

Stark versauerte Waldböden

Bestimmung von Säurepufferungsprozessen und
deren Effizienz am Beispiel von vier Bodenprofilen des Irchels
(Kanton Zürich)

Maëlle Mühlethaler
maellem17@hotmail.com
Matrikelnummer: 10 712 057

Betreuung:
Prof. Dr. Markus Egli, Geographisches Institut Universität Zürich
Dr. Stephan Zimmermann, Eidgenössische Forschungsanstalt für Wald,
Schnee und Landschaft WSL, Birmensdorf ZH

Abgabetermin:
30. September 2015

Zusammenfassung

Geschwindigkeit und Intensität der Bodenversauerung hängen nicht nur von standortspezifischen Faktoren und Protoneneinträgen ab, sondern werden massgeblich von den Säurepuffereigenschaften des Bodens bestimmt. Das Ziel dieser Arbeit war es, anhand von stark versauerten Bodenprofilen, welche im Zuge der Waldbodenkartierung des Kanton Zürichs in Zusammenarbeit mit der Fachstelle Bodenschutz kartiert und von Mitarbeitern der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft (WSL) Birmensdorf bezüglich chemischen und physikalischen Eigenschaften charakterisiert worden waren, herauszufinden, wie effizient diese Böden weitere Säureeinträge puffern können, und welches die dominierenden Puffersysteme sind.

Mit einem Datensatz bestehend aus chemischen und physikalischen Parametern von 29 Bodenprofilen der Region Irchel und den politischen Gemeinden Kyburg und Lindau wurde eine Gesamtbeurteilung der Bodenversauerung durchgeführt. Im Fokus der Arbeit standen vier auf höheren Deckenschottern der Mindeleiszeit entstandene Parabraunerden, welche sich in der Lage der Entkarbonatisierungsgrenze unterscheiden und ungleich stark versauert sind. Für die Laboranalysen, welche im Geographischen Institut der Universität Zürich sowie in der WSL stattfanden, wurden charakteristische Horizonte dieser Profile verwendet.

In den vier ausgewählten Bodenprofilen des Irchels dokumentierten tiefe Gehalte an Feldspat- und Glimmermineralien sowie enorme Quarzanreicherungen die aus der mehreren 100'000 Jahren andauernden Bodenentwicklung resultierende Bodenversauerung und Erschöpfung des Silikatpuffers. Die Bestimmung der Elementgehalte der Feinerde bestätigte mit Siliziumanreicherungen die intensive Verwitterung gegen oben in den Profilen. Tiefgründige Versauerung und die daran gekoppelte Tonzerstörung sowie die für Parabraunerden typische Tonverlagerung erschwerten das Erkennen von Verwitterungssequenzen des Tonmineralbestandes innerhalb der Bodenprofile. In den Zwischenschichten von Vermiculiten eingelagerte Aluminiumhydroxokomplexe reduzierten die Kationenaustauschkapazität, agierten jedoch auch als Säurepuffer. Kaolinit, ein ungeladenes, nichtquellfähiges Zweischichttonmineral, welches das Endstadium der Silikatverwitterung darstellt und typisch für versauerte und verwitterte Böden ist, charakterisierte alle untersuchten Bodenhorizonte. Die Bestimmung von schwach kristallinen amorphen Bodenbestandteilen zeigte, dass die Böden keine speziell hohen oder tiefen Gehalte dieser enthalten. Batch Säure Experimente indizierten, dass Horizonte mit einem grösseren Vorrat an verwitterbaren Silikaten sowie mit mehr austauschbaren basischen Kationen am Kationenaustauschkomplex Säureeinträge effizienter puffern und dabei mehrheitlich basische Kationen gelöst werden. Die beste Pufferkraft wurde in denjenigen Horizonten nachgewiesen, welche direkt auf die Entkarbonatisierungsgrenze treffen. In den intensiver versauerten Horizonten war die Lösung von Al^{3+} die Hauptpufferreaktion. Nach einem Monat Kontaktzeit mit Säure steigerte sich die Pufferleistung aller Horizonte gegenüber den kürzeren Reaktionszeiten signifikant. Der Aluminiumpuffer gewann nach einem Monat an Relevanz, aber auch die Silikatverwitterung führte zu effizienterer Säurepufferung.

Während die Mineralogie und die Elementgehalte der Feinerde Indikatoren für die Bodenversauerung lieferten, konnten mit den Batch Säure Experimenten die Effizienz der Säurepufferung beurteilt und mittels Kationenanalyse die dominierenden Puffersysteme bestimmt werden. Dank einfachem Versuchsaufbau und der Generierung von absoluten Werten erwiesen sich diese Experimente als sehr nützlich. Für weitere Studien könnten die Anzahl an zugegebenen Säurestärken reduziert und die Reaktionszeiten verlängert werden. Mit vorhandenen Ressourcen würde eine alle Bodenhorizonte eines Profils abdeckende Analyse die Berechnung der Pufferkraft des ganzen Profils ermöglichen.

Inhalt

Zusammenfassung.....	I
Inhalt.....	II
Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis.....	VI
Glossar.....	VIII
Vorwort.....	IX
1 Einleitung.....	1
1.1 Hintergrund.....	1
1.1.1 Ursachen der Bodenversauerung.....	1
1.1.2 Folgen der Bodenversauerung.....	2
1.1.3 Säurepufferung.....	3
1.2 Stand der Forschung.....	5
1.2.1 Waldböden.....	5
1.2.2 Beurteilung der Bodenversauerung.....	5
1.3 Waldbodenkartierung im Kanton Zürich.....	6
1.4 Fragestellung.....	6
2 Methoden.....	8
2.1 Datenlage und Gesamtbeurteilung der Bodenversauerung.....	8
2.2 Auswahl der Bodenprofile und Bodenhorizonte für die Laboranalysen.....	10
2.3 Gesamtmineralogie und Elementgehalte der Feinerde.....	23
2.3.1 Röntgendiffraktion (XRD).....	23
2.3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF).....	24
2.4 Tonmineralogie.....	25
2.4.1 Tonextraktion.....	25
2.4.2 Röntgendiffraktion (XRD).....	26
2.4.3 DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformation).....	28
2.5 Schwach kristallines Aluminium, Eisen und Mangan.....	28
2.6 Batch Säure Experimente.....	29
2.7 Statistische Analyse und Datenauswertung.....	31
3 Resultate.....	32
3.1 Gesamtbeurteilung der Bodenversauerung.....	32
3.2 Gesamtmineralogie und Elementgehalte der Feinerde.....	36
3.2.1 XRD.....	36
3.2.2 XRF.....	39
3.2.3 DRIFT.....	40
3.3 Tonmineralogie.....	41
3.3.1 XRD.....	41
3.3.2 DRIFT.....	50
3.4 Schwach kristallines Aluminium, Eisen und Mangan.....	51
3.5 Batch Säure Experimente.....	53
3.5.1 Säurepufferung.....	53
3.5.2 Veränderungen der Kationen im Extrakt.....	55
3.5.3 Kinetik der Säurepufferung.....	60
4 Diskussion.....	65
4.1 Gesamtbeurteilung der Bodenversauerung.....	65
4.2 Gesamtmineralogie und Elementgehalte der Feinerde.....	67

4.2.1	Gesamtmineralogie	67
4.2.2	Elementgehalte der Feinerde	68
4.3	Tonmineralogie.....	69
4.4	Schwach kristallines Aluminium, Eisen und Mangan	72
4.5	Batch Säure Experimente	73
4.5.1	Kinetik der Säurepufferung	79
4.6	Unsicherheiten	80
4.6.1	(Ton)mineralogie	80
4.6.2	Batch Säure Experimente	80
5	Schlussfolgerungen.....	81
6	Ausblick	83
7	Literatur	85
8	Anhang	90

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Häufigkeitsverteilung der pH-Werte von 927 Bodenproben (Schwertmann & Fischer, 1982) ..	4
Abb. 2: Kartenausschnitt mit den 29 Bodenprofilen der Region Irchel sowie Kyburg und Lindau	10
Abb. 3: Kartenausschnitt mit den vier im Fokus stehenden Bodenprofilen des Irchels	11
Abb. 4: Profil 897	13
Abb. 5: Profil 1001	14
Abb. 6: Profil 1007	15
Abb. 7: Profil 1015	16
Abb. 8: Bodenchemische Grössen des Profils 897	17
Abb. 9: Bodenchemische Grössen des Profils 1001	18
Abb. 10: Bodenchemische Grössen des Profils 1007	19
Abb. 11: Bodenchemische Grössen des Profils 1015	20
Abb. 12: Korngrössenverteilung	22
Abb. 13: Pulverproben (Profil 897) bereit zur Messung mittels XRD	23
Abb. 14: Pulverproben (Profil 897) bereit zur Messung mittels XRF	24
Abb. 15: Aufgewirbelte Tonsuspension und sedimentierte Tonfraktion	26
Abb. 16: Mit EG gesättigte Tonproben auf Glasplättchen und XRD-Halterung	27
Abb. 17: Oxalataufschluss bereit zur Messung mittels AAS	29
Abb. 18: pH-Elektrode mit verwendetem Gefäss für die Batch Säure Experimente	30
Abb. 19: Häufigkeitsverteilung der pH-Werte der 173 Bodenproben, gruppiert in 0.2 pH-Einheiten .	32
Abb. 20: Mittlere BS mit Standardfehler sowie prozentuale Austauschbelegung der 173 Bodenproben mit kumulativer Häufigkeitsverteilung der pH-Werte (rechte y-Achse)	33
Abb. 21: Herleitung der Empfindlichkeit für eine Abnahme des pH-Wertes bei anhaltender Protonenbelastung. Das schwarze Dreieck zeigt das Profil 1015. Die Profile 897, 1001, 1007 sowie sieben weitere Profile sind nicht dargestellt, da sie keine Feinerde bis 100 cm Tiefe im schlecht gepufferten pH-Bereich der Säureklassen 2 und 3 aufweisen	34
Abb. 22: Kriterien zur Beurteilung der Empfindlichkeit für eine Abnahme der BS. Die Vertikalen zeigen die drei Bereiche mittlerer gewichteter KAK. Die Horizontalen zeigen die vier Bereiche verschiedener Anteile empfindlicher Feinerde. Die schwarzen Dreiecke stehen von links nach rechts für die Profile 1015, 1001, 1007 und 897. Sieben Profile sind nicht dargestellt, da sie keine Feinerde bis 100 cm Tiefe im kritischen pH-Bereich von 3.2–5 aufweisen	34
Abb. 23: Stand der Bodenversauerung, Empfindlichkeit für eine Abnahme des pH-Wertes, Empfindlichkeit für eine Abnahme der BS, Empfindlichkeit für Al-Toxizität der 29 Bodenprofile	35
Abb. 24: Gesamtbeurteilung der Bodenversauerung der 29 Bodenprofile	36
Abb. 25: DRIFT-Messergebnisse, Max-Min standardisiert über den Bereich 1000-400 cm^{-1} . Dargestellt Absorbanz 1000-600 cm^{-1}	41
Abb. 26: Tonmineralogie-Diffraktrogramme des Profils 897	43
Abb. 27: Tonmineralogie-Diffraktrogramme des Profils 1001	45
Abb. 28: Tonmineralogie-Diffraktrogramme des Profils 1007	47
Abb. 29: Tonmineralogie-Diffraktrogramme des Profils 1015	49
Abb. 30: DRIFT-Messergebnisse, Max-Min standardisiert über den Bereich 3800-3000 cm^{-1} . Dargestellt Absorbanz 3800-3200 cm^{-1}	50
Abb. 31: Schwach kristalline Formen [g/kg]	52
Abb. 32: Vorrat an schwach kristallinen Formen [kg/m^2] und Feinerde [kg/m^2]	52
Abb. 33: Klassierung der Bodenhorizonte bezüglich Menge der konsumierten Protonen, unabhängig von der Reaktionszeit	54
Abb. 34: Gelöste basische Kationen ($\text{Ca}^{2+}+\text{K}^{+}+\text{Mg}^{2+}$) und Al^{3+} nach 10 cmol_e/kg Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit	58

Abb. 35: Molare Verhältnisse der basischen Kationen nach 10 cmol _c /kg Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit	59
Abb. 36: Gelöstes Fe ³⁺ und Mn ²⁺ nach 10 cmol _c /kg Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit	59
Abb. 37: Gelöstes Si ⁴⁺ nach 0.6, 1, 3, 10 cmol _c /kg Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit.....	60
Abb. 38: Zeitlicher Verlauf des Anteils verbrauchter an zugeführten Protonen [%] nach 0.6 cmol _c /kg Säurezufuhr	61
Abb. 39: Zeitlicher Verlauf des Anteils verbrauchter an zugeführten Protonen [%] nach 10 cmol _c /kg Säurezufuhr	61
Abb. 40: Anteil verbrauchter an zugeführten Protonen [%] nach 24 h Reaktionszeit.....	63
Abb. 41: Anteil verbrauchter an zugeführten Protonen [%] nach 1 Monat Reaktionszeit	63
Abb. 42: Veränderungen der Kationen im Extrakt von 24 h zu 1 Monat Reaktionszeit nach 10 cmol _c /kg Säurezufuhr	64
Abb. 43: H ⁺ -Deposition und Niederschlag im jährlichen Verlauf zwischen 1985 und 2012, gemessen in Dübendorf (BAFU & EMPA, 2014)	73
Abb. 44: Gesamtmineralogie-Diffraktogramm des Profils 897	98
Abb. 45: Gesamtmineralogie-Diffraktogramm des Profils 1001	98
Abb. 46: Gesamtmineralogie-Diffraktogramm des Profils 1007	99
Abb. 47: Gesamtmineralogie-Diffraktogramm des Profils 1015	99
Abb. 48: Zeitlicher Verlauf der pH-Werte (Durchschnitt der drei Replikate) des Profils 897 ohne Säurezufuhr	100
Abb. 49: Zeitlicher Verlauf der pH-Werte (Durchschnitt der drei Replikate) des Profils 1001 ohne Säurezufuhr	100
Abb. 50: Zeitlicher Verlauf der pH-Werte (Durchschnitt der drei Replikate) des Profils 1007 ohne Säurezufuhr	100
Abb. 51: Zeitlicher Verlauf der pH-Werte (Durchschnitt der drei Replikate) des AB Horizonts (Profil 1015) ohne Säurezufuhr	101
Abb. 52: Zeitlicher Verlauf der pH-Werte (Durchschnitt der drei Replikate) des BC Horizonts (Profil 1015) ohne Säurezufuhr	101

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Puffersubstanzen, Reaktionen, pH-Bereiche, Bodenchemische Veränderungen (Schwertmann et al., 1987)	4
Tabelle 2: Beurteilungskriterien der sieben Versauerungsgruppen (Zimmermann, 2011)	9
Tabelle 3: Lage der Profile im Gelände.....	12
Tabelle 4: Humusformen.....	12
Tabelle 5: Lage der Entkarbonatisierungsgrenze	21
Tabelle 6: Profil- und Horizontauswahl, Horizontmächtigkeit, Feinerdegehalt, organische Substanz .	21
Tabelle 7: XRD-Messeinstellungen für die Pulverproben.....	24
Tabelle 8: KAK [cmol _c /kg] ausgewählter Tonminerale bei pH-Wert 7 (Velde & Meunier, 2008)	25
Tabelle 9: XRD-Messeinstellungen für die Tonproben.....	28
Tabelle 10: In den Batch Säure Experimenten verwendete Bodenhorizonte	30
Tabelle 11: Nachweisgrenzen der Kationenbestimmung mittels ICP-OES.....	31
Tabelle 12: Säurestatus, Status der BS, Status der KAK der 29 Bodenprofile	33
Tabelle 13: Einteilung der vier Profile des Irchels in die Kategorien der Gesamtbeurteilung der Bodenversauerung	36
Tabelle 14: Vorhandene Mineralien [%] gemäss XRD.....	37
Tabelle 15: Feldspat/Quarz-Verhältnisse	38
Tabelle 16: Resultate der Korrelationsanalyse nach Pearson für die KAK, das Feldspat/Quarz-Verhältnis, den pH-Wert, den Quarzanteil, den Anteil Tonminerale mit hoher KAK sowie für die BS. Ein Sternchen (*) bedeutet ein signifikantes Resultat auf einem Signifikanzniveau von 0.05. Zwei Sternchen (**) zeigen, dass das Resultat auf einem Niveau von 0.01 signifikant ist.....	38
Tabelle 17: Elementgehalte [g/kg] in der Feinerde gemäss XRF.....	39
Tabelle 18: Vorhandene Tonminerale gemäss XRD und DRIFT.....	51
Tabelle 19: Klassierung der Bodenhorizonte bezüglich Puffereffizienz, unabhängig vom Zeitintervall und Säurezufuhr	55
Tabelle 20: Veränderungen der Kationen im Extrakt [mmol/kg] nach Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit	56
Tabelle 21: Veränderungen der Kationen im Extrakt [mmol/kg] nach Säurezufuhr und 1 Monat Reaktionszeit	57
Tabelle 22: Prozentuale Zunahme des Protonenverbrauchs [%] nach 1 Monat im Vergleich zu 24 h Reaktionszeit	62
Tabelle 23: Zeitlich signifikante Unterschiede des prozentualen Protonenverbrauchs	62
Tabelle 24: Standorteigenschaften der 29 Bodenprofile	90
Tabelle 25: Chemische und physikalische Parameter der 29 Bodenprofile	91
Tabelle 26: pH-Werte in 0.01M NaCl vor Säurezufuhr, Durchschnitt der drei Replikate, Standardabweichung in Klammern	102
Tabelle 27: pH-Werte in 0.01M NaCl nach Säurezufuhr, Durchschnitt der drei Replikate, Standardabweichung in Klammern	102
Tabelle 28: Protonenverbrauch [cmol _c /kg], Durchschnitt der drei Replikate, Standardabweichung in Klammern	103
Tabelle 29: Anteil verbrauchter an zugeführten Protonen [%], Durchschnitt der drei Replikate, Standardabweichung in Klammern	104
Tabelle 30: Protonenverbrauch bezogen auf die Feinerdemenge [mol/m ²]	105
Tabelle 31: Kationen im Extrakt [mmol/kg] in 0.01M NaCl vor Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit, Durchschnitt der drei Replikate, Standardabweichung in Klammern	105

