung im Experiment unterworfen waren. Zu diesem Zweck sind in Abb. 14 Löslichkeitsprodukte aufgeführt, die aus den Daten der Gleichgewichtsbodenlösungen verschiedener Bodenprofile aus dem Solling und aus Löss berechnet wurden. Eine eindeutige Zuordnung zu dem Löslichkeitsprodukt einer bestimmten Verbindung ist nicht möglich.

Weil sich über die Berechnung der Löslichkeitsprodukte kein direkter Hinweis auf mögliche Ausfällungsreaktionen ergibt,

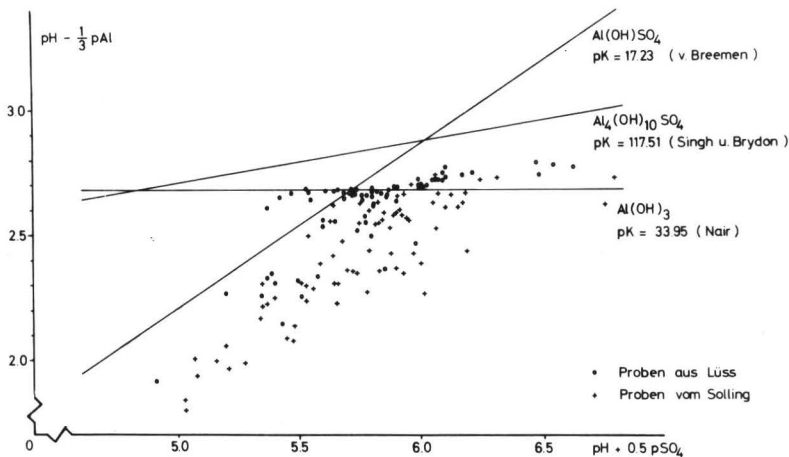


Abb. 14: $\text{pH} - 1/3 \text{pAl}$ und $\text{pH} + 1/2 \text{pSO}_4$ Werte von Gleichgewichtslösungen von Bodenproben aus dem Solling und aus Löss im Vergleich zu den Löslichkeitskurven von Al(OH)SO_4 , $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ und Al(OH)_3 . (Berechnung der Ionenaktivitäten unter Berücksichtigung von monomeren und polymeren Al-Hydroxyden und Ionenpaaren des Sulfats)

wird im folgenden die Lösungsphase betrachtet, wie sie mit dem Programm zur Berechnung der Ionenaktivitäten unter Berücksichtigung von monomeren und polymeren Aluminiumhydroxyden und verschiedenen Ionenpaaren dargestellt wird. Weil die berechneten Daten (Abb. 12) aus verschiedenen Versuchen stammen, bei denen die Parameter pH, Aluminium- und Sulfatkonzentration in unterschiedlicher Weise variiert wurden, werden zur Darstellung der Zusammensetzung der Lösungsphase exemplarisch die Ergebnisse des Versuchs zur Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Sulfatsorption verwendet (Punkt 6.3.2.2.). In diesem Versuch wurde der Boden mit einer Lösung einer konstanten Sulfatkonzentration ($100 \mu\text{g S/ml}$) und unterschied-

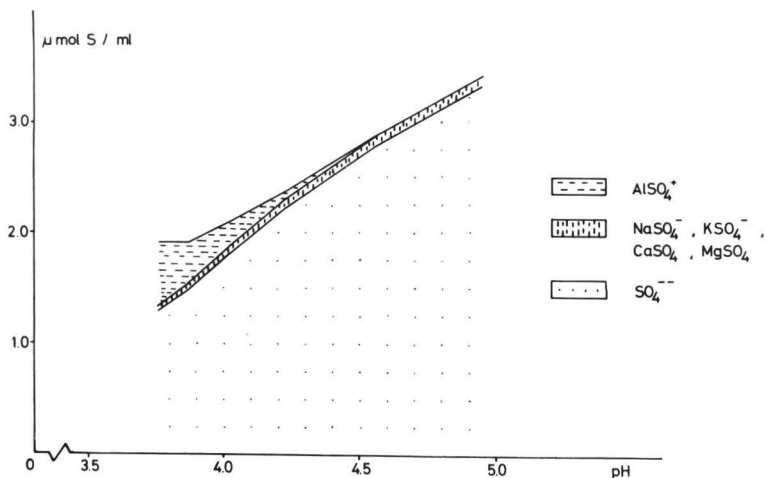


Abb. 15: Anteile von AlSO_4^+ , NaSO_4^- , KSO_4^- , CaSO_4 , MgSO_4 und SO_4^{2-} am gesamten, in der Lösung vorhandenen Sulfat in Abhängigkeit vom pH-Wert

lichen Zusätzen von HCl bzw. NaOH geschüttelt. Wie aus Abb. 15 hervorgeht, steigt bei der Probe Bu 40 - 50 cm die Sulfatkonzentration mit steigendem pH-Wert infolge der geringer werdenden Sulfatsorption an. Die Ionenpaare NaSO_4^- , KSO_4^- , CaSO_4 und MgSO_4 haben in dem gesamten pH-Bereich einen Anteil von etwa 3 % am Gesamtsulfat. Dagegen beträgt der Anteil des AlSO_4^+ am Gesamtsulfat bei pH-Werten von 3,7 - 3,9 etwa 25%; dieser Anteil nimmt mit steigendem pH-Wert ab; oberhalb von pH 4,5 liegt er unter 1 %.

Die Gesamtaluminiumkonzentration nimmt mit steigendem pH-Wert ab (Abb. 16). Der Anteil an Al^{3+} beträgt bei pH 3,75 etwa 50 % des Gesamtaluminiums und nimmt mit steigendem pH-Wert ab. Die gleiche Tendenz zeigt der Anteil an AlSO_4^+ ; bei pH 3,75 beträgt der Anteil 25 % des Gesamtaluminiums. Dagegen nimmt der Anteil an monomeren und polymeren Aluminiumhydroxyden von 25 % bei pH 3,75 auf 90 % bei pH 5 zu; dabei ist unter

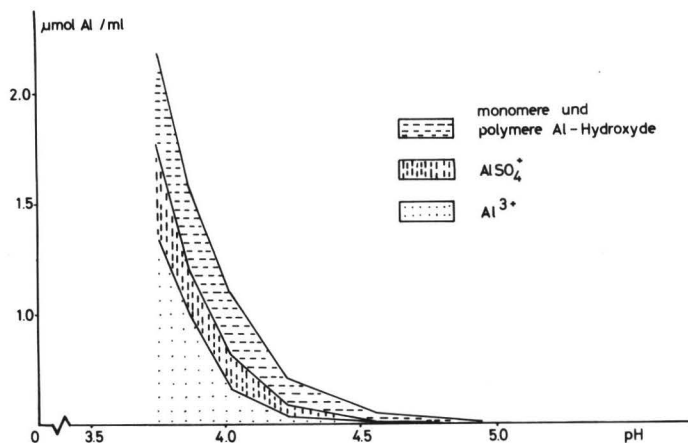


Abb. 16: Anteile von monomeren und polymeren Al-Hydroxyden, AlSO_4^+ und Al^{3+} am gesamten, in der Lösung vorhandenen Aluminium in der Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert

den Aluminiumhydroxyden unterhalb von pH 4,5 $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ die dominierende Aluminiumspezies, während oberhalb von pH 4,5 der Anteil von $\text{Al}(\text{OH})_3$ immer größer wird.

Aus der Betrachtung der Lösungsphase geht hervor, daß der größte Teil des Sulfats als Sulfation vorliegt. Beim Aluminium überwiegt der Anteil an AlSO_4^+ und Aluminiumhydroxyden gegenüber Al^{3+} . In Bezug auf die Ausfällung von Aluminiumsulfaten lassen sich keine sicheren Aussagen treffen, jedoch ist es durchaus vorstellbar, daß die positiv geladenen polymeren Aluminiumhydroxyde als Reaktionspartner für das Sulfat in Frage kommen.

6.3.5. Diskussion der Bindungsmechanismen

Bei der Diskussion der Bindungsmechanismen des Sulfats wird herausgearbeitet, inwieweit die in den Versuchen beobachteten Phänomene sich Theorien von bestimmten Bindungsmechanismen zuordnen lassen. Während diese Theorien weitgehend an chemisch reinen Systemen entwickelt wurden, handelt es sich beim Boden um ein gemischtes System, in dem sehr vielfältige Reaktionen ablaufen, die sich nicht eindeutig beschreiben lassen. Deshalb wird im folgenden versucht, Vorstellungen über mögliche Bindungsformen zu entwickeln, die den Charakter von Hypothesen haben. Sie leiten sich aus den Versuchsergebnissen ab und können in weiteren Untersuchungen über die Bindungsformen des Sulfats in sauren Braunerden als Arbeitshypothese zugrundegelegt werden.