Tabelle 32: Kationen im Extrakt [mmol/kg] in 0.01M NaCl nach Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit, Durchschnitt der drei Replikate, Standardabweichung in Klammern.....	106
Tabelle 33: Kationen im Extrakt [mmol/kg] in 0.01M NaCl nach Säurezufuhr und 1 Monat Reaktionszeit, Durchschnitt der drei Replikate, Standardabweichung in Klammern	107

Glossar

AAS	Atomabsorptionsspektrometer
Al	Aluminium
Al, Fe, Mn(ox)	mit Oxalat extrahierbare Formen von Aluminium, Eisen und Mangan
BS	Basensättigung: Prozentualer Anteil von Natrium, Kalzium, Magnesium, Kalium an der Kationenaustauschkapazität
Ca	Kalzium
EG	Ethylenglykol
Fe	Eisen
HI – Minerale	„hydroxy-interlayered“ Minerale (Minerale mit Aluminiumhydroxokomplexen in den Zwischenschichten)
HIS	„hydroxy-interlayered smectite“ (Smectit mit Aluminiumhydroxokomplexen in den Zwischenschichten)
HIV	„hydroxy-interlayered vermiculite“ (Vermiculit mit Aluminiumhydroxokomplexen in den Zwischenschichten)
K	Kalium
KAK	Kationenaustauschkapazität
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
N	Stickstoff
Na	Natrium
Si	Silizium

Vorwort

Im Bachelorstudium entwickelte sich mein Interesse für die Bodenkunde sowie für die Geochronologie. Durch die Wahl entsprechender Vertiefungen am Geographischen Institut der Universität Zürich sowie durch den Besuch ergänzender Vorlesungen an der ETH wurde mein Wissen gefestigt und meine Begeisterung für diese Themen verstärkte sich. Im Masterstudium erhielt ich die Möglichkeit während eines Praktikums bei der Fachstelle Bodenschutz des Kantons Zürich einen Einblick in die praktische Anwendung der Bodenwissenschaft zu bekommen. Dadurch wurde mir bewusst, dass ich mich in der Masterarbeit mit einer praxisbezogenen Problemstellung der Bodenkunde/Bodenchemie auseinandersetzen wollte. Herr Dr. Stephan Zimmermann von der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft und Herr Prof. Dr. Markus Egli von der Universität Zürich gaben mir die Möglichkeit, in der Forschungseinheit Waldböden und Biogeochemie (WSL) sowie in der Abteilung für Geomorphologie am Geographischen Institut (UZH) die Säurepuffereigenschaften von sauren Waldböden des Kantons Zürich zu untersuchen.

Mein Dank gilt meinen beiden Hauptbetreuern, welche diese Masterarbeit ermöglichten und mich dabei unterstützen. Danken möchte ich ausserdem Barbara Zollinger und Dr. Dagmar Brandová, die mir bei der Extraktion der Tonfraktion und der Röntgendiffraktion halfen. Für die Unterstützung bei der Oxalateextraktion sowie bei der Bestimmung der Elementgehalte der Feinerde mittels XRF bedanke ich mich bei Sandra Röthlisberger. Auch möchte ich den Mitarbeitenden der Forschungseinheit Waldböden und Biogeochemie der WSL, die mir Tipps für die Laborarbeit gaben und mir die verwendeten Daten und Bodenproben zur Verfügung stellten, einen Dank aussprechen. Des Weiteren bedanke ich mich für die Messung der Kationen bei den Mitarbeitenden des Zentrallabors der WSL. Abschliessend bin ich meinen Eltern dankbar für den Rückhalt während der Durchführung meiner Arbeit.

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Der Säurezustand des Bodens beeinflusst biologische, chemische und physikalische Prozesse und ist somit eine der wichtigsten Steuergrößen im Boden-Pflanzensystem. Er ist die treibende Kraft der Bodenbildung, indem er die Zusammensetzung der Vegetation sowie die Diversität und Aktivität von Mikroorganismen direkt beeinflusst. Indirekt wird durch den Säurezustand die biologische Verfügbarkeit von Nährstoffen und toxischen Elementen geregelt. Zur Beurteilung des Säurezustandes ist der pH-Wert alleine nicht aussagekräftig genug, weil er zu wenig über die Qualität der Bodenfestphase aussagt, jahresszeitlich schwankt sowie von der sich über dem Boden befindenden Pflanzendecke abhängt. Deshalb werden zur Kennzeichnung des Säurezustandes und des Ausmasses der Versauerung Parameter wie die Austauschbelegung von einzelnen Ionen oder die BS verwendet (Walthert et al., 2004; Brady & Weil, 2007). Schwer abbaubare Streu (Nadelhölzer, Zwergsträucher), kühl-feuchtes Klima und saure Böden hemmen die biologische Aktivität. Gehemmte Umsetzung und langsamer Abbau der organischen Bodensubstanz sind die Folge. Dies führt zu einem selbstverstärkenden Prozess: Es bilden sich organische Auflagehorizonte sowie organische Säuren. Nährstoffkationen werden aus dem Boden ausgewaschen. Fehlende Nährstoffe reduzieren die biologische Aktivität, was wiederum die Streuakkumulation sowie die Freisetzung von organischen Säuren begünstigt (Walthert et al., 2004; Scheffer & Schachtschabel, 2010).

Bodenversauerung ist ein dynamischer Prozess, der aus der Bilanz von Säureeinträgen bzw. Säureproduktion und Pufferung resultiert. Geschwindigkeit und Ausmass der Versauerung hängen nicht nur von standortspezifischen Faktoren (Vegetation, Temperatur, Niederschlag, Bodeneigenschaften wie z.B. Wasserdurchlässigkeit) ab, sondern auch massgeblich von der Säurepufferungseffizienz des Bodens: Böden besitzen Puffersysteme, welche Protonen neutralisieren und so den pH-Wert je nach Kapazität und Kinetik unterschiedlich lange konstant halten können. Deshalb führen Säureeinträge nicht unmittelbar zu einer Veränderung des Säurezustandes (Schwertmann & Fischer, 1982).

1.1.1 Ursachen der Bodenversauerung

1.1.1.1 *Natürliche Ursachen*

Bodenversauerung wird durch hohe Niederschlagsmengen, kalkarmes, grobkörniges Ausgangsgestein, Kuppenlage, fortgeschrittene Bodenentwicklung und geringe biologische Aktivität begünstigt (Brady & Weil, 2007). Unter humiden Klimabedingungen ist die Versauerung während der Bodenbildung ein natürlicher Vorgang, weil durch Niederschläge (Regenwasser hat einen pH-Wert von 5.6) oder bodeninterne Prozesse mehr Protonen eingetragen werden, als der Boden neutralisieren kann. Bodeninterne, die Versauerung antreibende Prozesse sind: Bildung von Kohlensäure bei der biologischen Oxidation von Biomasse oder bei Wurzelatmung, Oxidation von organisch gebundenem Stickstoff aus Streu und Humus, Ausscheidung von Protonen aus Wurzeln bei der Aufnahme von Nährstoffkationen, Bildung von organischen Säuren beim unvollständigen Abbau der organischen Bodensubstanz. Organisches Bodenmaterial besitzt funktionelle organische Gruppen, von welchen sich Protonen lösen können (Walthert et al., 2004; Brady & Weil, 2007). Durch freigesetzte Protonen werden basisch wirkende Kationen (Basekationen) von den Austauscherplätzen verdrängt und ausgewaschen (Scheffer & Schachtschabel, 2010). Wird die organische Substanz später an einem anderen Ort mineralisiert, spricht man von räumlicher und zeitlicher Entkoppelung der Stoffkreisläufe, was ebenfalls zu einem Ungleichgewicht zwischen basisch und sauer wirkenden Kationen führt (Walthert et al., 2004).

Die Hauptursache für die Versauerung der in dieser Arbeit untersuchten Böden ist das hohe Bodenalter und der lang anhaltende Angriff von Säureeinträgen sowie die damit gekoppelte Verwitterung und Nährstoffauswaschung.

1.1.1.2 *Anthropogene Ursachen*

Atmosphärische Deposition von aus anthropogenen Emissionsquellen (Verbrennung, Motorfahrzeugverkehr, industrielle Prozesse, Land- und Forstwirtschaft) stammenden sauer wirkenden Molekülen wie Schwefeldioxid (SO₂), Schwefelsäure (H₂SO₄), Kohlenstoffmonoxid (CO), Salpetersäure (HNO₃) sowie Stickoxidverbindungen (NO_x) führen zur Bodenversauerung (Graf Pannatier et al., 2004). Säureeinträge stammen auch aus der Nitrifizierung von Ammonium aus landwirtschaftlichen Mineraldüngern (Walthert et al., 2004). Atmosphärische Stickstoff- und Schwefeldepositionen erhöhten sich seit den präindustriellen Zeiten um ein Vielfaches (Bouwman et al., 2002). In den 1970er Jahren jedoch wurde nachgewiesen, dass die Schwefelemissionen zurückgingen, während diejenigen von Stickstoff weiter anstiegen (Bini & Bresolin, 1998). In den 1980er und 1990er Jahren nahm die atmosphärische Deposition von Schwefel als Folge der SO₂-Reduktionen dank Luftreinhalteverordnungen weiter ab und stabilisierte sich auf einem nahezu vorindustriellen Niveau (BAFU & EMPA, 2014). In den 1990er Jahren wurden auch die Stickstoffemissionen eingedämmt. In den meisten europäischen Ländern pendelten sie sich seit jenem Zeitpunkt ein, sind aber in Städten nach wie vor auf einem belastend hohen Niveau (Graf Pannatier et al., 2005; BAFU & EMPA, 2014). Mit der Luftreinhalteverordnung (1985) wurden in der Schweiz dank Emissionsvorschriften für Heizungen, Industrieanlagen, Motorfahrzeuge, Qualitätsvorschriften für Brenn- und Treibstoff, Lenkungsabgaben sowie der Förderung des öffentlichen Verkehrs Emissionen aller Luftschadstoffe reduziert. Obwohl der Ausstoss von Luftschadstoffen rückläufig ist, ist an verkehrsreichen Strassen und in grösseren Städten die Atemluft stets mit Luftfremdstoffen (Stickoxide, Feinstaub, Ozon) belastet (BAFU, 2015).

1.1.2 Folgen der Bodenversauerung

1.1.2.1 *Auswirkungen auf Natur und Umwelt*

In den 1970er Jahren wurden in Europa Rückzüge des Waldes festgestellt. Die Rede war vom sogenannten „Waldsterben“ aufgrund von saurem Regen sowie trockener Säuredeposition. Atmosphärische Schadstoffeinträge in Form von saurem Regen können das Waldökosystem aus dem natürlichen Gleichgewicht bringen und Bodenversauerung induzieren (Bini & Bresolin, 1998). Säureeinträge in den Boden beeinflussen die Pflanzenproduktion und verändern die Nährstoffverfügbarkeit. Mit der Senkung des pH-Wertes verbunden ist die Auswaschung von Nährstoffen sowie die Mobilisierung von Al-Spezies und anderen (Schwer-)Metallen (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn), welche phytotoxisch wirken und zu Gewässerkontamination führen können (Bini & Bresolin, 1998; Graf Pannatier et al., 2004; Walthert et al., 2004). Sehr stark versauerte Böden stellen den Pflanzen weniger Nährstoffe zur Verfügung. Dies kann das Wurzelwachstum, die Standfestigkeit und die Wasserversorgung von Bäumen gefährden. Die Nährstoffgehalte in Blättern und Nadeln (sogenannte Blattspiegelwerte) nehmen ab. Bei Nadelbäumen muss mit Nadelverlust und Nadelvergilbung gerechnet werden (Alewell et al., 2000). Bei hoher Al-Konzentration in der Bodenlösung wird die Aufnahme von Ca und Mg erschwert, was zu einer un- ausgeglichenen Pflanzenernährung führt. Mobiles Al in der Bodenlösung schädigt die Zellmembran der Wurzeln, wodurch weniger Nährstoffe aufgenommen werden, das Feinwurzelwachstum beeinträchtigt und das Wurzel/Spross-Verhältnis junger Pflanzen verkleinert wird. Phosphatmangel kann als sekundäre Folge des gehemmten Wurzelwachstums auftreten. Weil die Mykorrhizierung reduziert wird, ist die Aufnahme von Nährstoffen und Wasser beeinträchtigt. Bäume werden stressanfälliger gegenüber Frost, Trockenheit, Insekten- und Pilzbefall. Besonders in der Schweiz, wo Waldböden weder bearbeitet, noch gekalkt oder gedüngt werden, wirken solche Schäden und können die Vitalität von Wäldern durch hohe Säureeinträge minimieren (Bouwman et al., 2002; Walthert et al., 2004; Brady & Weil, 2007; Scheffer & Schachtschabel, 2010).

Ebenso beeinflusst Säuredeposition die Aktivität von Mikroorganismen und damit die Enzymaktivität, was Auswirkungen auf die Mineralisierung von organischem Material hat. Die toxische Wirkung von Al sowie die gehemmte Mikroorganismen- und Regenwurmaktivität reduzieren die Lockerung und Belüftung des Bodens, was in Bodenverdichtung oder Staunässebildung resultieren kann (Veerhoff, 1992).

Pflanzenarten, die toleranter gegenüber Azidität sind, verdrängen empfindliche Arten (Bini & Bresolin, 1998; Blake & Goulding, 2002).

1.1.2.2 *Auswirkungen auf die Mobilität von Elementen in der Bodenlösung*

Die Mobilisierung von Metallen ist eine Funktion der Verwitterungsrate und individueller Empfindlichkeit gegenüber Säureeinträgen. Mangan und Cadmium sind am empfindlichsten gegenüber einer Absenkung des pH-Wertes: Ihre Mobilisierung bzw. erhöhte Pflanzenverfügbarkeit beginnt bei pH-Werten zwischen 5.5 und 6, gefolgt von Zink, Nickel und Kupfer bei pH-Werten zwischen 5.0 und 5.5. Fällt der pH-Wert unter 4.5, wird Blei mobil. Die höchsten Konzentrationen von austauschbaren Cadmium, Zink und Mangan liegen bei pH-Wert 4 vor, jene von Kupfer und Nickel bei pH-Werten unter 4. Organisches Material reduziert die Mobilität der Schwermetalle durch Komplexbildung in der Reihenfolge Kupfer > Cadmium > Blei (Blake & Goulding, 2002).

1.1.3 Säurepufferung

“Soils tend to resist change in the pH of the soil solution when either acid or base is added. This resistance to change is called buffering”, (Brady & Weil, 2007). Säurepufferung verhindert Fluktuationen der Bodenreaktion, was Pflanzen und Bodenmikroorganismen schaden würde. Je besser ein Boden gepuffert ist, desto weniger stark sinkt der pH-Wert bei Säureeinträgen. Böden besitzen Puffersubstanzen, welche in bestimmten pH-Bereichen aktiviert werden. Der pH-Wert wird solange auf einem der jeweiligen Pufferreaktion eigenen Niveau gehalten, wie das entsprechende System funktioniert bzw. solange seine Kapazität nicht aufgebraucht ist (Ulrich, 1981). Gravierend wird die Versauerung, wenn die Puffersysteme irreversibel erschöpft sind und die Säureneutralisationskapazität so stark abnimmt, dass weitere Säureeinträge nicht mehr ausreichend gepuffert werden, wodurch der pH-Wert tiefer sinkt (Scheffer & Schachtschabel, 2010). Die Säurepufferung wird durch Art, Menge, Verteilung und Reaktionsbereitschaft der Puffersubstanzen bestimmt. Je mehr ein Boden davon enthält, desto grösser ist die Pufferkapazität und je schneller die Substanz reagiert, desto höher ist die Pufferrate. Solange die Rate der gesamten Säurebelastung die Rate eines bestimmten Puffers nicht übersteigt, verharrt der pH im Bereich des entsprechenden Puffers (Walthert et al., 2004). Weil die Fähigkeit eines Bodens, Säure zu puffern, Information zur Widerstandsfähigkeit gegenüber Säureeinträgen gibt, ist die Pufferkapazität ein äusserst wichtiger bodenchemischer Parameter, anhand dessen weitere im Boden ablaufende, ökologisch relevante Prozesse prognostiziert werden können (Nätscher & Schwertmann, 1991). Die Pufferkapazität ist somit von grösserer Bedeutung als der pH-Wert (Pertusatti & Prado, 2007).

Die Auswirkungen der Säureeinträge werden in dieser Arbeit mit dem Hintergrund der Pufferungsprozesse direkt am Boden untersucht und nicht an den Veränderungen der Pflanzen. Dies bringt den Vorteil, dass Prognosen zur Weiterentwicklung der Bodenreaktion abgeleitet werden können (Starr et al., 1996).

1.1.3.1 *Säurepufferungsprozesse in unterschiedlichen pH-Bereichen*

Ulrich (1981) untersuchte als einer der ersten die für einzelne pH-Bereiche charakteristischen Säurepufferungsprozesse. Weiterentwicklungen stammen von Schwertmann und Fischer (1982), Schwertmann et al. (1987), Nätscher und Schwertmann (1991). Grundlagen bildet bei allen die Einteilung von Bodenproben in pH-Klassen, wie es die Abb. 1 von Schwertmann und Fischer (1982) zeigt. Angewandt wird dies auch bei Walthert et al. (2004), Blaser et al. (2008b, 2008c), Zimmermann und Luster (2013) bei der Klassierung des Versauerungszustandes von Waldböden. Das Histogramm verdeutlicht, dass in einem grossen Probenkollektiv nicht gleich viele Bodenproben den einzelnen pH-Bereichen zugeordnet werden und die pH-Bereiche somit durch unterschiedlich effiziente Pufferprozesse charakterisiert werden. Bereiche ausserhalb der Hauptpufferprozesse sind in einer Häufigkeitsverteilung weniger stark mit Bodenproben besetzt. Diese Bereiche werden bei Protonenzufuhr schneller durchlaufen.

Die bimodale Häufigkeitsverteilung illustriert, dass dem pH-Bereich zwischen 4.6 und 5.6 weniger Proben zugeordnet wurden als darunter und darüber. Bei der Bodenversauerung durchlaufen Böden folglich eine diskontinuierliche pH-Veränderung.

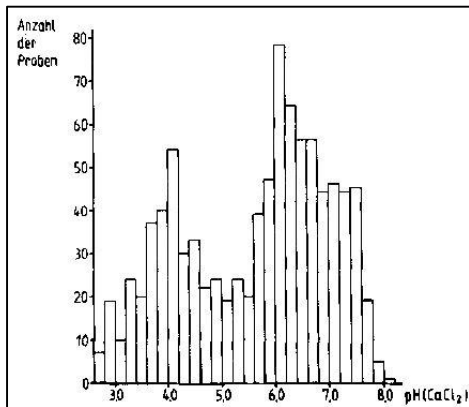


Abb. 1: Häufigkeitsverteilung der pH-Werte von 927 Bodenproben (Schwertmann & Fischer, 1982)

Weil auf die einzelnen für diese Arbeit relevanten Puffersubstanzen und die ablaufenden Reaktionen später im Detail eingegangen wird, wird hier vorerst nur die von Schwertmann et al. (1987) entwickelte Übersicht gezeigt.

Tabelle 1: Puffersubstanzen, Reaktionen, pH-Bereiche, Bodenchemische Veränderungen (Schwertmann et al., 1987)

Puffersubstanzen	Reaktion	pH-Wert	Bodenchemische Veränderung
Erdalakkarbonate			
Karbonat	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$	8 - 6.5	Verlust von CaCO_3 als $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
Hydrogenkarbonat	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7 - 4.5	
Austauscher mit variabler Ladung			
Tonminerale	$\text{TM-OHM} + \text{H}^+ \rightarrow \text{TM-OH}_2 + \text{M}^{+1}$	8 - <5	Verlust austauschbarer Kationen, Protonierung variabler Ladung
	$\text{TM-OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{TM-OH}_2^+$	6 - <3	
Huminstoffe	$\text{R-(COO)M} + \text{H}^+ \rightarrow \text{R-(COO)H} + \text{M}^+$	6 - <3	
	$\text{R-NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{R-NH}_3^+$	>7 - 4	
Silikate			
primäre Silikate	$-(\text{SiO})\text{M} + \text{H}^+ \rightarrow -(\text{SiOH}) + \text{M}^+$	<7	Freisetzung basischer Gitterkationen, Tonmineralbildung
Tonminerale ohne permanente Ladung	$-(\text{SiO})_3\text{Al} + 3\text{H}^+ \rightarrow -(\text{SiOH})_3 + \text{Al}^{3+}$	<7	Tonzerstörung, austauschbares Al, Al in der Bodenlösung, Zwischenschicht-Al, Verlust von KAK und austauschbaren Kationen, Freisetzung von Gitterkationen (Mg, Al)
Tonminerale mit permanenter Ladung Oktaedrisch, Tetraedrisch	$\text{Mg}(\text{O},\text{OH})\text{-M} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{M}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{AlO}_2\text{-M} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{M}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	<4.5	
Oxide/Hydroxide			
Al-Hydroxide, Zwischenschicht-Al	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	4.8 - 3	Al in der Bodenlösung, austauschbares Al, Erhöhung der KAK
Al-OH-Sulfate	$\text{AlOHSO}_4 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	4.5 - 3	Sulfatfreisetzung
Fe-Oxide/Hydroxide ohne Reduktion	$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	<3	austauschbares Fe, Mn, Fe, Mn in der Bodenlösung
Fe-Oxide/Hydroxide mit Reduktion	$4\text{FeOOH} + \text{CH}_2\text{O} + 8\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	<7	
Mn-Oxide/Hydroxide mit Reduktion	$2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	<8	

Solange ein Boden verwitterbare Minerale (Karbonate und bei tieferem pH-Wert primäre Silikate) enthält, können Protoneneinträge lange gepuffert werden. Die Silikatverwitterung gilt als langsamer, aber

¹ M⁺ = ½ Ca, ½ Mg, K, Na

unerschöpflicher Pufferprozess. Kationenaustauschprozesse, die Auflösung von Aluminium- und Eisen-Oxiden/Hydroxiden sowie die Hydrolyse von metallorganischen Komplexen sind schnelle Pufferprozesse. In organischen Bodenhorizonten ist die Protonierung von funktionellen organischen Gruppen ein wichtiger Säurepufferprozess (Starr et al., 1996).

1.2 Stand der Forschung

1.2.1 Waldböden

Waldböden gelten als naturnah. Ihre Nutzung muss in der Schweiz ohne die in der Landwirtschaft üblichen Kulturmassnahmen wie Bearbeitung, Düngung und Bewässerung auskommen. Im Unterschied zu anderen Ländern Europas ist Kalkung des Waldes mit Kalzit, Dolomit oder Gips zur Erhöhung des pH-Wertes verboten. Waldböden eignen sich deshalb, um die ungestörte Bodenentwicklung zu erforschen. Sie spielen eine wichtige Rolle als Speicher und Reaktor im Kohlenstoffkreislauf sowie im Kreislauf anderer Nährstoffe (N, P, S, K). Waldböden speichern Wasser und können Abflussspitzen bei Starkniederschlägen brechen. Durch die Filterfunktion sorgen sie für sauberes Grundwasser (Zimmermann et al., 2006; Zimmermann & Luster, 2013).

Bäume filtern Stoffe aus der Luft, welche sich in den Baumkronen ablagern, mit dem Niederschlag ausgewaschen werden und in den Boden eingetragen werden. Durch Auswaschung von Inhaltsstoffen aus Blättern und Nadeln wird die Stoffdeposition im Wald gegenüber dem Freiland (Ackerland, Wiese) erhöht und beschleunigt die Bodenversauerung. Ebenso führt im Wald typischerweise vorkommende saure Streu von Nadelbäumen sowie durch Schatten bedingte gehemmte Streuzersetzung zu Bodenversauerung (Walthert et al., 2004).

Waldböden bekamen eine besondere Bedeutung, als in den 1980er Jahren die Ursachen für Waldschäden oder das sogenannte „Waldsterben“ erforscht wurden (Walthert et al., 2004). 1984 wurden in der Schweiz die ersten Walddauerbeobachtungsflächen eingerichtet. Ziel war es, mittels epidemiologischer Methoden und Experimenten ökologische Wirkungszusammenhänge zu erkennen. In diesen Untersuchungsflächen ergaben wiederholte Bodenprobenentnahmen, dass zwischen 1996 und 2005 die BS in kalkfreien Horizonten im Schnitt um 5.3 % abgenommen hat. In der Bodenlösung wurde in dieser Zeitspanne ein Fortschreiten der Bodenversauerung sowie eine Überschreitung der kritischen Stickstoffauswaschungsraten in der Mehrheit der Flächen gemessen (Braun et al., 2009).

Studien in verschiedenen Ländern (Falkengren-Grerup, 1987; Bailey, 2005; Forsius et al., 2005; Graf Pannatier et al., 2011) befassten sich vorwiegend mit dem Zustand sowie der langzeitlichen Entwicklung der Waldbodenversauerung aufgrund zeitlich variabler atmosphärischer Deposition. Die vorliegende Arbeit jedoch fokussiert nicht auf den Versauerungsprozess an sich, sondern auf die Fähigkeit der Böden, Säure zu puffern. Das Augenmerk wird ausschliesslich auf den Boden gelegt. Aspekte der im Umfeld der Bodenprofile wachsenden Pflanzen sprengen den Rahmen dieser Masterarbeit.

1.2.2 Beurteilung der Bodenversauerung

Seit mehr als zehn Jahren unterhält die Eidgenössische Forschungsanstalt für Wald Schnee und Landschaft WSL eine Datenbank zu im Rahmen unterschiedlicher (kantonaler) Kartierungsprojekte analysierten Waldböden (Walthert et al., 2004). 2009 und 2010 wurden Auswertungen zur Versauerungsintensität und Pufferfähigkeiten von Waldböden für die Bodenschutzfachstellen der Kantone Bern und Freiburg durchgeführt. 2011 fanden analoge Studien für die Zentralschweizer Kantone (Luzern, Nidwalden, Obwalden, Schwyz, Uri, Zug) statt (Zimmermann & Luster, 2013). Blaser et al. (2008b; 2008c) entwickelten dazu ein profulumfassendes Klassifikationsschema für Böden der gemässigten Klimazonen, welches eine Evaluation des aktuellen Säure- und Nährstoffstatus sowie des Versauerungszustandes eines Bodens ermöglicht. Dank diesen Beurteilungen kann abgeschätzt werden, wie stark Böden ver-

sauert sind und wie wirkungsvoll sie mittel- und langfristig mit weiteren Säureeinträgen umgehen können, ohne dass wichtige Bodenfunktionen gefährdet sind (Zimmermann & Luster, 2013). Die dafür benötigten Parameter lassen sich aus bodenchemischen Messgrößen berechnen. Diese Klassifikation erleichtert das Vergleichen sowie die Kommunikation zwischen verschiedenen Studien und wird ebenfalls in dieser Arbeit angewandt.

1.3 Waldbodenkartierung im Kanton Zürich

Der Regierungsrat des Kantons Zürich eröffnete 2013 das Waldbodenkartierungsprojekt, dessen Ziel die Bodenkartierung von versauerten Waldböden im Massstab 1:5000 ist. Das Projekt soll in einem Zeitraum von fünf Jahren durchgeführt werden (Regierungsrat Kt. ZH, 2013). In Zusammenarbeit mit der Fachstelle Bodenschutz des Kantons Zürich wurden von Mitarbeitern der WSL Bodenprofile für Laboranalysen beprobt. Die Profile wurden von externen Kartierungsbüros einer Profilsprache unterzogen. Bodenproben wurden aus den pedogenetisch abgrenzbaren Horizonten genommen und in der WSL aufbereitet (getrocknet und auf eine Korngrösse von 2 mm gesiebt). Nebst dem pH-Wert in 0.01M CaCl₂-Lösung wurden die folgenden Parameter bestimmt: Austauschbare Kationen Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Zn in [mmol_c/kg], Kationenaustauschkapazität [mmol_c/kg], BS [%], austauschbares H⁺ [mmol_c/kg], Gesamtgehalt an N und C [%]. Mittels Korngrössenanalyse wurde der Anteil an Sand, Schluff und Ton [%] ermittelt. Die Trockenraumdichte (Lagerungsdichte) [g/cm³] wurde ebenfalls bestimmt.

1.4 Fragestellung

Damit saure Waldböden langfristig fruchtbar bleiben, braucht es nebst der Reduktion der (atmosphärischen) Säureeinträge grundlegendes Verständnis der in den Böden ablaufenden Prozesse. Essenziell dabei ist die Kenntnis der Säurepufferungsprozesse, deren Wirkungsbereich und Effizienz. Nur so können Beurteilungen gemacht und möglicherweise Revitalisierungsmassnahmen entwickelt und angewandt werden, damit eine Verbesserung Bodenzustandes erreicht werden kann.

Das Ziel dieser auf dem Waldbodenkartierungsprojekt des Kantons Zürich basierenden Masterarbeit ist es, an ausgewählten versauerten Standorten zu untersuchen, welche Prozesse zu einer Säurepufferung führen, wie effizient diese sind und welche Puffersysteme bereits erschöpft sind. Die Entwicklung von Revitalisierungsmassnahmen ist nicht Teil der Arbeit, basiert aber auf den gesetzten Zielen. Die relative Bedeutung von Pufferprozessen hängt von der Kontaktzeit zwischen Boden und Säureeinträgen sowie einer Vielfalt an Bodeneigenschaften wie Ausgangsgestein, Textur, Mineralogie, Gehalt an organischer Substanz ab (Starr et al., 1996). Nebst der Anwendung des in Kapitel 1.2.2 angesprochenen Klassifikationsschemas zur Beurteilung ausgewählter Bodenprofile der Region Irchel sowie Kyburg und Lindau liegt der Fokus dieser Arbeit auf weiterführenden bodenchemischen Analysen (Gesamtmineralogie, Elementgehalte der Feinerde, Tonmineralogie, schwach kristalline Bodenphasen, Batch Säure Experimente), mit deren Hilfe die Säurepufferungsprozesse bestimmt werden. Es wird geprüft, inwiefern sich die bereits etablierten Klassifikationen durch geeignete Analysen bestätigen und erweitern lassen.

Die Fragestellungen, die dieser Arbeit zugrunde liegen, lauten:

- (1) Welches sind die vorherrschenden Säurepuffer in den ausgewählten Bodenhorizonten?
- (2) Welche Säurepufferungsprozesse sind in den Irchelböden am effizientesten, wovon ist ihre Leistung abhängig?
- (3) Wie gravierend bezüglich weiterer zukünftiger Säureeinträge sind die aktuellen Versauerungszustände der untersuchten Böden?

(4) Welche Zusammenhänge zwischen den Pufferfähigkeiten und anderen messbaren Bodengrößen oder Standortfaktoren lassen sich ableiten?

Mithilfe dieser Fragen soll die folgende Hypothese bearbeitet werden: Bei den im Fokus stehenden Bodenprofilen, welche auf höheren Deckenschottern des Quartärs entstanden sind, besitzen die Silikatpuffer zwar eine hohe Kapazität, ihre Reaktion ist jedoch langsam (geringe Kinetik). Dies führt dazu, dass bei Säurezufuhr Puffersysteme wie pedogene Aluminium- und Eisenoxide, welche zu schnelleren Reaktionen, dafür geringeren Kapazitäten tendieren, relevant sind.

Durch die Beantwortung dieser Hypothese können später Annahmen über andere, chemisch ähnlich aufgebaute zu Versauerung tendierende Waldböden abgeleitet werden und es lässt sich beurteilen, wie gut Böden gegenüber Säureinträgen Widerstand leisten. Es soll herausgefunden werden, welche bodeninternen Parameter oder Standortfaktoren dazu führen, dass die Bodenprofile unterschiedlich stark versauert sind und sich in der Lage der Entkarbonatisierungsgrenze unterscheiden.