6.3.5.1. Sulfat als leichtlösliches Salz

Eine mögliche Bindungsform des Sulfats besteht darin, daß das Sulfat als leichtlösliches Salz vorliegt. Dieses läßt sich mit H_2O (oder GBL) extrahieren. In dem Desorptionsversuch, bei dem der Boden mit Wasser bei unterschiedlichen Boden:Lösungsverhältnissen extrahiert wurde, und in dem Versuch mit den sukzessiven Extraktionen mit GBL konnte in den Proben aus 0 - 10 cm Tiefe das leichtlösliche Sulfat quantitativ nachgewiesen werden. In der Tiefe 40 - 50 cm konnte mit vier Extraktionen nicht alles leichtlösliche Sulfat erfaßt werden. Für eine vollständige Beweisführung für das Vorhandensein des Sulfats als leichtlösliches Salz ist eine Kationen-Anionen-Bilanz notwendig. Die ökologische Bedeutung der leichtlöslichen Sulfatsalze liegt darin, daß sie die wanderungsfähige Komponente des Sulfats im Boden darstellen.

In der Literatur werden in der Regel zwei Bindungsmechanismen für die Sulfatfestlegung im Boden diskutiert, die Adsorption und die Ausfällung von Aluminiumsulfaten, wobei es schwierig ist, diese beiden Mechanismen experimentell zu unterscheiden. In der vorliegenden Arbeit wurde aufgrund der Löslichkeitsprodukte kein Hinweis auf die Möglichkeit der Ausfällung

bestimmter Aluminiumsulfate wie z.B. Basaluminit oder $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ gefunden. Andererseits wurde deutlich, daß die in der Flüßbilanz aufgezeigte Sulfatakkumulation im Boden allein durch den Mechanismus der Adsorption nicht ausreichend erklärt werden kann. Zur Erklärung dieses Widerspruchs lassen sich aufgrund der vorliegenden Untersuchungen zwei weitere Bindungsmechanismen formulieren, die Oberflächenadsorption an polymeren Aluminium-Hydroxy-Aquo-Komplexen (PAHAK's) und die Kopräzipitation des Sulfats mit PAHAK's.

6.3.5.3. Oberflächenadsorption des Sulfats an PAHAK's

Die PAHAK's können bei niedrigen pH-Werten positive Ladungen tragen (Gebhardt, 1963) und kommen deshalb als Adsorptionsplätze für Sulfat in Betracht. Ein deutlicher Hinweis auf die Sulfatadsorption besteht darin, daß die Sorption und die anschließende Desorption keine Hysterese ergaben; die Sulfatbindung war also reversibel. Dagegen kann es bei der Bildung von Ausfällungsprodukten zu Einschlüssen des Sulfats kommen, das nicht so schnell wieder freigesetzt wird wie bei reinen Oberflächenreaktionen. Daß das Sulfat an den Oberflächen der PAHAK's adsorbiert wird, ist daraus zu ersehen, daß in Böden, bei denen der äquivalente Anteil des Aluminiums an den austauschbaren Kationen gering ist und bei denen deshalb die PAHAK's auf den Tonmineraloberflächen weitgehend fehlen, keine Sulfatadsorption stattfindet. Aus dem gleichen Grund wird in den sauren Braunerden im Solling im Oberboden nur wenig Sulfat adsorbiert. Hier ist im Oberboden der Versauerungsprozeß schon soweit fortgeschritten, daß die PAHAK's ihre Stabilität verloren haben. Anhand von röntgenographischen Untersuchungen und der Extraktion von Zwischenschichtaluminium konnten Haase (1977) und Ullrich (1978) zeigen, daß in dem sauren Oberboden die PAHAK's aus dem Zwischenschichtraum weitgehend herausgelöst waren. Ebenfalls fanden Fiedler et al. (1967) in stark sauren mitteleuropäischen Böden, daß die PAHAK's des Zwischenschichttraumes im A_h -Horizont ihr Minimum haben. Für eine Adsorption spricht ferner, daß im Gegensatz zu den Proben, die kein Sulfat sorbierten, bei den Proben,

die größere Mengen Sulfat sorbierten, im Verlauf der Isothermen eine pH-Erhöhung auftrat, was als Austausch von OH-Ionen durch Sulfat gedeutet werden kann; diese Reaktion läßt sich in das Schema von der spezifischen Adsorption einfügen (siehe Seite 5). Für die spezifische Adsorption spricht ebenfalls, daß Chlorid und Nitrat nicht mit dem Sulfat um Adsorptionsplätze konkurrieren. Eine Abgrenzung der Adsorption gegenüber der Ausfällung von Aluminiumsulfaten besteht darin, daß die aus den Daten der Adsorptions- und Desorptionsversuche errechneten Löslichkeitsprodukte nicht mit denen bekannter Aluminiumsulfate übereinstimmen. Der quantitative Nachweis des adsorbierten Sulfats konnte nicht exakt erbracht werden. Lediglich das in den Adsorptionsversuchen adsorbierte Sulfat konnte wieder desorbiert werden. Aus dem fehlenden Nachweis des adsorbierten Sulfats wird geschlossen, daß es sich bei der Adsorption um kurzfristige Prozesse handelt, wie sie in einem Adsorptionsversuch unter Laborbedingungen stattfinden. Unter natürlichen Bedingungen findet ein langsam voranschreitender Umbau der oberflächlichen PAHAK's statt, der zu stabileren, im folgenden beschriebenen Bindungsformen führt.

6.5.3.3. Sulfat als Kopräzipitat in PAHAK's

Zwischen fester und flüssiger Phase des Bodens besteht ein dynamisches Gleichgewicht, d.h. daß beispielsweise PAHAK's laufend von einer Phase in die andere wechseln. Sulfat kann mit den PAHAK's in der Lösung reagieren; auf die Oberfläche der Tonminerale auftreffende PAHAK's können dort adsorbiertes Sulfat einschließen; auf diese Weise kommt es zur Kopräzipitation. Alterungsprozesse können zur Bildung stabilerer Festkörperstrukturen führen, so daß anschließend weitere Oberflächenreaktionen möglich sind. In dem Perkulationsversuch wurde festgestellt, daß bei der Flußrate von 3 mm/Tag verhältnismäßig mehr Sulfat im Boden gebunden blieb als bei der Flußrate von 10 mm/Tag. Bei diesem Versuch traten möglicherweise kurzfristige Prozesse wie die Adsorption und längerfristige Prozesse wie die Bildung von Kopräzipitaten von Sulfat und PAHAK's in Erscheinung. Dieses in PAHAK's

eingeschlossene Sulfat kann als Differenz des NaHCO_3 -extrahierbaren minus H_2O -extrahierbaren Sulfats bestimmt werden. Bei der Extraktion mit NaHCO_3 wird der pH-Wert auf pH 8 angehoben. Ähnlich wie bei der Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (A_{K}) nach Mehlich oder bei der Extraktion des Zwischenschichtaluminiums mit NaOH werden die PAHAK's bei einem pH-Wert von 8 zumindest teilweise gelöst, so daß das darin enthaltene Sulfat freigesetzt wird. In den Proben, bei denen die Tonmineraloberflächen nur wenig mit PAHAK's belegt waren, enthielten nur wenig auf diese Weise bestimmbares Sulfat. Ein weiterer Hinweis, daß Sulfat in den PAHAK's gebunden sein kann, besteht darin, daß kein Austausch von Sulfat gegen Chlorid und Nitrat möglich ist. Nach Turner und Singh (1971) können Chlorid und Nitrat in den Konzentrationen, in denen sie im Boden vorkommen, keine löslichen Komplexe mit Al^{3+} bilden und sind nicht an Reaktionen beteiligt, bei denen Hydroxydionen in anfänglich amorphem Aluminiumhydroxyd substituiert werden.

6.3.5.4. Akkumulation des Sulfats im Boden unter natürlichen Bedingungen

Während bisher die Mechanismen der Sulfatbindung diskutiert wurden, soll an dieser Stelle erörtert werden, wie man sich die Prozesse vorstellen kann, denen das Sulfat bei seinem Transport durch den Boden unterworfen ist. Das Sulfat gelangt mit dem sauren Niederschlag (pH 4 - 3,5) in den sauren Oberboden. Hier hat der Boden bereits einen solchen Versauerungsgrad erreicht, daß die PAHAK's instabil werden, so daß kein Sulfat adsorbiert wird. Die saure Bodenlösung wird weiter entlang dem Gradienten eines steigenden pH-Wertes transportiert; dabei werden H-Ionen verbraucht. Durch diesen Verbrauch von H-Ionen werden neue positive Ladungen an den Oberflächen von PAHAK's geschaffen, wo das Sulfat adsorbiert werden kann; im Laufe der Zeit werden hier weitere PAHAK's angelagert, und es finden Alterungsprozesse dieser Verbindungen statt, so daß das Sulfat allmählich in stabilere Bindungsformen überführt wird.

Besondere Bedeutung für die Sulfatspeicherung haben kurzfristige pH-Absenkungen, bei denen es in verstärktem Maße zu einer Sulfatfestlegung kommt. Das bedeutet, daß das Sulfat besonders dann gespeichert wird, wenn beispielsweise bei der Schneeschmelze große Mengen sauren Schmelzwassers in den Boden eindringen. Aufgrund des gesättigten Wasserflusses gelangt das saure Sickerwasser schnell in den Unterboden, so daß dort hohe pH-Gradienten auftreten. Diese Bedingungen sind ebenfalls gegeben, wenn unter der Buche mit dem Stammablauf große Wassermengen im Wurzelbereich in den Boden gelangen.

6.4. Schwefelhaushalt eines Buchenwald- und eines Fichtenwald-Ökosystems

Für die zusammenfassende Darstellung des Schwefelhaushaltes werden die Ökosysteme in verschiedene Kompartimente eingeteilt; die Schwefeltransporte zwischen den Kompartimenten werden als Flüsse bezeichnet.

Die Kompartimentinhalte in Abb. 17 und Abb. 18 stammen nicht allein von der Buchenfläche B1 und der Fichtenfläche F1. Näheres ist aus der Beschreibung der Probenahme zu ersehen. Die Daten der Flüsse, bei denen Wasser das Transportmittel ist, sind aus den Arbeiten von Ulrich et al. (1978) und Mayer et al. (1977) entnommen. Detaillierte Angaben über die Meßanordnung finden sich bei Mayer (1971, 1972). Die Kompartimentinhalte sind der Schwefelinventur (Tabelle 6, 8, 9) entnommen. Beim Kompartiment 4 wurde die SO_4 -Konzentration der Lösungen, die von 1969 - 1973 mit Unterdruckplattenlysometern unterhalb des Auflagehumus gewonnen wurden, zugrunde gelegt, während im Kompartiment 6 die SO_4 -Konzentrationen von Gleichgewichtsbodenlösungen von Proben, die 1973 - 1975 einmal jährlich auf den Flächen B1(D) und F1(D) entnommen wurden, verwandt wurden. Bei der Berechnung der S-Vorräte in der Lösungsphase wurde eine Wassersättigung von 25 % angenommen.

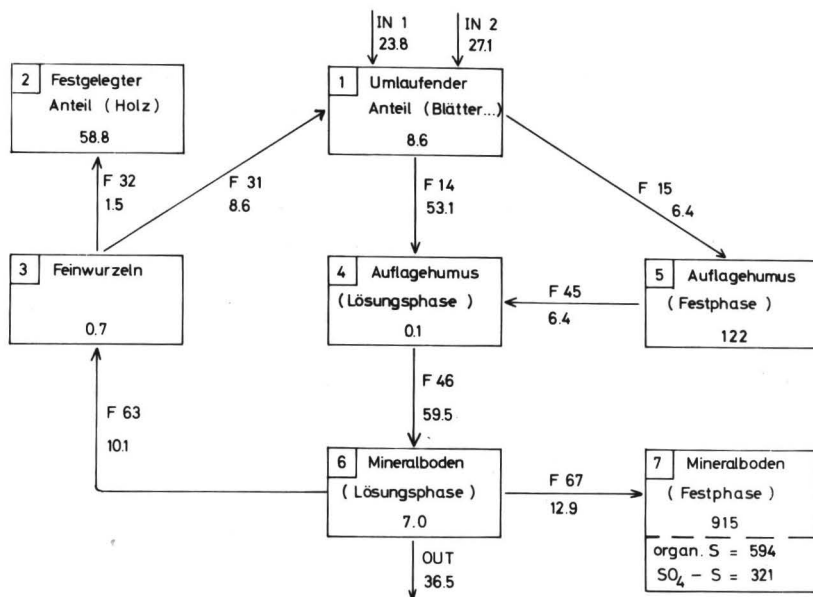


Abb. 17: Schwefelhaushalt des Buchenwaldökosystems
(S-Vorräte in kg S/ha; Flüsse in kg S/ha Jahr)

Die Flüsse IN1, F14 und OUT wurden durch die Bestimmung der Sulfatkonzentration und der Niederschlags- bzw. Sickerwassermengen erfaßt. IN1 stellt den Schwefelinput mit dem Niederschlag dar, der auf einer benachbarten Wiese aufgefangen wurde. F14 ist der Bestandesniederschlag; er setzt sich aus Kronentraufe, internem Umsatz und Stammabfluß (bei der Buche) zusammen. OUT ist die Sulfatauswaschung mit dem Sickerwasser. F14 und OUT wurden auf der Buchenfläche von 1969 - 1976 gemessen. Auf der Fichtenfläche dauerte der zugrundegelegte Meßzeitraum 3 Jahre.

Die Flüsse F32, F 31 und F15 wurden aus den S-Gehalten und dem Biomassezuwachs der jeweiligen Vegetationsteile bzw. der jährlichen Streumenge berechnet. Die Zuwachsdaten gelten für

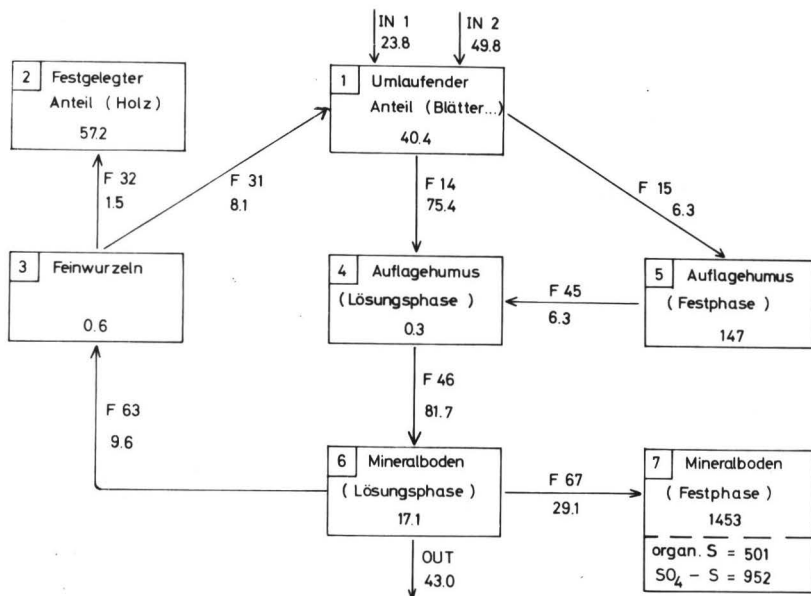


Abb. 18: Schwefelhaushalt des Fichtenwaldökosystems
(S-Vorräte in kg S/ha; Flüsse in kg S/ha Jahr)

das Jahr 1969 (Ulrich et al., 1974). Beim Buchenwald wurde angenommen, daß der Inhalt des Kompartiments 1 sich jährlich erneuert. Beim Fichtenwald wurde angenommen, daß der Bestand fünf Nadeljahrgänge trägt, so daß der Fluß F31 ein Fünftel des Kompartiments 1 beträgt. Der Fluß F15 besteht aus dem Streufall, wobei die Streumasse der jährlich gebildeten Blatt- bzw. Nadelmasse gleichgesetzt wird. Da es sich um Altholzbestände handelt, wird angenommen, daß Blatt- bzw. Nadelmasse, Wurzelmasse und Auflagehumus sich im stationären Zustand befinden. Deshalb wird mit den Flüssen IN2, F45, F46 und F63 jeweils die Bilanz der einzelnen Kompartimente wieder ausgeglichen. IN2 stellt die trockene Deposition oder Filterung dar. Dabei handelt es sich um gasförmiges SO₂ und SO₄-haltige Aerosole, die im Kronendach von den Blättern, Nadeln und Ästen absorbiert werden und vom nachfolgenden Niederschlag

abgewaschen werden. F45 stellt die Mineralisierung dar, die in diesem vereinfachten Schema nur im Auflagehumus stattfindet, was nicht ganz den natürlichen Gegebenheiten entspricht. Bei der alleinigen Schwefelaufnahme durch die Wurzel (F63) handelt es sich ebenfalls um eine Vereinfachung, weil Pflanzen auch mit den Blättern SO_2 aufnehmen können (Bromfield, 1972; Materna et al., 1963). Der Fluß F67 beinhaltet die jährliche Schwefelakkumulation im Mineralboden, die über die Quantitäts/Intensitätsbeziehung gesteuert wird und in dem vorliegenden Modell die Bilanz des Kompartiments 6 ausgleicht.