2 Methoden

Die bei Ulrich (1981), Schwertmann und Fischer (1982), Schwertmann et al. (1987), Brady und Weil (2007) sowie Scheffer und Schachtschabel (2010) für einzelne pH-Bereiche typischen Säurepufferungsprozesse werden mit den im Folgenden vorgestellten Verfahren analysiert. Der Fokus liegt dabei auf den einzelnen Prozessen, deren Kapazität sowie der Kinetik. Durch die Kombination der Resultate sowie unter Beiziehen weiterer bodenchemischer Grössen werden die Fragestellungen beantwortet.

2.1 Datenlage und Gesamtbeurteilung der Bodenversauerung

Von der eidgenössischen Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft (WSL) wurde ein Datensatz mit bodenchemischen- und physikalischen Parametern von 29 Waldbodenprofilen der Region Irchel sowie Kyburg und Lindau (Kanton Zürich) zur Verfügung gestellt. Die Profile befinden sich in den Gemeinden Buch am Irchel, Freienstein-Teufen, Berg am Irchel, Dättlikon, Lindau und Kyburg. In den Tabellen 25 und 26 (Anhang) sind die geografischen Standortfaktoren sowie chemische und physikalische Eigenschaften der Böden aufgelistet. Ausgehend von diesen Daten wurden Berechnungen zur Beurteilung des Versauerungszustandes gemäss Blaser et al. (2008c), Zimmermann (2011), Zimmermann und Luster (2013) durchgeführt. Aus der Horizontmächtigkeit und Trockenraumdichte wurde unter Berücksichtigung des Skelettgehaltes die Feinerdemenge [kg/m^2] berechnet. Die austauschbaren Kationen wurden für die entsprechende Menge Feinerde pro Horizont bestimmt [mmol_c/m^2]. Für jedes Profil wurde der prozentuale Anteil an sauren sowie an basischen Kationen ermittelt. Jeder Bodenhorizont wurde in eine von 29 pH-Klassen (eine Klasse beinhaltet 0.2 pH-Einheiten) sowie in eine von 5 Säureklassen, welche durch dominierende Pufferreaktionen charakterisiert werden, eingeteilt. Alle Profile wurden ausgewertet und ein Kriterienkatalog für die Beurteilung des Säurestatus und des Standes der Bodenversauerung angewandt. Indem Annahmen über die Veränderung des pH-Wertes zwischen Beginn der Bodenentwicklung und dem aktuellen Zeitpunkt gemacht wurden, liess sich der Stand der Bodenversauerung ermitteln. Die Empfindlichkeit gegenüber einer Abnahme des pH-Wertes und der BS sowie das Risiko für Aluminiumtoxizität bei anhaltender Säurebelastung wurden abgeschätzt. Für jedes Bodenprofil wurde eine Klassifikation für die folgenden Beurteilungskriterien: „Säurestatus des Bodenprofils, totale BS, totale KAK, Stand der Bodenversauerung, Empfindlichkeit für eine Abnahme des pH-Wertes, Empfindlichkeit für eine Abnahme der BS, Risiko für Aluminiumtoxizität“ durchgeführt. Dabei wurden die Böden für jedes Kriterium in 4 bis 6 Klassen eingeteilt, entsprechend Punkte vergeben und eine abschliessende Gesamtbeurteilung erstellt (Zimmermann, 2011).

Ausführliche Beschreibungen, Herleitung zu den Berechnungen der verwendeten Parameter sowie die genaue Einteilung der Kriterien sind in den oben genannten Referenzen zu finden. Wie bei Walthert et al. (2004) und Blaser et al. (2008a) wurden organische Auflagehorizonte H, L, O (> 30 Massen-% organische Substanz) nicht beachtet. So liess sich der Einfluss, den die Vegetation aufgrund der Streuzersetzung und der daraus resultierenden Freisetzung von basischen Kationen (sogenannte „Basenpumpe“) im Oberboden hat, eliminieren. Auch sind die chemischen Eigenschaften dieser Horizonte variabel und ihre Bedeutung für die Säurepufferung minim. Genauso wurden (semi)subhydrische F Horizonte nicht in die Berechnungen einbezogen.

In der untenstehenden Tabelle 2 sind die in die abschliessende Gesamtbeurteilung einflussenden Kriterien und die Charakteristika der sieben Versauerungsgruppen zusammengefasst.

Methoden

Tabelle 2: Beurteilungskriterien der sieben Versauerungsgruppen (Zimmermann, 2011)

Gruppe	7	6	5	4	3	2	1
Statuskriterien							
pH-Wert	alkalisch bis schwach sauer	meist schwach sauer	schwach sauer bis stark sauer	stark sauer bis sehr stark sauer			
Basensättigung	sehr gross		meist sehr gross	mittel bis gross	klein bis gross	sehr klein bis mittel	sehr klein
KAK	mittel bis sehr gross	klein bis sehr gross		sehr klein bis sehr gross		sehr klein bis mittel	sehr klein
Bodenversauerung	meist sehr schwach		sehr schwach bis schwach	mässig bis stark	stark bis sehr stark	sehr stark	
Dynamische Kriterien							
Empfindlichkeit für pH Abnahme	kein bis sehr geringes Risiko	sehr geringes bis sehr grosses Risiko	mässiges bis sehr grosses Risiko	kein bis sehr geringes Risiko			mässiges Risiko
Empfindlichkeit für BS Abnahme	kein Risiko	kein bis sehr geringes Risiko	sehr geringes bis mässiges Risiko	mässiges bis grosses Risiko		grosses Risiko	
Aluminiumtoxizität							
Risiko für Aluminiumtoxizität	kein Risiko			kein bis sehr geringes Risiko	mässiges bis grosses Risiko	grosses Risiko	

Dunkelgraue Flächen deuten auf einen kritischen, hellgraue auf einen teilweise kritischen und weisse auf einen nicht kritischen Zustand hin (Zimmermann, 2011).

Die untenstehende Karte (Abb.2) zeigt die geographische Lage der 29 untersuchten Bodenprofile.

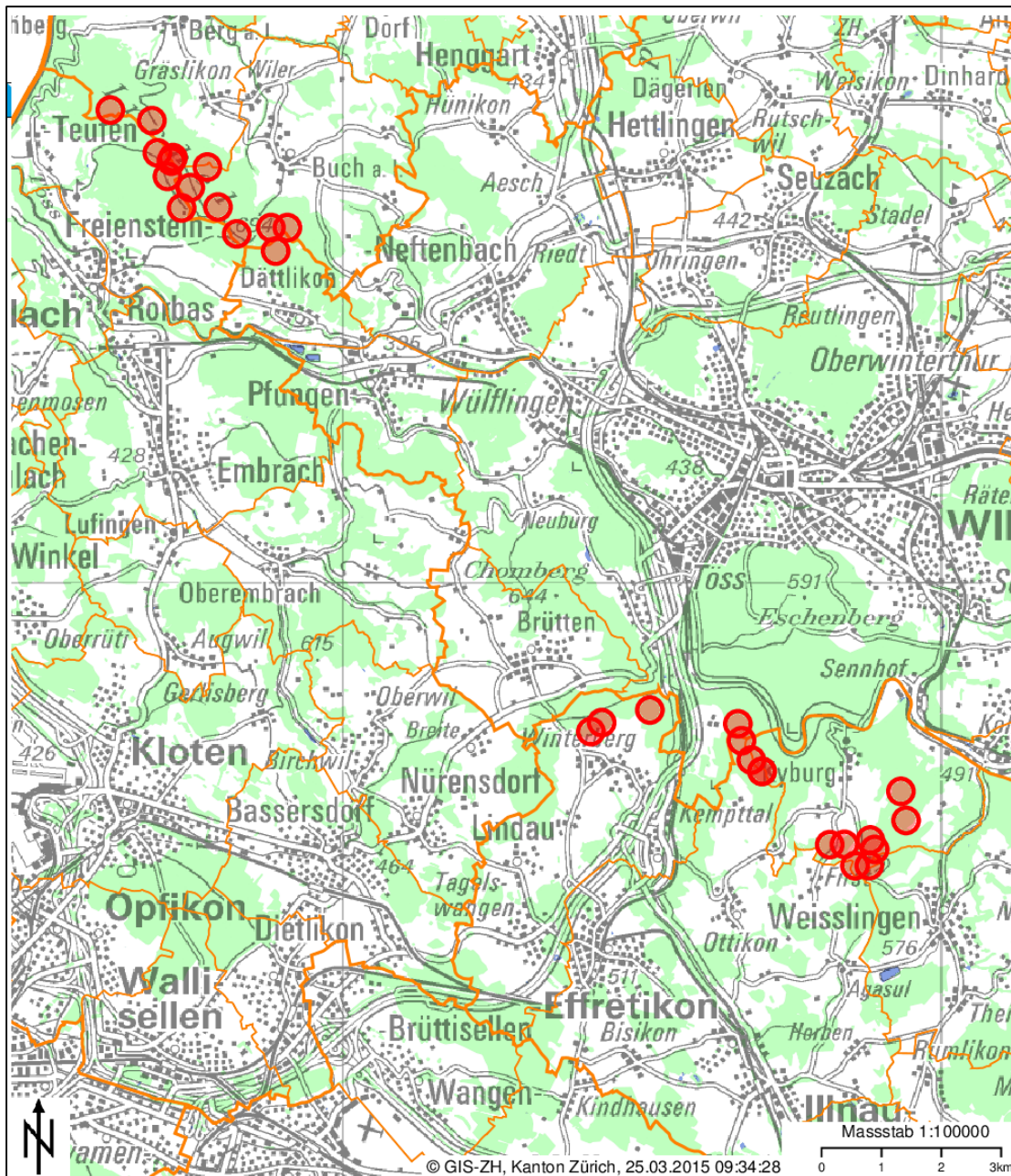


Abb. 2: Kartenausschnitt mit den 29 Bodenprofilen der Region Irchel sowie Kyburg und Lindau

Quelle: <http://maps.zh.ch/> (Zugriff 25.03.2015)

2.2 Auswahl der Bodenprofile und Bodenhorizonte für die Laboranalysen

Von den 29 Bodenprofilen wurden vier ausgewählt, von welchen charakteristische Horizonte bearbeitet wurden. Es wurden Profile mit denselben geologischen Ausgangsbedingungen untersucht, was die Vergleichbarkeit erhöhte. Die ausgewählten, sich alle auf höheren Deckenschottern entwickelten Böden befinden sich nahe beieinander (Luftliniendistanz zwischen Standort 1007 und 1001 beträgt ca. 2 km). So wurde sichergestellt, dass Standortfaktoren wie Mikroklima oder atmosphärische Säureeinträge, Nähe zu Emissionsquellen etc. möglichst ähnlich sind. Die untenstehende Karte (Abb.3) zeigt die Standorte der vier Bodenprofile des Irchels, auf welche diese Arbeit fokussiert.

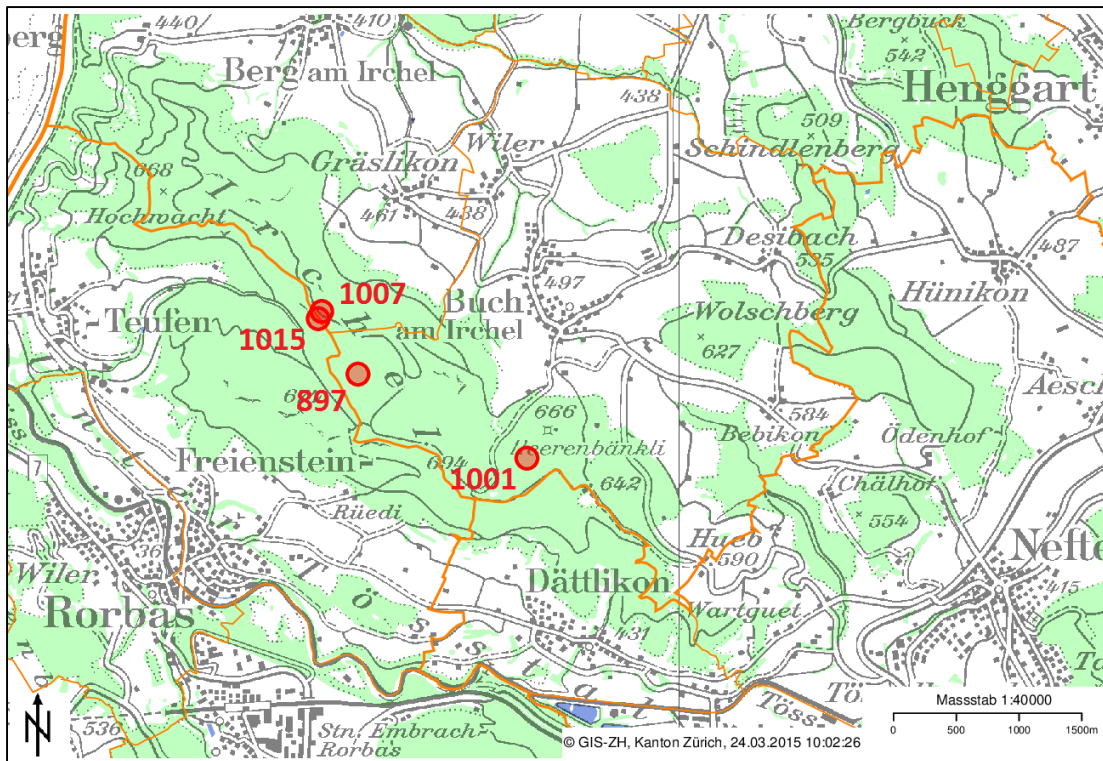


Abb. 3: Kartenausschnitt mit den vier im Fokus stehenden Bodenprofilen des Irchels

Quelle: <http://maps.zh.ch/> (Zugriff 24.03.2015)

Geologie

Die vier Profile entwickelten sich auf Moränenmaterial. Solche Böden können im ganzen Profil kalkhaltig sein und alkalische pH-Werte aufweisen oder entkarbonatisiert und (stark) sauer sein (Walthert et al., 2004). Die ausgewählten Profile gehören zu letzteren, sind jedoch unterschiedlich stark versauert. Bevor die Entkarbonatisierung einsetzt, sind Böden mit diesem Ausgangsgestein im Unterschied zu solchen auf kristallinem Gestein aufgrund des vorhandenen Karbonats gegen Säureinträge gut gepuffert. Die vier im Zentrum stehenden Profile entwickelten sich auf höheren Deckenschottern bzw. Schotterfluren aus dem Pleistozän (Quartär). Unter Deckenschottern liegt Sandstein und Mergel. Aufgrund der Höhenlage wird diese Geologie als mindeleiszeitlich betrachtet (Weissert & Stössel, 2010). Gemäss dem geologischen Atlas Baden (Kartierungsunterlagen) ist dies die Zeit des späten Pliozäns und des frühen Pleistozäns (Walthert et al., 2004). Die höheren Deckenschotter aus der Mindeleiszeit (Marine Isotope Stages, MIS 12) gehören mit einem Alter von mehreren 100'000 Jahren (etwa 400 – 480 ka) zu den ältesten eiszeitlichen Zeugen der Nordschweiz. Während des Höhepunktes der letzten Eiszeit (LGM) vor rund 24'000 Jahren blieben diese Böden eisfrei (Weissert & Stössel, 2010). Die Böden waren somit aus Sicht der Geologie einer sehr langen Zeit der Bodenentwicklung, Verwitterung, Entbasung und Erschöpfung der Puffersysteme ausgesetzt.

Klima

Die Bodenprofile befinden sich gemäss den Kartierungsunterlagen in der Klimaeignungszone B3. Dominierte nicht Wald, wären die Standorte für Wiesland mit Futter- und Ackerbau (Kartoffel) geeignet. Nicht zu wärmeanspruchsvolle Spezialkulturen wären bei Freiland möglich (BLW Meteotest, 2012). Der Jahresniederschlag des Irchels, welcher sich im Lee des Schwarzwaldes befindet, beträgt ca. 1078 mm mit einem etwas feuchteren Sommer. Die Durchschnittstemperatur beträgt ca. 8.1 °C (-0.5 °C Januar, 17.6 °C Juli). Die Wärmestufe wird als „ziemlich kühl“ bezeichnet (Zimmermann et al., 2006).

Vegetation

Alle Bodenprofile befinden sich im Wald. Bei den Profilen 897, 1001 sowie 1015 dominiert der typische Hainsimsen-Buchenwald. Das Profil 1007 jedoch befindet sich in einem Waldmeister-Buchenwald mit Hainsimse. Während die Profile 1001, 1007 und 1015 mit 0-10 % Nadelholzanteil zu den reinen Laubwäldern gehören, gilt das Bodenprofil 897 mit 11-50 % Nadelholz als gemischter Laubholzwald.

Lage im Gelände

Die Lage im Gelände zeigt die folgende Tabelle 3.