In dem vorliegenden Modell bestehen die Flüsse von und zur Festphase des Auflagehumus und des Mineralbodens in Streufall, Freisetzung von Schwefel in die Lösungsphase durch Mineralisierung und Austausch von Sulfat nach der Quantitäts/Intensitätsbeziehung. Nicht berücksichtigt wurde die Inkorporation von Sulfat in die organische Substanz des Bodens, weil sie nur eine untergeordnete Rolle spielt, wie von Scharpenseel und Krausse (1963) gezeigt wurde. Die Adsorption von SO_2 durch den Boden wurde ebenfalls nicht in das Modell aufgenommen. In der Nähe einer Fabrik haben Nyborg et al. (1976) die SO_2 -Adsorption an unbedecktem Boden nachgewiesen, der sich in Gefäßen 0,5 m über der Bodenoberfläche befand. Da der Transport von SO_2 im wesentlichen als Massenfluß stattfindet und im Wald an der Bodenoberfläche eine vergleichsweise geringe Luftturbulenz herrscht, wird angenommen, daß die SO_2 -Adsorption durch den Boden vernachlässigbar klein ist. Ein weiterer Fluß zwischen gasförmiger und fester Phase besteht in der Freisetzung flüchtiger schwefelhaltiger Verbindungen, die bei der Zersetzung der organischen Substanz des Bodens entstehen können. Siman und Jansson (1976) untersuchten diese Frage in einem Gefäßversuch, wobei auf dem Boden verschiedene landwirtschaftliche Pflanzen wuchsen. Aus diesen Boden-Pflanzensystemen entwichen während eines Monats bei einer Düngung von 35 kg S/ha 2 - 3 kg S/ha und bei einer Düngung von 2,5 kg S/ha 0,2 kg S/ha in gasförmiger Form. In Inkubationsversuchen stellten Banwart und Bremner (1976a) fest, daß in mit Sulfat behandelten (400 µg S/g Boden) und unbehandelten Böden weniger als 0,05 % des Schwefels, der im unbehandelten

Boden vorhanden war, in der Form flüchtiger Schwefelverbindungen freigesetzt wurde. Von mit Boden vermischtem, getrocknetem und frischem Pflanzenmaterial wurden innerhalb von 30 Tagen bei 30°C unter aeroben Bedingungen 1,9 % bzw. 3,1 % und unter anaeroben Bedingungen 2,5 bzw. 3,3 % des im Pflanzenmaterials enthaltenen Schwefels freigesetzt (Banwart und Bremner, 1976b). Dies sind Größenordnungen, die in den untersuchten Ökosystemen eine untergeordnete Rolle spielen.

Der interne Umsatz, der die Auswaschung von Sulfat aus absterbenden Blättern und Nadeln beinhaltet, ergibt sich aus den geringeren S-Gehalten in der Streu im Gegensatz zu den frischen Blättern bzw. Nadeln. Im Buchenwald beträgt der interne Umsatz 2,2 kg S/ha und im Fichtenwald 1,8 kg S/ha Jahr. Ulrich et al. (1978) beobachteten in den Monaten September und Oktober erhöhte S-Mengen im Bestandesniederschlag gegenüber den Monaten Mai bis August. Die Differenz der Mittelwerte zwischen diesen beiden Zeiträumen gaben sie als internen Umsatz an. Für den Buchenwald ergab sich ein interner Umsatz von 3,4 kg S/ha Jahr.

Von den Kompartimenten stellt der Boden mit seinem großen Schwefelvorrat einen besonders stabilen Teil des Schwefelhaushalts dar. Dagegen beträgt der Schwefelvorrat in der Biomasse nur 6 % des gesamten in den Ökosystemen enthaltenen Schwefels. Input und Output des Schwefels sind wesentlich größer als die Flüsse innerhalb der Ökosysteme; daraus kann gefolgert werden, daß diese den Schwefelkreislauf innerhalb der Ökosysteme nur wenig beeinflussen. Der jährliche Schwefelinput ist 6 - 8 mal so groß wie die in den Ökosystemen zirkulierende Schwefelmenge. Diese liegt in einer Größenordnung von 25 % des Outputs. Der Output beträgt im Fichtenwald 60 % und im Buchenwald 70 % des Inputs. Die jährliche Sulfatakkumulation im Boden beträgt unter Buche 13 kg S/ha und unter Fichte 29 kg S/ha. Die Sulfatakkumulation unter Fichte ist doppelt so hoch wie unter Buche; dieser Unterschied kommt auch in den Sulfatvorräten im Boden zum Ausdruck, die unter Fichte dreimal so hoch sind wie unter Buche. Die Unterschiede

zwischen den beiden Ökosystemen werden durch den Input mit der trockenen Deposition (IN₂) hervorgerufen, die in dem Fichtenwald doppelt so hoch ist wie im Buchenwald. Die größere Filterwirkung der Fichte ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Fichte ganzjährig Nadeln trägt und nach Niederschlägen die Benetzungsdauer der Nadeln größer ist als die der Blätter.

Die hauptsächliche Bedeutung des hohen Schwefelinputs in die Ökosysteme liegt darin, daß er mit dem Input von Wasserstoffionen gekoppelt ist. Die Wasserstoffionen stellen einen wesentlichen Teil der begleitenden Kationen des Sulfats im Bestandesniederschlag dar. Etwas mehr als die Hälfte des in die Ökosysteme gelangenden Sulfats wird durch Basen neutralisiert, die wie z.B. Kalzium in kalkhaltigem Staub ebenfalls als Verunreinigungen in der Luft vorhanden sind (Mayer et al., 1977). Die Wasserstoffionen werden in dem sauren Boden abgepuffert und beeinflussen entscheidend die Flussebilanz von Mangan und Aluminium; diese werden in starkem Maße aus dem Boden ausgewaschen. Die Wasserstoffionen, die mit dem Niederschlag in die Ökosysteme gelangen, haben quantitativ eine größere Bedeutung für den Austrag von Mangan und Aluminium als die Wasserstoffionen, die bei der Streuzersetzung produziert werden. Auf der Buchenfläche entstammen von den $1,7 \text{ kmol H}^+/\text{ha} \cdot \text{Jahr}$ in den Mineralboden gelangenden Wasserstoffionen $1/4$ der Streuzersetzung, während $2/3$ dem S-Input mit dem Bestandesniederschlag zuzurechnen sind (Ulrich, B., 1975).

7. Schlußbemerkung

Die vorliegende Schwefelinventur in der Biomasse ist ein erster Schritt zur Erfassung der Schwefelvorräte in den beiden Waldökosystemen. Sie gibt die Schwefelvorräte in ihrer Größenordnung an; zu einer statistischen Absicherung wäre ein größerer Probenumfang notwendig. Die hohen S-Gehalte in den frischen Blättern bzw. Nadeln gegenüber den verhältnismäßig geringen S-Gehalten in der Streu geben Hinweise auf den internen Umsatz, der bei weiteren Untersuchungen von Waldökosystemen gezielter untersucht werden sollte. Darüber hinaus ist die Frage von Interesse, inwieweit das N:S-Verhältnis in Blättern bzw. Nadeln als Indikator für die SO_2 -Belastung der Luft benutzt werden kann.

Im Boden kann das Sulfat in der Form leichtlöslicher Salze vorliegen, es kann in kurzzeitlichen Prozessen an der Oberfläche von PAHAK's adsorbiert werden oder ein Kopräzipitat mit PAHAK's bilden, das in langzeitlichen Prozessen einem Alterungsprozeß unterliegt. Diese Thesen von der Sulfatbindung im Boden sind in weiteren Untersuchungen zu überprüfen, weil gerade die Unterscheidung von kurz- und langfristigen Prozessen der Sulfatfestlegung aus der Überlegung resultiert, daß die Akkumulation dieser großen Mengen Sulfat unter natürlichen Bedingungen aufgrund der Experimente im Labor nicht ausreichend erklärt werden konnte. Die These, daß große pH-Gradienten eine besondere Bedeutung für die Sulfatfestlegung haben, kann durch eine gezielte Probenahme im wurzelnahen Bereich bei Buchen überprüft werden, weil hier große Mengen sauren Niederschlagswassers mit dem Stammbau in den Boden gelangen. Wie bereits erwähnt, ist das Sulfat die Ursache für den hohen Wasserstoffioneninput in die Ökosysteme, der eine beschleunigte Bodenversauerung nach sich zieht. Der Boden ist ein großes Puffersystem, an dem sich Veränderungen, die im Ablauf von einigen Jahren und Jahrzehnten vor sich gehen, zum Teil schwer nachweisen lassen. Trotzdem sollte der Versuch einer Quantifizierung der in den letzten Jahrzehnten verstärkt voranschreitenden Bodenversauerung unternommen werden. Eine Möglichkeit

dazu besteht darin, den durch die Verwitterung in Gang gesetzten Stofftransport innerhalb eines Bodenprofils zu bilanzieren. Es ließe sich die zur Verwitterung benötigte Menge an Wasserstoffionen ermitteln, die mit dem heutigen Input an Wasserstoffionen in die Ökosysteme verglichen werden könnte. Um den heutigen Zustand der Bodenversauerung zu charakterisieren, können auch Humusformen und Zusammensetzung der Vegetation untersucht werden.