Tabelle 3: Lage der Profile im Gelände

Profil	897	1001	1007	1015
Höhe [m ü. M.]	679	681	668	647
Exposition	W	N	/	S
Neigung [%]	6	3	2	44
Geländeform	gleichmässig geneigt	eben	konvex	gleichmässig

Bodentyp

Bei allen Profilen handelt es sich um Parabraunerden. Die Profile 897, 1001, 1007 wurden als stark sauer, 1015 als sauer kartiert. Erste drei gelten als schwach pseudogleyig. Ausser beim Profil 1007 war bei der Kartierung keine Regenwurmaktivität zu verzeichnen. Für die Wahl genau dieser Bodenprofile spielte die unterschiedliche Lage der Entkarbonatisierungsgrenze eine entscheidende Rolle.

Die Abbildungen 4 bis 7 auf den folgenden Seiten zeigen die Profilbilder der vier ausgewählten Böden. Entstanden sind die Fotos im April 2014 von den Mitarbeitenden eines Kartierungsbüros, welches im Auftrag der Fachstelle Bodenschutz des Kantons Zürich die ausgewählten versauerten Waldböden kartierte.

Humusformen

In der Tabelle 4 sind die bei der Kartierung bestimmten Humusformen vermerkt.

Tabelle 4: Humusformen

Profil	897	1001	1007	1015
Humusform	mullartiger Moder	mullartiger Moder	typischer Mull	typischer, feinhumusarmer Moder



Abb. 4: Profil 897

Quelle: Bodenkartierer im Auftrag der Fachstelle Bodenschutz des Kantons Zürich, 2014



Abb. 5: Profil 1001

Quelle: Bodenkartierer im Auftrag der Fachstelle Bodenschutz des Kantons Zürich, 2014

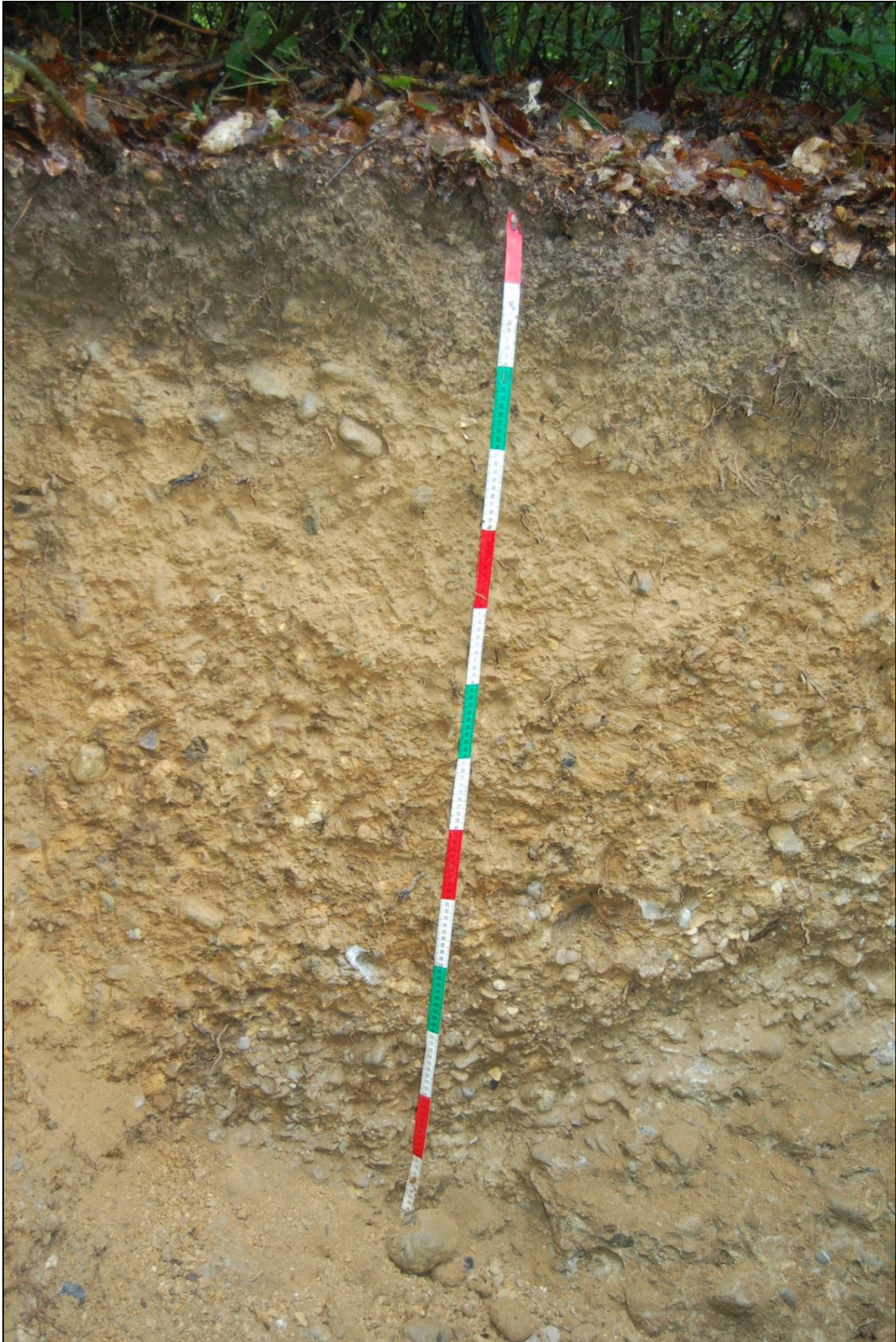


Abb. 6: Profil 1007

Quelle: Bodenkartierer im Auftrag der Fachstelle Bodenschutz des Kantons Zürich, 2014



Abb. 7: Profil 1015

Quelle: Bodenkartierer im Auftrag der Fachstelle Bodenschutz des Kantons Zürich, 2014

Bodenchemische Parameter und Entkarbonatisierungsgrenze

Die folgenden Seiten zeigen Darstellungen des pH-Wertes, der austauschbaren Kationen, der KAK, der BS sowie der prozentualen Belegung von Ca, Mg, K, Al am Kationenaustauscher der vier im Fokus dieser Arbeit stehenden Bodenprofile (Stephan Zimmermann, 2015). Alle Daten dazu sind in der Tabelle 25 (Anhang) ersichtlich.

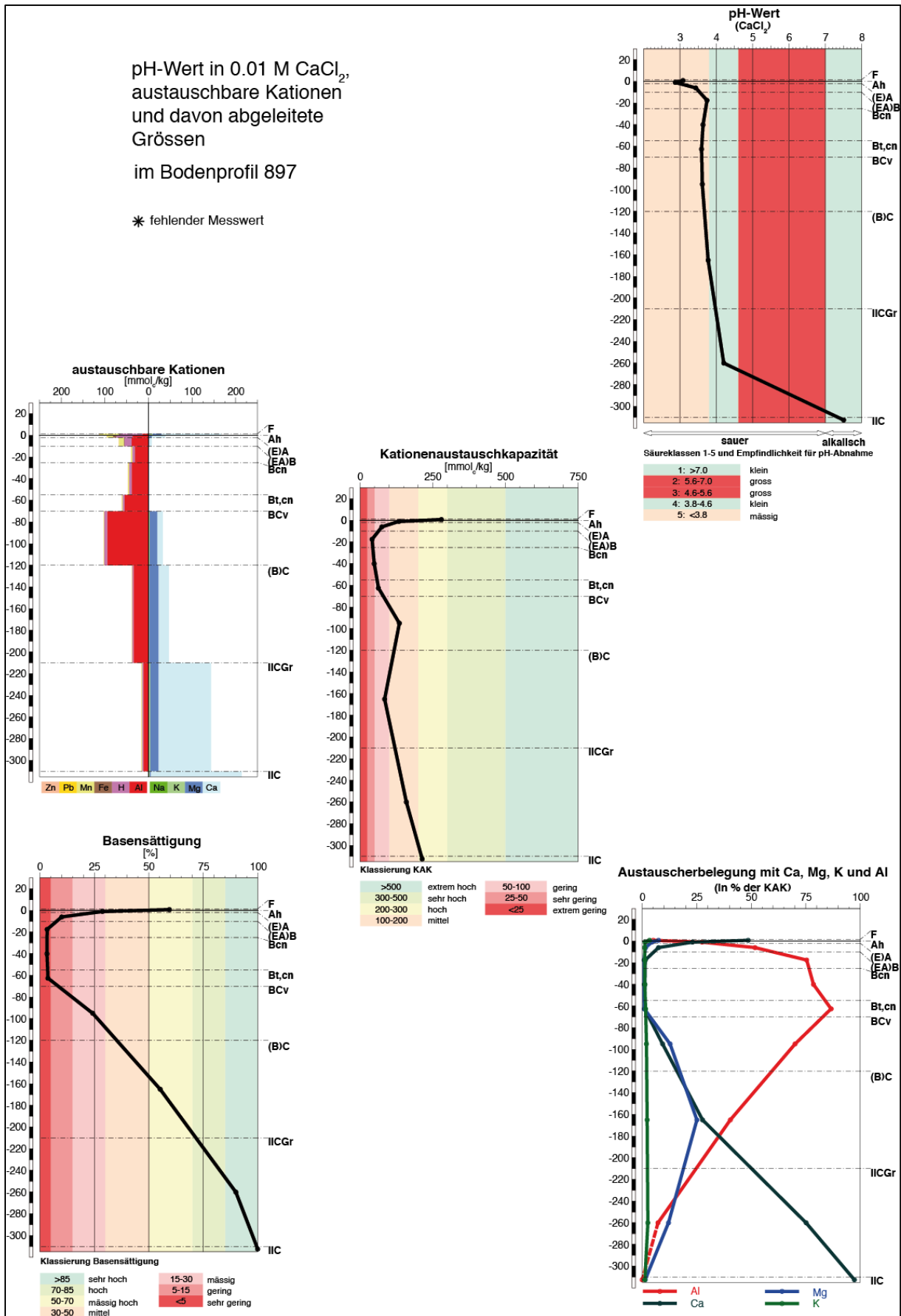


Abb. 8: Bodenchemische Grössen des Profils 897

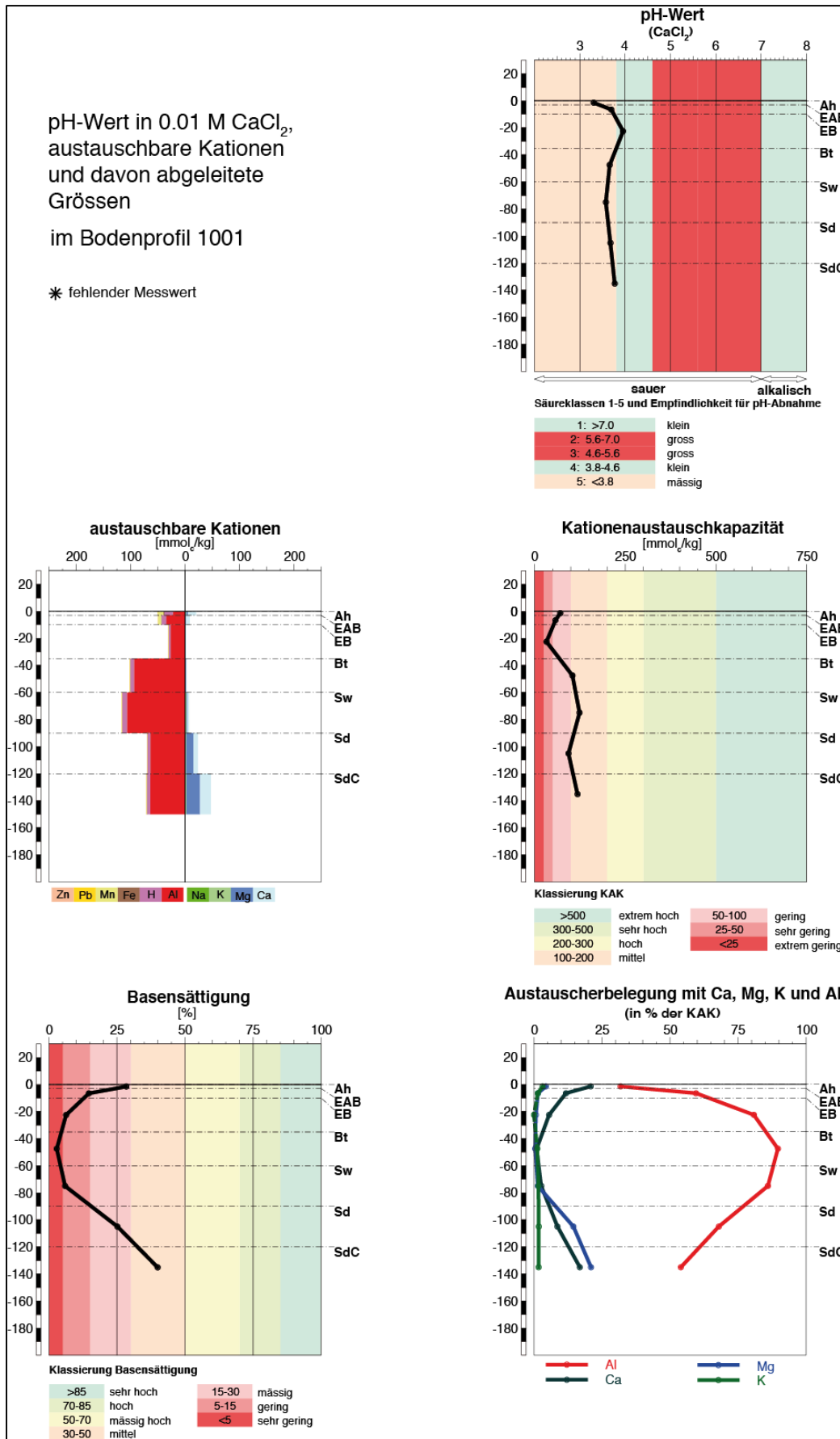


Abb. 9: Bodenchemische Grössen des Profils 1001

pH-Wert in 0.01 M CaCl₂,
austauschbare Kationen
und davon abgeleitete
Grössen
im Bodenprofil 1007

* fehlender Messwert

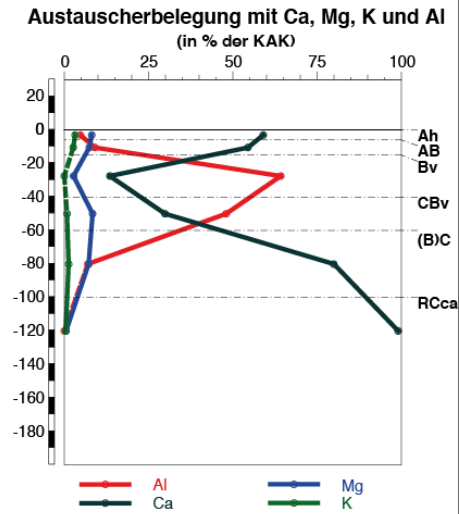
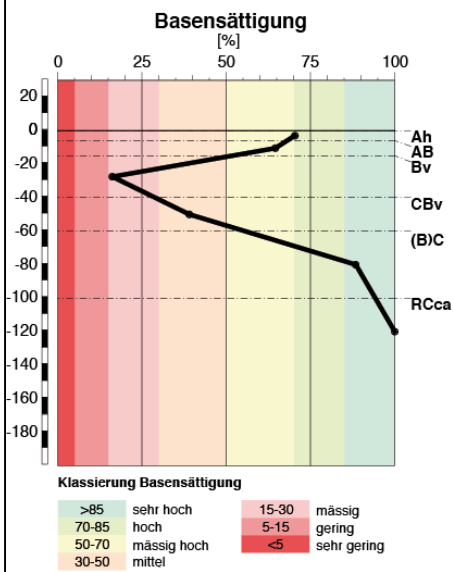
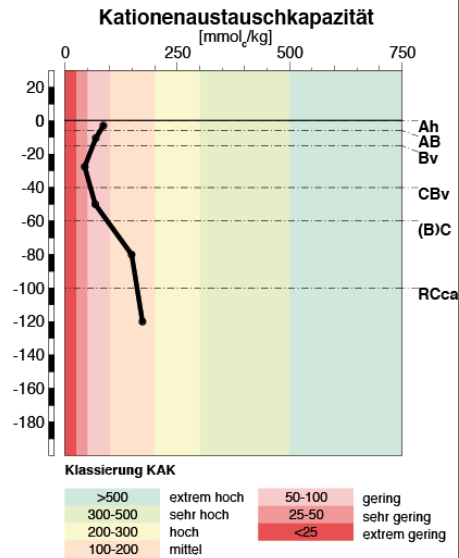
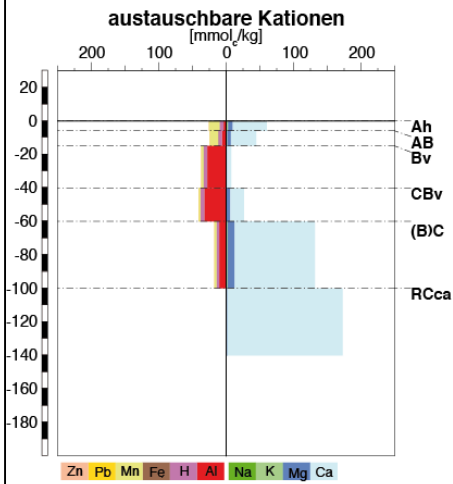
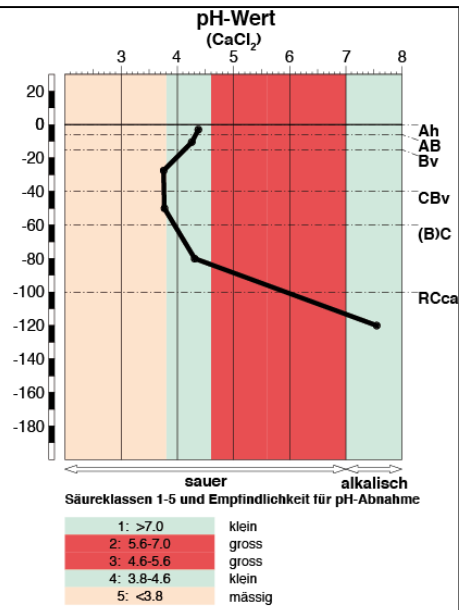