Grundsätzlich bleibt die Frage offen, ob in Zukunft weiterhin die Ökosysteme infolge der SO_2 -Belastung der Luft mit den sauren Niederschlägen belastet werden sollen oder nicht. Dies ist zwar eine Frage des technisch Machbaren, jedoch in erster Linie eine politische Frage.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Schwefelhaushalt eines Buchenwald- und eines Fichtenwaldökosystems im Solling untersucht, die einer relativ hohen SO_2 -Belastung der Luft ausgesetzt sind, obwohl der Solling als Reinluftgebiet betrachtet wird. Der Buchenbestand (*Fagus silvatica* L.) ist 120 - 125 Jahre alt, der Fichtenbestand (*Picea abies* KARST.) 85 - 90 Jahre. Beim Boden handelt es sich um eine saure Braunerde aus Löß über Verwitterungsmaterial aus Mittlerem Buntsandstein.

Die Arbeit enthält die Schwefelinventur und die Flüssebilanz der beiden Ökosysteme; bei der Flüssebilanz des Schwefels liegt der Schwerpunkt auf der Speicherung des Sulfats im Boden.

Ausgangspunkt der Untersuchungen ist die Input-Output-Bilanz der beiden Ökosysteme, die für das Buchenwaldökosystem eine jährliche Sulfatakkumulation von 17 kg S/ha Jahr und für das Fichtenwaldökosystem von 32 kg S/ha ausweist, wobei der jährliche S-Input durch nasse und trockene Deposition im Buchenbestand 53 kg S/ha und im Fichtenbestand 75 kg S/ha beträgt. Weil die standörtlichen Verhältnisse beider Ökosysteme gleich sind, sind die Unterschiede im Schwefelhaushalt der beiden Ökosysteme auf den unterschiedlichen Input zurückzuführen.

Die Schwefelvorräte werden aus der Biomasse bzw. der Masse des Bodens und den Schwefelgehalten ermittelt. In der Biomasse sind die S-Gehalte im Stammholz mit 150 μg S/g OTM am niedrigsten und mit 2500 μg S/g OTM in den Blättern bzw. Nadeln am höchsten. Bei den Blättern und Nadeln weisen die hohen S-Gehalte und engen N:S-Verhältnisse auf eine starke SO_2 -Belastung der Luft hin. Der S-Vorrat in der Biomasse beträgt in dem Buchenwald 68 kg S/ha und in dem Fichtenwald 100 kg S/ha. Die Vorräte im Auflagehumus betragen unter Buche 120 kg S/ha und unter Fichte 150 kg S/ha.

Im Boden sind die Vorräte an NaHCO_3 -extrahierbarem Sulfat unter Fichte etwa dreimal so groß (900 kg S/ha) wie unter

Buche (300 kg S/ha), während bei den Vorräten an organisch gebundenem Schwefel (500 - 600 kg S/ha) nicht so große Unterschiede zwischen den beiden Ökosystemen bestehen. Der organische Schwefel wird als Differenz von Gesamt-Schwefel minus NaHCO_3 -extrahierbaren Schwefel ermittelt und wird deshalb als Nicht-Sulfat-Schwefel bezeichnet. Der Vergleich der S-Vorräte der Böden im Solling mit den S-Vorräten in neutralem Löss (600 kg S/ha), der als Ausgangsmaterial dieser Böden anzusehen ist, weist auf eine S-Akkumulation in den sauren Braunerden hin.

Neben der Erfassung der S-Gehalte und S-Vorräte an diesem Standort werden an ausgewählten Böden des pleistozänen Flachlands Norddeutschlands und des deutschen Mittelgebirgsraumes der Trias die S-Gehalte untersucht, um einen Überblick über die S-Gehalte von Böden an anderen Waldstandorten zu geben. In den Proben aus dem Oberboden beträgt der S-Gehalt im Durchschnitt $280 \mu\text{g S/g}$ Boden und im Unterboden $140 \mu\text{g S/g}$ Boden. In den Proben mit einem pH-Wert über 5 ist der Sulfatgehalt sehr gering. In den Proben mit einem C-Gehalt $> 2 \%$ beträgt das C:N:S-Verhältnis (Schwefel als Nicht-Sulfat-Schwefel) 225 : 10 : 1,14.

Der Wechsel des Sulfats zwischen fester und flüssiger Phase des Bodens wird mittels der Quantitäts/Intensitätsbeziehung beschrieben. Zu diesem Zweck werden Adsorptions- und Desorptionsisothermen ermittelt. Ferner wird die pH-Abhängigkeit der Sulfatbindung untersucht, und es wird anhand von Löslichkeitsdiagrammen die Möglichkeit der Ausfällung von Aluminiumsulfaten geprüft. Als Bindungsformen des Sulfats werden folgende vorgeschlagen: (a) leicht lösliche Salze des Sulfats, (b) an den Oberflächen polymerer Aluminium-Hydroxy-Aquo-Komplexe (PAHAK's) adsorbiertes Sulfat und (c) Sulfat als Kopräzipitat in PAHAK's. Das leicht lösliche Sulfat läßt sich mit Wasser extrahieren. Ein Hinweis auf die Adsorption von Sulfat an PAHAK's ergibt sich daraus, daß das in den Adsorptionsversuchen adsorbierte Sulfat sich anschließend wieder desorbieren läßt und daß in Böden, deren Tonmineraloberflächen nicht oder nur wenig mit PAHAK's belegt sind, kein

Sulfat adsorbiert wird. Die Bildung von Kopräzipitaten des Sulfats mit PAHAK's und deren Alterung wird deshalb formuliert, weil die in den Laborversuchen unter kurzzeitlichen Bedingungen stattfindende Sulfatadsorption zur Erklärung der unter natürlichen Bedingungen ablaufenden Akkumulation von großen Mengen Sulfat nicht ausreicht. Diese Fraktion wird bestimmt als NaHCO_3 -extrahierbares Sulfat minus wasserlösliches Sulfat. Unter natürlichen Bedingungen wird das Sulfat nicht in den oberen 10 cm gebunden, weil hier der Prozeß der Bodenversauerung schon so weit vorangeschritten ist, daß Verbindungen von Aluminium und Sulfat nicht mehr stabil sind. Die Sulfatakkumulation findet in den Schichten darunter statt, wobei das Auftreten von pH-Gradienten von besonderer Wichtigkeit ist.

Aus der Flüssebilanz der Ökosysteme für Schwefel geht hervor, daß der S-Input mit dem Bestandesniederschlag und der S-Output mit dem Sickerwasser eine verhältnismäßig geringe Bedeutung für die Flüsse des Schwefels innerhalb der Ökosysteme haben. Weil die S-Immission mit dem Input an Wasserstoffionen gekoppelt ist, beeinflußt der Schwefel zu einem wesentlichen Teil die Flüssebilanz von Aluminium und Mangan, die einer verstärkten Auswaschung aus dem Boden unterliegen.

Literaturverzeichnis

- Adams, F. 1974. Soil solution. in Carson, E.W. (ed.) 1974. The plant root and its environment. Virginia, Charlottesville. 442 - 480
- Adams, F. and Rawajfih, Z. 1977. Basaluminite and alunite: a possible cause of sulfate retention by acid soils. Soil Sci. Soc. Am.J. 41: 686-692
- Aylmore, L.A.G., Karim, M. and Quirk, J.P. 1967. Adsorption and desorption of sulfate ions by soil constituents. Soil Sci. 103: 10-15
- Bache, B.W. and Sharp, G.S. 1976. Soluble polymeric hydroxy-aluminium in acid soils. J. Soil Sci. 27: 167-174
- Banwart, W.L. and Bremner, J.M. 1976a. Volatilization of sulfur from unamended and sulfate treated soils. Soil Biol. Bioch. 8: 19-22
- Banwart, W.L. and Bremner, J.M. 1976b. Evolution of volatile sulfur compounds from soils treated with sulfur-containing organic materials. Soil Biol. Bioch. 8: 439-443
- Barrow, N.J. 1961. Studies on mineralization of sulfur from soil organic matter. Austr. J. Agr. Res. 12: 306-319
- Barrow, N.J. 1970. Comparison of the adsorption of molybdate, sulfate and phosphate by soils. Soil Sci. 109: 282-288
- Barrow, N.J. 1975. Reactions of fertilizer sulphate in soils. in: McLachlan, K.D. (Ed.). Sulphur in Australian agriculture, Sydney, 1975, 50-57
- Beaton, J.D., Moss, A., Mac Ree, I., Konkin, J.W., McGhee, W.P.T. and Kisick, N. 1965. Observations on foliage nutrient content of several coniferous tree species in British Coloumbia. Forestry Chronicle 41: 222-236
- Benecke, P. and Mayer, R. 1971. Aspects of soil water behaviour as related to beech and spruce stands - Some results of the water balance investigations. Ecological Studies 2: 153-163