Abb. 10: Bodenchemische Grössen des Profils 1007

pH-Wert in 0.01 M CaCl₂,
austauschbare Kationen
und davon abgeleitete
Grössen
im Bodenprofil 1015

* fehlender Messwert

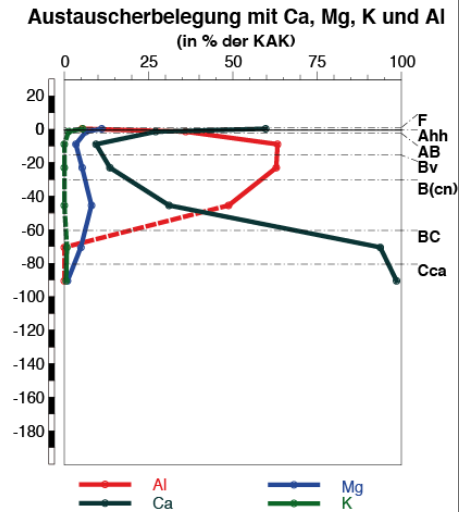
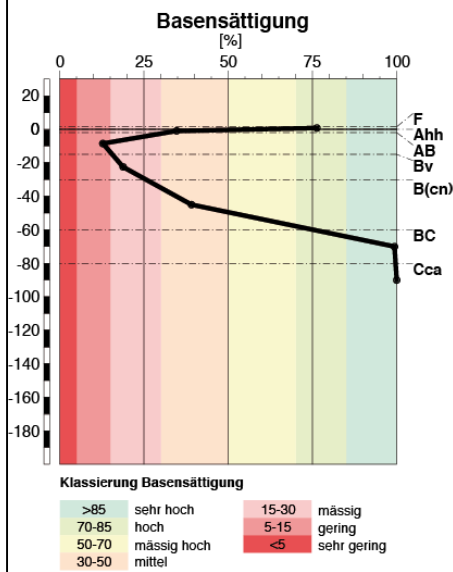
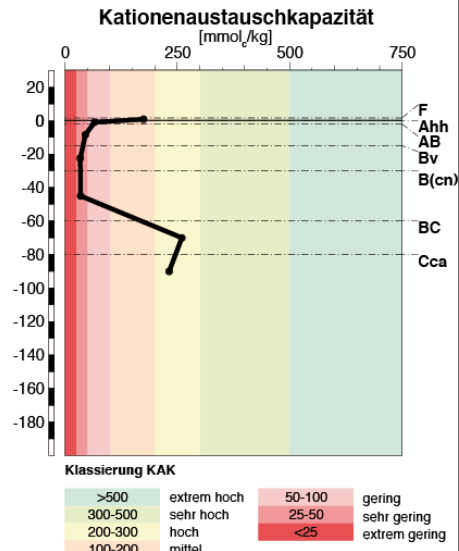
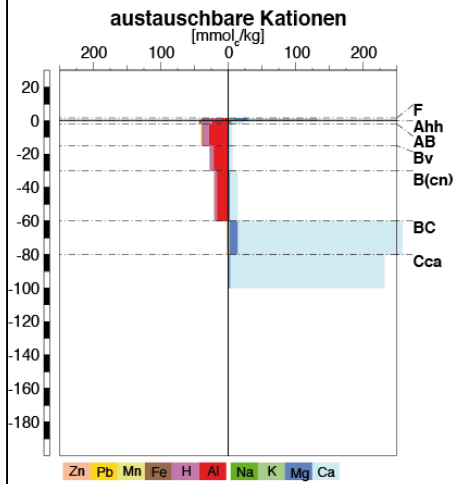
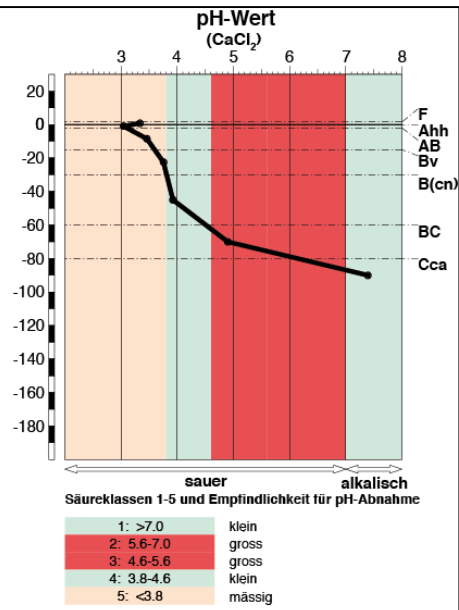


Abb. 11: Bodenchemische Grössen des Profils 1015

Blaser et al. (2008a) unterscheiden drei Arten von Böden, die auf kalkhaltigem Ausgangsgestein entstanden sind: (1) Böden, die im ganzen Profil alkalisch sind, (2) Böden, die teilweise entkarbonatisiert, teilweise sauer sind und somit eine deutliche Entkarbonatisierungsgrenze aufweisen sowie (3) Böden, die im gesamten Profil sauer sind und deren Entkarbonatisierungsgrenze sich aufgrund stark fortgeschrittener Entkalkung in unbekannter Tiefe befindet. In Böden auf kalkhaltigem Ausgangsgestein wird die Empfindlichkeit für eine Abnahme der BS durch die Mächtigkeit der entkarbonatisierten Zone beeinflusst und ist höher bei stärker entkarbonatisierten Böden (Zimmermann & Luster, 2013). Bei der Beurteilung des Versauerungszustandes der Zentralschweizer Waldböden beeinflusst die Tiefe der Kalkgrenze alleine etwa 50 % der Varianz der Gesamtpunktzahl (Zimmermann, 2011). Es wurde somit darauf geachtet, dass sich die für diese Arbeit ausgewählten Bodenprofile in der Lage der Kalkgrenze unterscheiden. Wie in Tabelle 5 zu sehen ist, gehört Profil 1001 zur Kategorie ohne Kalkgrenze, wobei möglicherweise wie bei Profil 897 die Kalkgrenze in der Tiefe von 3 m gefunden werden könnte.

Tabelle 5: Lage der Entkarbonatisierungsgrenze

Profil	897	1001	1007	1015
Tiefe	310 cm	keine kartiert	100 cm	80 cm

An die Lage der Entkarbonatisierungsgrenze gekoppelt sind die bodenchemischen Parameter. Die BS beispielsweise steigt beim Profil 897 ab einer Bodentiefe von 60 cm an und erreicht 100 % in 3 m Tiefe. Im Profil 1001 findet ein Anstieg ab ca. 70 cm statt, sie übersteigt jedoch 40 % nie. Die BS des Profils 1007 steigt ab ca. 30 cm Tiefe an und erreicht bei der Lage der Entkarbonatisierungsgrenze 100 %. Im Profil 1015 wird die BS in 20 cm Bodentiefe grösser und im BC Horizont, der in 60 cm Tiefe beginnt, werden 100 % erreicht. Während der Tiefenverlauf der prozentualen Kalziumbelegung dasselbe Muster wie die BS aufweist, verläuft jener von Aluminium gegenläufig. Im Profil 1001, wo keine Entkarbonatisierungsgrenze kartiert werden konnte, fällt die prozentuale Aluminiumbelegung nie unter 50 %, während bei den anderen Profilen ein Rückgang auf 0 % an der Entkarbonatisierungsgrenze nachgewiesen wird. Auf der Höhe der Entkarbonatisierungsgrenze weist das Profil 1015 mit einer KAK von 260 mmol_c/kg einen Wert auf, der fast doppelt so hoch ist wie der höchste Wert der anderen drei Profile.

Horizontmächtigkeit, Feinerde, organischer Gehalt

Weitere Bodeneigenschaften sind in der Tabelle 6 vermerkt. Die Feinerde wurde aus Horizontmächtigkeit, Trockenraumdichte sowie Skelettgehalt (Fraktion > 2 mm Durchmesser) berechnet.

Tabelle 6: Profil- und Horizontauswahl, Horizontmächtigkeit, Feinerdegehalt, organische Substanz

Profil 897				Profil 1007				Profil 1015				Profil 1001			
Horizont	U-grenze [cm]	Feinerde [kg/m ²]	C _{org} [%]	Horizont	U-grenze [cm]	Feinerde [kg/m ²]	C _{org} [%]	Horizont	U-grenze [cm]	Feinerde [kg/m ²]	C _{org} [%]	Horizont	U-grenze [cm]	Feinerde [kg/m ²]	C _{org} [%]
F	0		34.0	Ah	6	21.8	5.6	F	0		23.4	Ah	3	18.3	8.4
Ah	2	13.1	12.0	AB	15	32.7	3.9	Ahh	2	5.2	5.8	EAB	10	42.7	2.8
(E)A	10	52.2	4.7	Bv	40	131.8	0.9	AB	15	34.1	2.2	EB	35	218.6	0.8
(EA)B	25	136.1	1.0	CBv	60	79.8	0.4	Bv	30	55.5	1.3	Bt	60	249.7	0.1
Bcn	55	272.2	0.4	(B)C	100	53.9	0.3	B(cn)	60	147.1	0.5	Sw	90	246	0.1
Bt,cn	70	147.0	0.2	Rcca	140	53.9	2.4	BC	80	98.1	0.6	Sd	120	351.1	0.1
BCv	120	198.8	0					Cca	100	98.1	3.4	SdC	150	265.4	0.2
(B)C	210	314.4	0												
IIcGr	310	349.3	0												
IIc	315	17.5	0												

Korngrößenverteilung

Die prozentuale Korngrößenverteilung vermittelt einen Eindruck des Tiefenverlaufs der Verwitterung (Bailey, 2005). Vom Profil 1015 fehlen die Werte des obersten Horizontes.

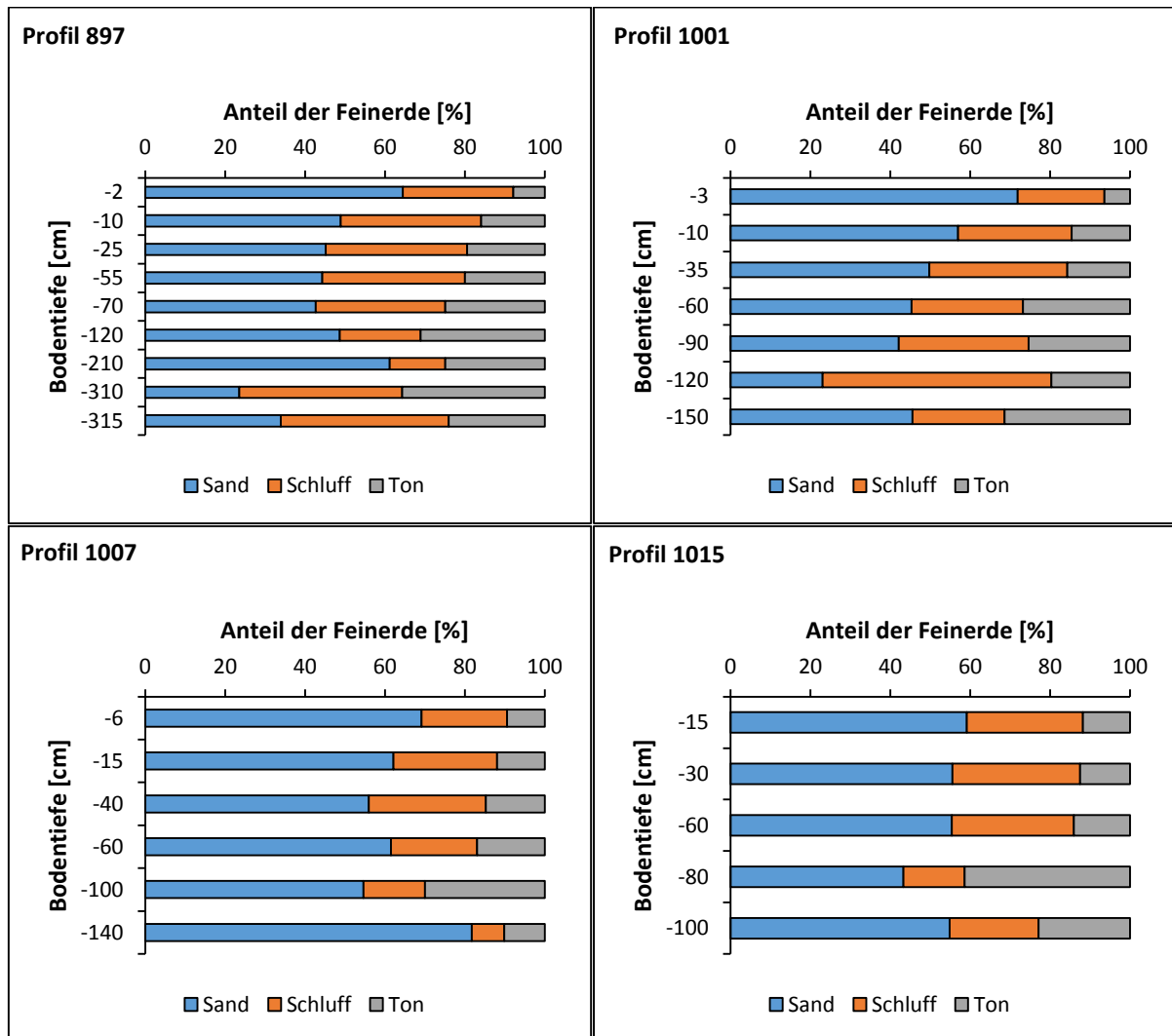


Abb. 12: Korngrößenverteilung

Auswahl der Bodenhorizonte für die Laboranalysen

Von den im Fokus stehenden Bodenprofilen wurden nicht alle Horizonte für die Laboranalysen verwendet. Zum einem wurde aus Zeitgründen darauf verzichtet, zum anderen sollten Interpolationen auf das ganze Profil anhand dieser charakteristischen Horizonte möglich sein. Von jedem Profil wurden für die Analyse des Gesamtmineral-, des Tonmineralbestandes, der Elementgehalte der Feinerde sowie für die Oxalatrextraktion drei Mineralbodenhorizonte ausgewählt. Es wurden keine Ah und keine Horizonte, welche von einem Gesteinswechsel beeinflusst sind, verwendet. Ebenso wurde auf die (semi)subhydrischen F Horizonte verzichtet. Bei der Auswahl wurde das Augenmerk auf den pH-Verlauf und die Lage der Kalkgrenze gelegt. Sodann fiel die Auswahl auf die in der Tabelle 6 fett gedruckten Horizonte. Für die Batch Säure Experimente wurden von den drei ausgewählten Horizonten pro Profil jeweils derjenige mit der höchsten und derjenige mit der tiefsten BS verwendet. Diese sind in der Tabelle 6 unterstrichen.

2.3 Gesamtmineralogie und Elementgehalte der Feinerde

Im neutralen bis alkalischen Bereich dominiert der Karbonatpuffer: Bei der Entkarbonatisierung geht Ca^{2+} sowie HCO_3^- dem Boden gemäss der Reaktion $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$ verloren. Nach Erschöpfung des Karbonatpuffers gewinnt der Silikatpuffer im Bereich von pH-Wert 6.2 bis 5 an Bedeutung: Die Silikatverwitterung führt zu einem Protonenverbrauch und damit zu einer Pufferung. Hohe Gehalte an leicht verwitterbaren Silikaten wirken durch die Freilassung basischer Nährstoffkationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) einer weiteren Versauerung entgegen. Weil Böden meist grosse Mengen an verschiedenen Silikaten enthalten, weist der Silikatpuffer normalerweise eine grosse Kapazität auf. Die Pufferrate ist jedoch klein (Schwertmann et al., 1987; Scheffer & Schachtschabel, 2010; Zimmermann, 2011). Zur Untersuchung der Relevanz des Silikatpuffers wurde der Mineralbestand der Böden untersucht.