- Bettany, J.R., Steward, J.W. and Halstead, E.H. 1973. Sulfur fractions and carbon, nitrogen and sulfur relationships in grassland, forest, and associated transitional soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37: 915-918
- Biddulph, O., Cory, R. and Biddulph, S. 1956. The absorption and translocation of sulfur in red kidney bean. *Plant Physiology* 31: 28-33
- Bollard, E.G. 1960. Transport in the xylem. *Ann. Rev. Plant Phys.* 11: 141-166
- v. Breemen, N. 1973a. Dissolved aluminium in acid sulfate soils and acid mine waters. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37: 694-697
- v. Breemen, N. 1973b. Calculation of ionic activities in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37: 101-107
- Brümmer, G. 1968. Untersuchungen zur Genese der Marschen. *Diss. Kiel*
- Bromfield, A.R. 1972. Adsorption of atmospheric sulphur by mustard (*Sinapis alba*) grown in a glasshouse. *J. Agric. Sci.* 78: 343-344
- Chao, T.T., Harward, M.E. and Fang, S.C. 1962a. Adsorption and desorption phenomena by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26: 234-237
- Chao, T.T., Harward, M.E. and Fang, S.C. 1962b. Soil constituents and properties in the adsorption of sulfate ions. *Soil Sci.* 94: 276-283
- Chao, T.T., Harward, M.E. and Fang, S.C. 1964. Iron and aluminium coatings in relation to sulphate adsorption characteristics of soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28: 632-635

- Chao, T.T., Harward, M.E. and Fang, S.C. 1965. Exchange reactions between hydroxyl and sulfate ions in soils. Soil Sci. 99: 104-108
- Dijkshoorn, W. and v. Wijk, A.L. 1967. The sulphur requirements of plants as evidenced by the N:S-ratio in the organic matter, a review of published data. Plant and Soil 26: 129-157
- Eichelsdorfer, D. und Rosopuco, A. 1957. Methoden der Eisenbestimmung in Trink- und Betriebswasser. Jahrbuch "Vom Wasser" 24: 82-96
- Ensminger, L.E. 1954. Some factors affecting the adsorption of sulfate by Alabama soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 18: 259-264
- Fassbender, H.W. 1973. Simultane P-Bestimmung im N-Kjeldahl-Aufschluß von Bodenproben. Die Phosphorsäure 30: 44-53
- Fassbender, H.W. und Matzner, E. 1977. Zur Bildung von basischen Aluminiumsulfaten in Böden. Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 25: 175-182
- Fiedler, H.J. und Lentschig 1967. Die Bedeutung der freien "Oxide" für die Systematik der Mittelgebirgsbraunerden. Chemie der Erde 26
- Fieldes, M. and Schofield, R.K. 1960. Mechanism of ion adsorption by inorganic soil colloids. N. Zeal. J. Sci. 3: 563-579
- Fitz, S. 1978 Korrosion von Metallen durch SO₂-Einwirkung. Kolloquium: Sauerstoffhaltige Schwefelverbindungen. VDI Kom. Reinhaltung der Luft, 31-32
- Fox, R.L., Olson, R.A. and Rhoadse, H.F. 1964. Evaluating the sulfur status of soils by plant and soil tests. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28: 243-246

- Freney, J.R. 1961. Some observations on the nature of organic sulphur compounds in soil. *Austr. J. Agric. Res.* 12: 424-432
- Freney, J.R., Melville, G.E. and Williams, C.H. 1970. The determination of carbon bounded sulfur in soil. *Soil Sci.* 109: 310-318
- Freney, J.R., Melville, G.E. and Williams, C.H. 1975. Soil organic matter fractions as sources of plant available sulphur. *Soil Biol. Biochem.* 7: 217-221
- Gebhardt, H. 1973. Cation exchange and anion adsorption properties of some acid soils in the Central German Mountain range. *Proc. Int. Symp. on Acid Sulphate Soils.* Vol 2: 287-301, Wageningen
- Gebhardt, H. 1974. Anionen - Sorptionseigenschaften allophan-reicher tropischer Böden als Faktor der Bodenfruchtbarkeit. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 20: 239-251
- Gebhardt, H. and Coleman, N.T. 1974. Anion adsorption by allophanic tropical soils: 2. sulfate adsorption. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38: 259-262
- Gillman, G.P. 1976. The nature of extractable phosphorous from two red basaltic soils in North Queensland. *Soil Sci. and Plant Analysis* 7: 513-519
- Gillman, G.P. and Bell, L.C. 1976. Surface charge characteristics of six weathered soils from tropical North Queensland. *Austr. J. Soil Res.* 14: 351-360
- Gosz, J.R., Lickens, G.E. and Borman, F.H. 1973. Nutrient release from decomposing leaf and branch litter in the Hubbard Brook Forest, New Hampshire. *Ecological Monographs* 43: 173-191
- Grether, C. 1965. Die Bestimmung von Sulfat mit potentiometrischer Titration. *Application Bulletin Nr. A 38 d*, Methrom Herisau, Schweiz

- Grunwaldt, H.S. 1969. Untersuchungen zum Schwefelhaushalt der Schleswig-Holsteinischen Böden. Diss. Kiel
- Haase, H. 1977. Zur Aluminiumverteilung in sauren Waldböden, Diplomarbeit. Institut für Bodenkunde und Waldernährung, Göttingen
- Harward, M.E. and Reisenauer, H.M. 1966. Reactions and movement of inorganic soil sulfur. Soil Sci. 101, 326-335
- Hasan, H.E., Fox, R.L. and Boyd, C.C. 1970. Solubility and availability of sorbed sulphate in Hawaiian soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 34: 897-901
- Heinrichs, H. and Mayer, R. 1977. Distribution and cycling of major and trace elements in two Central European forest ecosystems. J. Environm. Quality 6: 402-407
- Heller, H. 1971. Estimation of biomass in forests. Ecological Studies 2: 45-47
- Hingston, F.J., Atkinson, R.J., Posner, A.M. and Quirk, J.R. 1967. Specific adsorption of anions. Nature 215: 1459-1461
- Hingston, F.J., Posner, A.M. and Quirk, J.P. 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite: I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. J. Soil Sci. 23: 177-192
- Holz, F. 1971. Die automatische Bestimmung des Stickstoffs als Indophenolgrün in Böden und Pflanzen. Landw. Forsch. 26: Sonderheft I, 177-191
- Holz, F. und Kremers, H. 1973. Automatische photometrische Simultanbestimmung von Sulfat und Nitrat in Trink-, Fluß- und Dränwasser. Landw. Forsch. 28: Sonderheft I, 189-201

- Hsu, P.H. 1963. Effect of initial pH, phosphate and silicate on the determination of aluminium with aluminon. Soil Sci. 96: 230-238
- Jensen, J. 1964. Investigations concerning sulfur in Danish soils. 8th Int. Congr. Soil Sci. Trans. 4: 411-417
- Jones, L.H.P., Cowling, D.W. and Lockyer, D.R. 1972. Plant available and extractable sulfur in some soils of England and Wales. Soil Sci. 114: 104-114
- Junge, Chr. 1972. Sulphur supplies of atmospheric origin. Intern. Symp. on Sulphur in Agriculture. Annales Agronomiques, Numéro hors série 72-1, 235-247
- Kamprath, E.J., Nelson, W.L. and Fitts, J.W. 1956. The effect of pH, sulfate and phosphate concentrations on the adsorption of sulfate by soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 20: 463-466
- Khasawneh, F.E. and Adams, F. 1967. Effect of dilution on calcium and potassium contents of soil solutions. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 31: 172-176
- Kelly, J. and Lambert, M.J. 1972. The relation-ship between sulphur and nitrogen in the foliage of Pinus radiata. Plant and Soil 37: 395-405
- Khanna, P.K., Meiwes, K. J. und Beese, F. 1976. Sulfat-Transport und Festlegung in einer podsoligen Braunerde aus Löß. Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 23: 107-112
- Kilmer, V.J. and Nearing, D.C. 1960. The determination of available sulphur in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 24: 337-340
- Koter, M., Panak, H. and Wojnowska, T. 1971. Sorption and desorption of sulphate ions by various soil sorbents. Polish J. Soil Sci. 4: 2, 103-112
- Lämmel, P. 1974. Die Verflechtungsanalyse: Wo kommt das Schwefeldioxyd tatsächlich her? Umwelt, Sonderheft Juni 1974. S. 21-29

- Lange, J. and Brumsack, H.J. 1977. Total sulphur analysis in geological and biological materials by coulometric titration following combustion. Z. Anal. Chem. 286: 361-366
- Langmuir, J. 1918. The adsorption of gases on plain surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. 40: 1361-1403
- Läuchli, A. 1972. Translocation of inorganic solutes. Ann. Rev. Plant Phys. 23: 197-218
- Lindgren and Nihlgard 1974. in: Ulrich, B., Mayer, R. and Heller, H. 1974. Data analysis and data synthesis of forest ecosystems. Göttinger Bodenkundl. Ber. 30: 267 ff
- Lowe, L.E. 1965. Sulphur fractions of selected Alberta soil profiles of the chernozemic and podzolic orders. Can. J. Soil Sci. 45: 297-303
- Luckat, S. 1978. Wirkung von SO₂ auf Werkstein. Kolloquium: Sauerstoffhaltige Schwefelverbindungen, VDI-Kommission Reinhaltung der Luft 27-28
- Malcolm, D.C. und Garforth, M.F. 1977. The sulphur: nitrogen ratio of conifer foliage in relation to atmospheric pollution with sulphur dioxide. Plant and Soil 47: 89-102
- Marsh, R.S. 1923. Bot. Gaz. 75: 100, zitiert nach Wood, J. 1942. Metabolism of sulphur in plants. Chronica Botanica 1: 1-4
- Materna, J. 1961. Einfluß des Schwefeldioxids auf die mineralische Zusammensetzung der Fichtennadeln. Naturwissenschaften 48: 723-724
- Materna, J. and Kohout, R. 1963. Uptake of SO₂ by spruce. Naturwissenschaften 50: 407

- Mayer, R. 1971. Bioelement-Transport im Niederschlagwasser und in der Bodenlösung eines Waldökosystems. Diss. Göttingen
- Mayer, R. 1972. Bioelementflüsse im Wurzelraum saurer Waldböden - Messung und Ergebnisse. Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 16: 179-206
- Mayer, R. 1978. Nasse und trockene Deposition von Schwefelverbindungen auf industrieferne Wälder und ihre Wirkung auf den Boden. Kolloquium: Sauerstoffhaltige Schwefelverbindungen. VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, 83-84
- Mayer, R. and Ulrich, B. 1977. Acidity of precipitation as influenced by the filtering of atmospheric sulphur and nitrogen compounds - its role in the element balance and effect on soil. Water, Air and Soil Pollution 7: 409-416
- Meyer, B. und Roeschmann, G. 1971. Die Lössböden am Nordrand der Mitteldeutschen Schwelle - Das Schwarzerdegebiet um Hildesheim. Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 13: 287-310
- Muth, O.H. 1970. Sulphur requirements and metabolism in plants. in: Oldfield, J.E. (Ed.): Sulfur in nutrition. S 80-96. The Avi Publishing Comp. Inc., Westport, Connecticut
- Nair, Vimala D. 1978. Aluminium species in soil solutions. Göttinger Bodenkundliche Ber. 52: 1-103
- Nair, Vimala D. and Prenzel, J. 1978. Calculations of equilibrium concentrations of mono- and polynuclear hydroxy-aluminium species at different pH and total aluminium concentrations. Zeitschr. Pflanzenern. Bodenk. (im Druck)
- Nihlgard, 1974 . in: Ulrich, B., Mayer, R. and Heller, H. (Ed.) 1974. Data analysis and data synthesis of forest eco-systems. Göttinger Bodenkund. Ber. 30: 268 ff

- Nyborg, M. and Crepin, J. 1976. Effect of sulphur dioxide on precipitation and on the sulphur content and the acidity of soils in Alberta, Canada. Proc. 1st. Intern. Symp. on Acid Precipitation and the Forest Ecosystem. USDA Forest Serv. Gen. Techn. Rep. NE-23. 767-777
- Parfitt, R.L. and Smart, R.St.C. 1978. The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. Soil Sci. Soc. Am. J. . 42: 48-50
- Pavlov, M.B. 1972. Bioelement-Inventur von Buchen- und Fichtenbeständen im Solling. Diss. Göttingen
- Perkin Elmer 1968. Analytische Methoden der Atom-Absorptions-Spektrophotometrie. lose Blattsammlung
- Rippel, A. 1921. Bioch. Z. 113, 125. zitiert nach Wood, J.G. 1942. Metabolism of sulfur in plants. Chronica Botanica 1: 1-4
- Rajan, S.S.S. 1978. Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. Soil Sci. Soc. Am. J. . 42: 39-44
- Reemtsma, J.B. 1964. Untersuchungen an Fichte und anderen Nadelbaumarten über den Nährstoffgehalt der lebenden Nadeljahrgänge und der Streu. Diss. Göttingen
- Rehm, G.W. and Caldwell, A.C. 1968. Sulphur supplying capacity of soils and the relationship to soil type. Soil Sci. 105: 355-361
- Röhrig, E., Bartels, H., Gussone, H.-A. und Ulrich, B. 1978. Untersuchungen zur natürlichen Verjüngung der Buche (*Fagus silvatica*) Forstwiss. Centralblatt 97: 121-131
- Saalbach, B. 1970. Schwefel. Landw. Schriftenreihe der Ruhrstickstoff AG "Boden und Pflanze" Nr. 144, 11-44

- Saalbach, E., Kessen, G. und Judel, G.K. 1962. Untersuchungen über die Bestimmung des Gehaltes an pflanzenverfügbaren Schwefel im Boden. Landw. Forschung 15: 6-14
- Sanders, F.E. and Tinker, P.B.H. 1975. Adsorption of sulphate by a sandy loam soil (calcic cambisol). Geoderma 13: 317-324
- Scharpenseel, H.W. und Krausse, R. 1963. Radiometrische Untersuchungen zum Umsatz von Sulfat sowie der S-Aminosäuren Cystin und Methonin in Böden und Huminsäuren. Zeitschr. Pflanzenern. Bodenkunde 101: 11-23
- Scott, N.M. and Anderson, G. 1976. Organic sulphur fractions in Scottish soils. J. Sci. Fd. Agric. 27: 358-366
- Siman, G. and Jansson, S.L. 1976. Sulphur exchange between soil and atmosphere with special attention to sulphur release directly to the atmosphere. 2. The role of vegetation in sulphur exchange between soil and atmosphere. Swedish J. Agr. Res. 6: 135-144
- Simon-Sylvestre, G. 1969. Premiers resultants d'une enquete sur le soufre total des sols cultives francais. Ann. Agron. 20: 6, 609-625
- Singh, S.S. 1974. The solubility product of gibbsite at 15°, 25° and 35°C. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 38: 415-417
- Singh, S.S. and Brydon, J.E. 1969. Solubility of basic aluminium sulfates at equilibrium in solution and in the presence of montmorillonite. Soil Sci. 107: 12-16
- Soyka, R. 1977. Einfluß kleiner pH-Änderungen auf Zusammensetzung der Bodenlösung. Diplomarbeit, Institut für Bodenkunde und Waldernährung, Göttingen
- Tabatabai, M.A. and Bremner, J.M. 1970. Comparison of some methods for determination of total sulphur in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 34: 417-420

- Tabatabai, M.A. and Bremner, J.M. 1972. Forms of sulfur and carbon, nitrogen and sulfur relationships in Iowa soils. *Soil Sci.* 114: 380-386
- Thamdrup, 1974. in Ulrich, B., Mayer, R. and Heller, H. 1974. Data analysis and data synthesis of forest ecosystems. *Göttinger Bodenkundl. Ber.* 30: 259 ff
- Thomas, M.D., Hendriks, R.H. and Hill, G.R. 1950. Sulphur metabolism of plants, effect of sulphur dioxide on vegetation. *Industr. Engin. Chem.* 42: 2231-2235
- Turner, R.C. and Singh, S.S. 1971. The role of sparingly soluble solids and cation exchange reactions in controlling conditions in soil solutions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35: 445-449
- Ullrich, R. 1978. Tonabbau und Aluminiumlagerung in sauren Waldböden. Diplomarbeit. Institut für Bodenkunde und Waldernährung, Göttingen
- Ulrich, B. 1966. Kationenaustauschgleichgewichte. *Zeitschr. Pflanzenern. Bodenk.* 113: 141-159
- Ulrich, B. 1975. Die Umweltbeeinflussung des Nährstoffhaushaltes eines bodensauren Buchenwaldes. *Forstwiss. Centralblatt* 94: 280-287
- Ulrich, B. 1978. Production and consumption of hydrogen ions in the ecosphere. Contribution prepared for the NATO-Advanced Research Institute on effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems. Toronto 22-25. May 1978 (im Druck)
- Ulrich, B., Ahrens, E. and Ulrich, M. 1971. Soil chemical differences between beech and spruce sites. *Ecological studies* 2: 171-190
- Ulrich, B., Mayer, R. and Heller, H. 1974. Data analysis and data synthesis of forest ecosystems. *Göttinger Bodenkundl. Ber.* 20: 255 ff