2.3.1 Röntgendiffraktion (XRD)

Zur Bestimmung der Gesamtmineralogie der einzelnen Bodenproben wurde die Methode der Röntgendiffraktion (engl. XRD, X-Ray Diffraction) verwendet. Die Röntgenbeugung misst die Intensität der von den Mineralen reflektierten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit des Einfallswinkels der Strahlung. Die Röntgenstrahlungsenergie wird verstärkt, wenn die von zwei Schichten (hier der Minerale) zurückgestrahlten Wellen synchron verlaufen. Diese sich verstärkenden Wellen ergeben Energie-Peaks, welche in einem Diffraktogramm festgehalten werden. Spezifische Schichtabstände ermöglichen gemäss dem Bragg'schen Gesetz², dass durch charakteristische Reflexionspeaks die Kristallstruktur für jedes Mineral bestimmt werden kann. Die Höhe der Röntgenstrahlen Peaks steht halbquantitativ im Zusammenhang zur relativen Menge eines spezifischen Minerals (Brady & Weil, 2007).

Von der Feinerde (< 2mm) wurden 5 g in der Planeten-Kugelmühle der Marke Fritsch während 10 min auf eine Korngrösse von < 32 μm gemahlen. Die Pulverproben wurden auf ein Glasplättchen mit passender Vertiefung gegeben. Mit einer Klinge wurde das Material so in die Vertiefung geklopft, dass eine homogene, ebene Oberfläche entstand, damit die Röntgenstrahlen alle Minerale optimal erfassen konnten. Im Unterschied zur Bestimmung der Tonminerale (siehe Kapitel 2.4.2) wurde bei dieser Methode weder eine Sättigung noch Erhitzung angewandt (Moore & Reynolds, 1989).

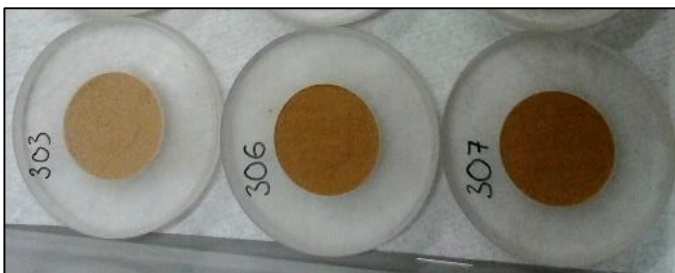


Abb. 13: Pulverproben (Profil 897) bereit zur Messung mittels XRD

Die Pulverproben wurden mittels Bruker D8 AXS (Advanced X-Ray Solutions) folgendermassen gemessen:

² $n\lambda = 2d\sin\theta$, wobei n =Diffraktionsordnung, λ =Wellenlänge der Röntgenstrahlen, d =Zwischenschichtabstand, θ =Einfallswinkel der Röntgenstrahlung auf die Mineralfläche, d/n = typischer Wert für jedes Mineral (Moore & Reynolds, 1989)

Tabelle 7: XRD-Messeinstellungen für die Pulverproben

Parameter	Einstellung
Scan Achse	2 Theta
Messbereich	2 °2θ bis 80 °2θ
Zeit pro Scan	1 s
Scanschritt	0.02 °2θ
Temperatur	25 °C
Anode	Kupfer (Cu)
Wellenlänge 1	1.5406
Wellenlänge 2	1.54439
Generator	35 kV, 30 mA

Die Messwerte wurden mithilfe der Bruker-AXS Software DiffracPlus EVA analysiert. Die Position der Rohdaten wurde mit einem Hintergrundfaktor von 0.1445 korrigiert sowie mit einem Glättungsfaktor von 0.147 geglättet. Potentiell vorhandene Minerale wurden in einen „Search/Match“ Algorithmus eingegeben. Dieser zeigte, an welchen Stellen das entsprechende Mineral charakteristische Peaks im Diffraktogramm besitzt. Kongruenz solcher Signale mit Peaks in der XRD-Kurve war ein Indiz, dass das gesuchte Mineral mit grosser Wahrscheinlichkeit vorkommt. Die Höhe der einzelnen Peaks konnte halbquantitativ für die Menge des gesuchten Minerals geltend gemacht werden und diente zur Abschätzung der relativen Mengenverhältnisse zwischen den einzelnen Mineralen. Die Prozentanteile aller vorhandenen Minerale wurden aufsummiert, dieser Wert wurde als 100 % angenommen und daraus die relativen Anteile berechnet.

2.3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

Als Ergänzung zur Bestimmung des Mineralbestandes mittels XRD wurde eine Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF, X-Ray Fluorescence) durchgeführt. XRF ermöglicht es, mit wenig Probenmaterial (5 g gemahlene Feinerde) und geringer Laborarbeit nahezu alle chemischen Elemente in der Feinerde von Bodenproben nachzuweisen (Hahn-Weinheimer et al., 1995). Elektronen absorbieren die Energie der ausgesandten Röntgenstrahlung, werden ionisiert, bewegen sich in eine andere Elektronenschale und senden dabei eine für jedes Element spezifische Fluoreszenzstrahlung [eV] aus, anhand welcher das entsprechende Element bestimmt wird (Weindorf et al., 2014). Mit der Röntgenfluoreszenzanalyse soll es möglich sein, Verwitterungssequenzen und Versauerungsintensitäten in den Bodenprofilen zu erkennen. In Kombination mit der Kationenbestimmung in den Batch Säure Experimenten sollen Zusatzinformationen über die Herkunft der gelösten Kationen generiert werden und Zusammenhänge zwischen dem Elementgehalt und den Pufferprozessen abgeleitet werden.

Die Feinerde (< 2mm) wurde in der Planeten-Kugelmühle der Marke Fritsch während 10 min auf eine Korngrösse von < 32 µm gemahlen. 5 g wurden in Plastikgefässe gegeben, welche auf der einen Seite mit einem Deckel und auf der anderen mit einer speziellen transparenten Folie (SpectroMembrane® der Marke Chemplex®) verschlossen wurden.



Abb. 14: Pulverproben (Profil 897) bereit zur Messung mittels XRF

Die Messung geschah mittels Spectro Xepos der Marke Ametek Materials Analysis Division. Die Speicherung der Daten erfolgte in der Software X-Lab Pro. Bevor die Proben gemessen wurden, fand eine Kalibrierung mit bekannten Standardwerten statt. Gemessen wurden die Elemente in der Einheit [%]. Für Vergleiche mit anderen Studien wurden die Werte in [g/kg] umgerechnet.

2.4 Tonmineralogie

Die Ladungseigenschaften der Tonmineralien verleihen dem Boden die Speicherfähigkeit für Kationen und Anionen, die an inneren und äusseren Oberflächen gebunden werden. Die ökologische Bedeutung liegt darin, dass die so gebundenen Ionen vor dem Auswaschen geschützt sind und einen Pool mobiler Nährstoffe bilden, der den Bedarf der Pflanzen zu decken vermag. Die permanente Ladung von Tonmineralien (isomorpher Ersatz von höher- durch niederwertige Kationen) ist stets negativ und ermöglicht die Adsorption von Kationen und von Protonen (Jasmund & Lagaly, 1993). Die untenstehende Tabelle 8 zeigt die unterschiedliche KAK von Tonmineralien. Tonmineralien sind auch essentiell für die Säurepufferung: Bei Säurezufuhr können sie zerstört werden, worauf Al^{3+} in der Bodenlösung erscheint (Veerhoff, 1992). Bei permanent geladenen Tonmineralien werden auch basische Kationen aus dem Mineralverbund gelöst, was einen Säurepufferprozess darstellt (Schwertmann et al., 1987).

Tabelle 8: KAK [cmol_c/kg] ausgewählter Tonmineralien bei pH-Wert 7 (Velde & Meunier, 2008)

Mineral	KAK [cmol _c /kg]
Kaolinit	5 - 15
Illit	25 - 40
Vermiculit	100 - 150
Smectit	80 - 120
Chlorit	5 -15

Unterhalb von pH-Wert 5 reagieren Protonen mit dem Tonmineralkristall, indem sie Metall-Sauerstoffbindungen sprengen und Metallionen lösen. Die austauschbaren Kationen an den schwach sauren Positionen mit variablen Ladungen werden durch Protonen verdrängt. An den stark sauren Positionen der permanenten Ladungen dagegen werden sie nicht durch H^+ , sondern durch das viel austauschereffektivere Al^{3+} verdrängt, was auch eine Ursache für die hohen Al^{3+} Gehalte am Kationenaustauscher ist (Jasmund & Lagaly, 1993). Tonminerale mit permanenter negativer Ladung bilden durch Kationenaustausch schnelle Puffer. Da mit Protonen gesättigte Tonminerale instabil sind, ist stets nur ein Teil der Austauscherplätze mit H^+ belegt. Protonen greifen die Mineralstrukturen an und werden erst durch langsame Verwitterungsreaktionen endgültig neutralisiert (Scheffer & Schachtschabel, 2010).

Aus genannter Bedeutung der Tonmineralien soll mittels XRD der Tonmineralbestand bestimmt werden. Auf Analysen des detaillierten kristallographischen Strukturaufbaus der einzelnen Mineralien wird verzichtet. Dies würde den Rahmen der Arbeit sprengen und auch wenig zur Beantwortung der Fragestellung beitragen. Informationen dazu finden sich bei Brindley und Brown (1980).

2.4.1 Tonextraktion

Zur Bestimmung der Tonmineralien musste die Tonfraktion von der Schluff- und Sandfraktion abgetrennt werden. Die Tonextraktion und die weitere Bearbeitung der Tonpräparate geschah nach Egli et al. (2008a): Es wurden pro Horizont 30 g Feinerde (Fraktion < 2mm) verwendet. 50 ml H_2O_2 (Wasserstoffperoxid, 3 %, mit Na-Acetat gepuffert) Lösung wurde dazu gegeben, um das organische Material zu zerstören. Bei Raumtemperatur ruhte die Suspension während 2 h, wobei alle 30 min gerührt wurde. Darauf wurden weitere 25 ml der H_2O_2 Lösung dazugegeben. Die Proben wurden für sieben Stunden in ein auf 50 °C gewärmtes Wasserbad gegeben. Nach der Hälfte der Zeit wurde gerührt. Danach wurden weitere 25 ml H_2O_2 dazu gegeben. Die Proben wurden aus dem Wasserbad genommen

und ruhten über Nacht. Am Morgen wurde für 30 min zentrifugiert, damit sich das feste Bodenmaterial absetzte und die klare Flüssigkeit abdekantiert werden konnte. Darauf wurden die Proben geschüttelt, sodass eine homogene Masse entstand. Zu jeder Probe wurde 10 ml Natrium-Hexametaphosphat gegeben. Unmittelbar darauf wurden die Proben 5 min mit Ultraschall (300 W) behandelt, wodurch Tonklümpchen zerstört wurden. Nach der Ultraschallbehandlung wurden weitere 5 ml Natrium-Hexametaphosphat beigegeben. Die Proben wurden in Schüttelflaschen gegeben. Entionisiertes Wasser (max. 200 ml) wurde dazugegeben und während 1 h bei einer Drehzahl von 150 geschüttelt. Anschliessend wurden die Proben in Bechergläser gegeben, wobei sie entsprechend der Eintauchtiefe der „Absaugpipette“ mit entionisiertem Wasser aufgefüllt wurden. Die Proben wurden mit Uhrengläsern zugeeckt und am nächsten Tag aufgewirbelt, damit die Tonfraktion in der Flüssigkeit schwebte. Nach 7 h wurde die Tonsuspension mittels Vakuumpumpe abgesogen und in ein Becherglas gegeben, zu welcher je 30 ml 2M $MgCl_2$ gegeben wurde. Die klare Flüssigkeit (Überstand) wurde am nächsten Morgen abdekantiert.

Die Suspension wurde nach dem Absaugen mit entionisiertem Wasser erneut aufgefüllt. Der Schritt des Absaugens, Auffüllens, Dekantierens wurde so oft wiederholt, bis die ursprüngliche Suspension klar war. Nach jedem Absaugen wurden 30 ml 2M $MgCl_2$ dazu gegeben. Der Schritt des Aufwirbelns und Absaugens wurde dreimal wiederholt, bis die Flüssigkeit genug klar war und somit die gesamte Tonfraktion abgesaugt werden konnte.

Die gesammelte, abgesaugte Flüssigkeit, welche die Tonfraktion enthielt, wurde 10 min bei einer Drehzahl von 4000 zentrifugiert. So setzte sich das feste Material ab, während die überstehende klare Flüssigkeit dekantiert wurde. Da nach jedem Absaugen konzentrierte $MgCl_2$ -Lösung zur Tonsuspension gegeben wurde, mussten die Chloride, welche beim späteren Röntgen der Tonminerale ein falsches Signal geben würden, ausgewaschen werden. Dazu wurden den Proben nach dem Zentrifugieren ca. 40 ml entionisiertes Wasser beigegeben und das Flüssigkeit-Tongemisch gut von Hand gerührt. Danach wurden die Proben wieder zentrifugiert und die überstehende klare Flüssigkeit bzw. das entionisierte Wasser abgeschüttelt. Der Schritt wurde dreimal wiederholt.

Nachdem die Chloride ausgewaschen waren, wurde die Tonfraktion aus den Zentrifugengefäßen vorsichtig entnommen. Die Proben wurden in Porzellanschalen gegeben und wie bei Srodon (2013) während acht Stunden bei 60 °C im Ofen getrocknet. Während der Trocknung segregiert der Ton und trocknet als „Klumpchen“, welche später vorsichtig mit dem Mörser zerkleinert und homogenisiert wurden. Weiches, homogenes Tonmaterial würde man durch Gefriertrocknung erhalten. Aus Zeitgründen wurde die Trocknungsmethode im Ofen favorisiert.



Abb. 15: Aufgewirbelte Tonsuspension und sedimentierte Tonfraktion

2.4.2 Röntgendiffraktion (XRD)

Eine vereinfachte Funktionsweise der Röntgendiffraktion wurde im Kapitel 2.3.1 beschrieben. Die Röntgenbeugung kann die Tonstrukturen am besten identifizieren, wenn der Ton einer spezifischen Vorbehandlung (Sättigung, Erhitzung) unterzogen wird, denn Tonminerale adsorbieren Ionen und halten diese in austauschbarer Form. Durch Erhitzung auf unterschiedliche Temperaturen kollabieren die Tonminerale. Beides führt zu charakteristischen Schichtabständen, die in den Diffraktogrammen

sichtbar werden. Durch Kombination der Diffraktogramme sind Rückschlüsse auf die einzelnen Tonminerale möglich (Moore & Reynolds, 1989).

2.4.2.1 Präparation des Probenträgers zur röntgenographischen Messung

Zur Herstellung der Röntgenpräparate wurden 60 mg der Tonfraktion in Falcon™ Tubes abgewogen und nach entsprechender Behandlung (siehe unten) auf ein Glasplättchen pipettiert, sodass die Tonminerale regelmässig ausgerichtet trocknen konnten. Es wurden dieselben Sättigungen und Behandlungen angewandt wie bei Egli et al. (2007; 2008a,b,c).

Magnesiumsättigung (Mg)

Zur Tonprobe, die bereits bei der Abtrennung der Tonfraktion mit Mg behandelt wurde, wurden 5 ml entionisiertes Wasser gegeben. Die Proben wurden auf dem Schüttelgerät geschüttelt und mit Ultraschall (250 Watt) behandelt, sodass sich der Bodensatz auflöste.

Kaliumsättigung (K)

Zur Tonprobe wurden 5 ml 0.1M KCl-Lösung gegeben. Die Proben wurden auf dem Schüttelgerät geschüttelt, mit Ultraschall behandelt und bei 4000 rpm während 5 min zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wurde abdekantiert. Weitere 5 ml 0.1M KCl-Lösung wurden dazugegeben, geschüttelt und mit Ultraschall behandelt. Nachdem die Proben über Nacht geschüttelt worden waren, wurden sie zentrifugiert und abdekantiert. Weitere 5 ml 0.1M KCl wurden beigegeben, geschüttelt, mit Ultraschall behandelt, zentrifugiert und abdekantiert. Abschliessend wurden die Proben viermal mit entionisiertem Wasser gewaschen (dasselbe Vorgehen), um die Chloride auszuwaschen.

Ethylenglykolsättigung (EG)

Nach dem Röntgen der mit Mg gesättigten Proben wurden dieselben mit EG gesättigt. Dazu wurden die Proben über Nacht in den Exsikkator gestellt. Dieser kam in den auf 60 °C eingestellten Ofen. Nach der Bedampfung mit EG mussten die Proben rasch geröntgt werden, um ein Verdampfen zu verhindern (Moore & Reynolds, 1989).