- Ulrich, B., Mayer, R., Khanna, P.K. und Prenzel, J. 1978. Ausfilterung von Schwefelverbindungen aus der Luft durch einen Buchenbestand. Zeitschrift Pflanzenern. Bodenk. 141: 319-325
- Ulrich, B., Mayer, R., Khanna, P.K., Seekamp, G. und Fassbender, H.W. 1977. Input, Output und interner Umsatz von chemischen Elementen bei einem Buchen- und einem Fichtenbestand. in: Müller, P. (Ed.) Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie, Göttingen 1976, 17-28, Dr. W. Junk B.V. - The Hague
- Veith, J.A. and Sposito, G. 1977. On the use of Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena. Soil Sci. Soc. Am. J. 41: 697-702
- Watanabe, F.S. and Olsen, S.R. 1965. Test of an ascorbic acid method for determining phosphorous in water and NaHCO_3 extracts from soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 29: 677-678
- Wiklander, L. 1975. The role of neutral salts in the ion exchange between acid precipitation and soil. Geoderma 14: 93-106
- Williams, C.H. and Steinbergs, A. 1958. Sulphur and phosphorus in some Eastern Australian soils. Austr. J. Agr. Res. 9: 483-491
- Williams, C.H. and Steinbergs, A. 1962. The evaluation of plant available sulphur in soils: I. The chemical nature of sulphate in some Australian soils. Plant and Soil 17: 279-294
- Williams, C.H., Williams, E.G. and Scott, N.M. 1960. Carbon, nitrogen, sulphur and phosphorous in some Scottish soils. J. Soil Sci. 11: 334-346
- Wolf, S. 1962. Die Mikrobestimmung von Chlorid durch automatische potentiometrische Titration. Application Bulletin Nr. A 10 d, Methrom AG., Herisau, Schweiz

Wood, J.G. 1942. Metabolism of sulphur in plants.

Chronica Botanica 1: 1-

Wösthoff OHG, Apparatebau 1959. Gasanalysen - Meßanlage

Anhang

1. Erläuterungen zum Programm zur Simulation des Aluminium-hydroxyd-Kationen-Sulfat-Gleichgewichts in wässrigen Lösungen

Das Programm wurde von J. Prenzel zur Verfügung gestellt; es handelt sich dabei um eine Weiterentwicklung des Programms zur Berechnung der monomeren und polymeren Aluminiumspezies in wässrigen Lösungen von Nair und Prenzel (1978) dar.

Mit den angewandten Analysenverfahren können nur die Summen aller Spezies der jeweiligen Elemente gemessen werden. Die Dissoziationen und hydrolytischen Reaktionen dieser Elemente im Wasser werden durch thermodynamische Gleichgewichtskonstanten reguliert. Adams (1967) hat beschrieben, wie man durch sukzessive Approximation in einer Lösung Ionenkonzentrationen, Ionenpaarkonzentrationen und Ionenaktivitäten berechnen kann; diese von Adams erläuterte Konzeption liegt dem Programm zugrunde.

Es wird von einer wässrigen Phase bei 25°C und 1 bar ausgegangen, bei der pH-Wert und die analytischen Konzentrationen von Aluminium, Sulfat und den Kationen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} gegeben sind. Betrachtet werden die Dissoziationsgleichgewichte zwischen Al und OH, Al und SO_4 sowie zwischen den Kationen Na, K, Ca, Mg und SO_4 , wobei nur 1-1 Ionenpaare berücksichtigt werden (also NaSO_4^- und nicht Na_2SO_4). Für jedes Ionenpaar wird eine Dissoziationskonstante vorgegeben. Löslichkeitsprodukte von Ausfällungsreaktionen gehen nicht in das Programm ein. Die Aktivitätskoeffizienten werden nach Debye-Hückel berücksichtigt; es kann eine Basisionenstärke vorgegeben werden,

welche durch andere, nicht weiter berücksichtigte Ionen verursacht wird. Die Elektroneutralitätsbedingung wird nicht ausgenutzt. Der pH-Wert ist vorgegeben.

Allgemein läßt sich das Programm, wie folgt, darstellen:

$K = (k_1, \dots)$ sei der Vektor aller bekannten Ausgangsgrößen für das Problem (analytische Konzentrationen, pH etc.) Dann kann das Problem als dreistufige implizite Funktion aufgefaßt werden.

$$I = F_1(I, C_{Al}, K)$$

$$C_{Al} = F_2(C_{Al}, C_{SO_4}, I, K)$$

$$C_{SO_4} = F_3(C_{SO_4}, C_{Al}, I, K)$$

$$I = \text{Ionenstärke}$$

$$C = \text{Konzentration eines Ions} = \text{analytisch ermittelte Konzentration eines Elements minus Konzentration der Ionenpaare dieses Elements}$$

Das Programm startet in der innersten Schleife mit den vorgegebenen analytischen Konzentrationen und der daraus folgenden Ionenstärke I und berechnet mit F_3 die Ionenpaare des Sulfats und die daraus resultierende Konzentration der Sulfationen C_{SO_4} . Mit diesem C_{SO_4} werden bei der gerade gültigen Ionenstärke I die Konzentration der verschiedenen Aluminiumspezies und die Konzentration des Al^{3+} , C_{Al} , berechnet. Mit diesem C_{Al} wird ein zweites C_{SO_4} berechnet, das sich vom ersten C_{SO_4} durch den Betrag D unterscheidet. Diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis das jeweilige D einen bestimmten vorgegebenen Wert unterschreitet. Danach wird mit den gerade gültigen Werten von C_{SO_4} und C_{Al} durch F_1 eine neue Ionenstärke I berechnet; anschließend beginnt wieder die Berechnung der Annäherungen von C_{SO_4} und C_{Al} durch F_3 und F_2 . Beendet wird die Berechnung der Approximationen, wenn D einen vorgegebenen Wert unterschreitet.

Tabelle I: Allgemeine Bodenkenndaten der Proben aus den Adsorptionsversuchen

	pH _{CaCl}	C	N	P	S	SO ₄
		%	%	µgP/gB	µg S/g B	
Bu 0-10cm	3,30	4,23	0,22	500	470 ^{&}	22
Bu 10-20cm	3,70	2,08	0,13	400	210 ^{&}	40
Bu 20-30cm	4,00	1,24	0,09	400	n.b.	88
Bu 30-40cm	4,10	0,78	0,07	410	240 ^{&}	115
Bu 40-50cm	4,18	0,64	0,05	350	160 ^{&}	119
Fi 0-10cm	3,20	4,32	0,22	480	279	70
Fi 10-20cm	3,90	1,42	0,10	330	274	173
Fi 20-30cm	4,10	0,99	0,08	330	365	317
Fi 30-40cm	4,15	0,72	0,07	380	323	313
Fi 40-50cm	4,10	0,73	0,05	330	264	264
5363	6,50	0,21	0,01	510	n.b.	n.b.
2809	3,75	0,55	0,05	310	n.b.	110
2810	4,10	0,44	0,04	270	n.b.	107

[&] Diese Daten stammen von anderen Proben der Fläche B 1 (siehe Heinrichs und Mayer, 1977)

Tabelle II: Austauschbare Kationen der Proben aus den Adsorptionsversuchen

Probe	H	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Al	AK _e
$\mu\text{val} / \text{g B}$									
Bu 0-10cm	10,7	0,52	2,20	5,49	1,77	3,58	2,22	60,4	86,9
Bu 10-20cm	2,16	1,20	1,74	3,64	1,96	0,43	3,71	59,5	74,3
Bu 20-30cm	0,66	0,23	0,84	0,50	0,40	0,28	1,71	43,9	48,5
Bu 30-40cm	0,32	0,46	0,82	2,74	1,48	0,04	0,87	33,6	40,3
Bu 40-50cm	0,00	0,39	0,79	3,19	2,51	0,01	0,65	32,9	40,4
Fi 0-10cm	14,9	0,54	1,61	5,34	1,83	3,38	5,57	73,2	106,4
Fi 10-20cm	1,41	1,04	1,38	5,79	1,62	0,17	2,51	49,6	63,5
Fi 20-30cm	0,48	0,86	1,23	3,69	1,21	0,12	1,27	45,2	54,1
Fi 30-40cm	0,17	0,99	1,56	4,24	0,98	0,04	0,58	39,7	48,3
Fi 40-50cm	0,19	0,81	1,41	3,44	1,07	0,11	0,51	41,6	49,1
5363	0,00	1,29	1,70	148,0	22,0	0,60	0,30	1,65	175,5
2809	3,28	5,09	0,74	18,2	3,57	0,0	1,45	41,5	73,8
2810	3,34	8,22	0,71	39,1	16,0	0,0	1,20	23,8	92,4