Abb. 16: Mit EG gesättigte Tonproben auf Glasplättchen und XRD-Halterung

Heizen der mit Kalium (K) gesättigten Proben auf 335 °C und 550 °C

Die mit K gesättigten Proben wurden über Nacht im Muffelofen auf 335 °C erhitzt und anschliessend geröntgt. Danach wurden dieselben Proben über Nacht auf 550 °C erhitzt und geröntgt.

2.4.2.2 Messung der Tonminerale mittels XRD

Für die Messung der Tonproben wurden die folgenden Einstellungen verwendet:

Tabelle 9: XRD-Messeinstellungen für die Tonproben

Parameter	Einstellung
Scan Achse	2 Theta
Messbereich	Mg, K, 335 °C, 550 °C: 2 bis 25 °2θ; EG: 2 bis 15 °2θ
Zeit pro Scan	2 s
Scanschritt	0.027 °2θ
Temperatur	25 °C
Anode	Kupfer (Cu)
Wellenlänge 1	1.5406
Wellenlänge 2	1.54439
Generator	35 kV, 30 mA

Die Daten wurden mit der Bruker-AXS Software DiffracPlus EVA analysiert. Eine Hintergrundkorrektur von 0.1445 sowie ein Glättungsfaktor von 0.145 wurden angewandt. Die mit Mg, K, 335 °C, 550 °C behandelten Proben wurden nach einem charakteristischen Quarz-Peak (0.426 nm), die mit EG gesättigten Proben nach dem Mica-Peak (1.0 nm) ausgerichtet (Moore & Reynolds, 1989). Mithilfe von Multiplikationsfaktoren bzw. Streckung wurden die Intensitäten der Peaks besser sichtbar.

Zur Prüfung, ob Smectit vorhanden ist, wurden die mit EG gesättigten Proben nach Lorentz- und Polarisationsfaktor ausgerichtet und in der Software Microcal Origin PFM™ 4.1 bearbeitet. Der Pearson VII Algorithmus diente als Grundlage für die Anpassung der Daten. Die Software rekonstruiert einzelne Peaks, indem eine umhüllende Kurve sich den überlappenden Peaks anpasst (Egli et al., 2007).

2.4.3 DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformation)

DRIFT ist eine zur Infrarotspektroskopie gehörende Methode und findet Verwendung in der Analyse von (Ton)mineralien (als Ergänzung zu XRD) sowie von organischem Material (funktionelle Gruppen). Die Methode basiert darauf, dass Infrarotstrahlung von den in der Bodenprobe (hier Tonfraktion) vorhandenen Atomen und Molekülen in unterschiedlichen Wellenlängen absorbiert wird. Durch die Bestrahlung mit Infrarot entstehen für jedes Atom und Molekül spezifische Vibrationen. Im Interferogramm lässt sich die Intensität als Funktion eines Distanzunterschiedes messen. Indem die Intensität der auf die Tonprobe auftreffenden Infrarotstrahlung mit der Ausgangsintensität verglichen wird, können Schlüsse auf den Mineralgehalt gezogen werden (Farmer, 1968; Mavris et al., 2011).

Unentbehrlich ist DRIFT für die Unterscheidung von Kaolinit und Chlorit, was mittels XRD unmöglich ist. Weil bei der Tonextraktion die organische Substanz mit H₂O₂ zerstört wurde, wurden charakteristische Spektren funktioneller organischer Gruppen nicht beachtet. Da der Anteil an organischer Substanz in den Bodenhorizonten tief ist, geht keine für die Fragestellung relevante Information verloren. 30 mg der extrahierten Tonfraktion wurden mit 270 mg KBr (Kaliumbromid), das als Hintergrundspektrum diente, in Eppendorf-Gefäßen gemischt und 45 s bei 10 Hz geschüttelt. Das Gemisch wurde bei 80 °C während 2 h getrocknet, in passende Messbehälter gefüllt und mittels Bruker Tensor 27 im mittleren Infrarot (MIR) Bereich (4000 – 400 cm⁻¹) gemessen. Das Hintergrundspektrum (KBr) wurde als Kontrolle gemessen (Farmer, 1968; Egli et al., 2007; Mavris et al., 2011). Für die Verarbeitung der Messungen wurde die Software OPUS 6.5 verwendet. Die Daten wurden zur weiteren Analyse in Microsoft Excel importiert. Wie bei Egli et al. (2007) wurden charakteristische Spektralbereiche bezüglich Minimal- und Maximalwerten normiert.

2.5 Schwach kristallines Aluminium, Eisen und Mangan

Die Oxalatextraktion bildet ein sequentielles Fraktionierungsverfahren, mittels dessen Informationen zu amorphen sowie schwach kristallinen Phasen generiert werden. Das Prinzip besteht darin, dass sich

amorphe Bodenbestandteile während der Behandlung mit saurer Oxalatlösung auflösen. Dabei werden nebst unorganisiert angeordneten Verwitterungsprodukten auch Oxide oder Rost aus der Feinerde extrahiert. Miterfasst werden ferner die wasserlöslichen und austauschbaren sowie die an organische Substanzen gebundenen Fraktionen. Die Oxalatrextraktion liefert Hinweise über den Verwitterungsgrad sowie über das relative Alter von Böden (Veerhoff, 1992).

Das Vorgehen wurde nach Schwertmann (1964) und Egli et al. (2001) gewählt. Zur Herstellung der Oxalatlösung wurden 32.2 g Ammoniumoxalat $N_2H_8C_2O_4 \cdot H_2O$ (0.11 mol) und 21.8 g Oxalsäure $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (0.087 mol) mit 1 l entionisiertem Wasser auf dem Rührgerät geschüttelt, bis eine homogene durchsichtige Lösung entstanden war. Die Lösung wurde mit entionisiertem Wasser auf ein Volumen von 2 l aufgefüllt. Mittels pH-Messung wurde sichergestellt, dass die Flüssigkeit einen pH-Wert von 3 aufwies. 2 g Feinerde pro Horizont wurden mit 100 ml Oxalatlösung während 2 h im Dunkeln bei 150 rpm geschüttelt. Anschliessend wurde die Flüssigkeit durch einen Filter gegeben. Von der filtrierten, klaren Flüssigkeit wurden die amorphen Aluminium- und Eisenphasen im Absorptionsspektrometer (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 700) bestimmt.



Abb. 17: Oxalataufschluss bereit zur Messung mittels AAS

Für die Messung wurden die Extrakte im Verhältnis 1:5 verdünnt, um eine Blockierung des Brenners des AAS zu vermeiden. Zur Qualitätssicherung wurden zusätzliche Lösungen mit bekannten Konzentrationen der zu bestimmenden Elemente (Al, Fe, Mn) hergestellt. Jede Probe wurde dreimal gemessen. Daraus wurden der Mittelwert [mg/l], die Standardabweichung und die prozentuale Standardabweichung berechnet. Die Werte wurden unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors auf 1 kg Boden hochgerechnet.

2.6 Batch Säure Experimente

Bei der Definierung von Säurepufferungsprozessen in bestimmten pH-Bereichen von Schwertmann et al. (1987) oder Ulrich (1981) wird nur die Puffersubstanz bzw. das Puffersystem charakterisiert, nicht aber die Kinetik der Reaktion. „Batch Acid Addition“ Experimente, wie sie bei Starr et al. (1996) oder bei Ludwig et al. (1998) durchgeführt wurden, können zusätzlich Informationen zum zeitlichen Verlauf der Bodenreaktion bei Säurezufuhr generieren und stellen nebst der pH-Stat Titration (vgl. Nätischer & Schwertmann, 1991; Süsser & Schwertmann, 1991) eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Säurepufferungseffizienz dar. Durch Zugabe unterschiedlich stark konzentrierter Säure sowie verschiedener Reaktionszeiten kann mittels Vergleich der Protonenkonzentration vor und nach der Säurezufuhr die Pufferkraft bestimmt werden. Anhand der als Reaktion auf die Säurezufuhr gelösten Kationen können die Pufferprozesse sowie die ökologische Bedeutung dieser Kationen bestimmt werden (Nätischer & Schwertmann, 1991; Starr et al., 1996).

Wie im Kapitel 2.2 erwähnt, wurden für die Experimente von den drei in den bereits beschriebenen Analysen verwendeten Horizonten jeweils derjenige mit der höchsten und derjenige mit der tiefsten BS [%] bearbeitet. Es handelt sich dabei um folgende Bodenhorizonte mit entsprechenden chemischen Eigenschaften:

Tabelle 10: In den Batch Säure Experimenten verwendete Bodenhorizonte

Profil / Horizont	KAK [mmol _c /kg]	pH [CaCl ₂]	BS [%]	Al _{aus-} tauschbar [%]	C _{org} [%]
897 (EA)B	41.46	3.745	3.38	75.45	1.04
897 (B)C	84.67	3.775	55.22	40.41	0
1001 Bt	104.78	3.66	2.84	89.63	0.15
1001 SdC	118.59	3.77	39.87	54	0.15
1007 Bv	44.08	3.755	16.21	64.21	0.92
1007 (B)C	148.69	4.31	88.43	6.98	0.31
1015 AB	45.56	3.46	12.82	63.26	2.21
1015 BC	260.34	4.9	99.33	0	0.62

Das Vorgehen wurde analog zu Starr et al. (1996) gewählt: Von den ausgewählten Bodenhorizonten wurden immer drei Replikate hergestellt. Verwendet wurden 5 g Feinerde und 50 ml 0.01M NaCl. Zur Boden-NaCl-Suspension wurde Salzsäure (HCl) in den folgenden Konzentrationen gegeben: 0.6, 1.0, 3.0, 10.0 cmol_c/kg. Starr et al. (1996) verwendeten für organische Horizonte andere Konzentrationen. Diese Unterscheidung musste nicht berücksichtigt werden, da nur mit Mineralbodenhorizonten gearbeitet wurde. Die Salzsäure wurde als 0.1M, 0.01M und 0.05M Lösung zu den Proben gegeben, um mit einem möglichst einheitlichen Verhältnis zwischen Flüssigkeit und Feststoff zu arbeiten. Nach der Säurezugabe wurden die Proben 1 h auf einem sich um 360 ° drehendem Schüttelgerät geschüttelt, stehen gelassen und vor Ende des Zeitintervalls erneut für 1 h geschüttelt. Anders als bei Starr et al. (1996) wurden zur Analyse kinetischer Aspekte unterschiedliche Reaktionszeiten gewählt: 3 h, 10 h, 15 h, 18 h, 24 h sowie ein Monat, um eine von der Zeit abhängige Pufferrate berechnen zu können. Nach Ablauf der Zeit wurden die Proben für 4 min mit einer Drehzahl von 2500 zentrifugiert. Der pH-Wert wurde in der überstehenden klaren Lösung mittels pH-Elektrode (pH Meter 691 der Firma Metrohm Ionenanalytik) bestimmt. Eine Kalibrierung der Elektrode fand am Morgen jedes Messtages statt. Zur Kontrolle, wie sich der pH-Wert über die Zeit ohne Säurezugabe in den abgeschlossenen Zentrifugegefäßen veränderte, wurden von jeder Probe drei Replikate hergestellt ohne Säurezugabe. Der pH-Wert dieser Proben wurde in unregelmässigen Abständen während 21 Tagen 23 Mal bestimmt.



Abb. 18: pH-Elektrode mit verwendetem Gefäss für die Batch Säure Experimente

Zur Berechnung des Protonenverbrauchs bzw. Protonenkonsums (auch Säureneutralisationskapazität) nach Säurezugabe orientierte sich die Arbeit ebenfalls an Starr et al. (1996). Für die Berechnung wurde der Ausgangs-pH-Wert (keine Säurezugabe), der pH-Wert nach Säurezugabe, die Protonenkonzentration der beigegebenen Säure sowie die verwendete Menge Feinerde und die verwendete Flüssigkeit (NaCl) beachtet. Der Protonenverbrauch P_v [mol H⁺/kg Boden] wurde folgendermassen berechnet:

$$P_v = \frac{\left\{ \frac{10^{pH_0}}{m_1} + A_x - \frac{10^{pH_x}}{m_1} \right\}}{m_2}, \quad (1)$$

wobei m_1 der Faktor, um welchen die verwendete Menge Feinerde kleiner als ein Kilogramm ist, m_2 die verwendete Feinerde [kg], pH_0 der in 0.01 M NaCl nach 30 min Reaktionszeit gemessene ursprüngliche pH-Wert der Bodenprobe ohne jegliche Säurezufuhr (für alle Reaktionszeiten und Säurezufuhren eines Horizontes identisch), pH_x der pH-Wert nach Säurezufuhr und A_x die H^+ -Konzentration der zugegebenen Säure [mol/l]. Um die Pufferkraft der Horizonte miteinander vergleichen zu können, wurden für jede Zeitdauer sowie für jede zugegebene Säurekonzentration die berechneten Protonenverbrauchswerte sortiert und Punkte zugewiesen, wobei jeweils dem Horizont, welcher am wenigsten H^+ konsumierte die kleinste Punktezahl zugewiesen wurde. Für jede Zeitdauer und Säurekonzentration wurde eine Punktzahl zwischen 1 (am wenigsten Protonen verbraucht) und 8 (beste Puffereffizienz) zugewiesen. Eine Punktzahl von 48 bedeutet, dass dieser Horizont in jeder Zeiteinheit für die entsprechende Säurezufuhr eine bessere Pufferkraft als alle anderen Horizonte aufweist. Des Weiteren wurde das prozentuale Verhältnis von Protonenverbrauch zu Protonenzufuhr [%] berechnet. Zusätzlich wurde der Protonenverbrauch für die Feinerdemenge eines Horizontes [mol/m^2] ermittelt.

Zur Bestimmung der Pufferprozesse sowie der ökologischen Bedeutung der als Reaktion auf die zugeführte Säure gelösten Kationen, wurden nach der Reaktionszeit von 24 h nicht nur der pH-Wert gemessen, sondern auch die Kationen in der Bodenlösung bestimmt. Für den kinetischen Aspekt der Pufferung, bzw. um Kenntnisse über die langfristigen Pufferprozesse zu erhalten, wurden von den beiden Horizonten der Profile 1001 und 1015³ die Kationen auch nach einer Reaktionszeit von einem Monat bestimmt. Diese Proben wurden sodann mit einer Drehzahl von 3000 während 7 min zentrifugiert. Dies erleichterte das Filtrieren. Von der überstehenden klaren Flüssigkeit wurden 15 ml durch einen PTFE Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0.45 μm filtriert. Das Filtrat wurde mit 0.1875 ml 65%iger Salpetersäure versetzt, was für die Analyse mittels ICP-OES notwendig war. Von jedem Horizont wurden zusätzlich drei Replikate ohne Säure nach 24 h filtriert und zur Analyse gegeben. ICP-OES zur Kationenbestimmung wurde vom Zentrallabor der WSL Birmensdorf durchgeführt. Die Kationen wurden in der Einheit [mg/l] gemessen. Diese wurden in die Einheit [mmol/kg] (Mittelwert und Standardabweichung der drei Replikate) umgerechnet. Zur Analyse der Säurepufferprozesse lag der Fokus auf der Differenz zwischen den sich in der Lösung befindenden Kationen vor und nach der Säurezufuhr. Die folgenden Kationen mit den jeweiligen Nachweisgrenzen wurden gemessen. Fehlende Werte in den Tabellen 20, 21, 31, 32, 33 (Resultate, Anhang) bedeuten, dass der Wert (vor und/oder nach Säurezugabe) unter der Nachweisgrenze lag.

Tabelle 11: Nachweisgrenzen der Kationenbestimmung mittels ICP-OES

Kation	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Si
Nachweisgrenze [mg/kg]	0.15	1	0.15	2	0.2	0.1	0.5	0.8	2

2.7 Statistische Analyse und Datenauswertung

Sofern eine Quantifizierung möglich war und wo es sinnvoll erschien, wurden die Daten mit der Statistik Software IBM SPSS Statistics Version 21 ausgewertet. Für die Abbildungen und Berechnungen diente Microsoft Excel.

³ Aus Kostengründen beschränkte sich die Kationenanalyse nach einem Monat auf zwei von vier Profilen. Weil die Kationenbestimmung nach 24 h zeigte, dass zwischen dem Profil 1001 und 897 sowie zwischen 1015 und 1007 bezüglich Pufferprozessen und Chemismus Ähnlichkeiten bestehen, fiel die Wahl auf Profil 1001 und 1015. Es handelt sich dabei um das am stärksten (1001) und das am schwächsten (1015) versauerte Profil.

3 Resultate

3.1 Gesamtbeurteilung der Bodenversauerung

Im Folgenden werden die Zuordnungen der Bodenprofile und -horizonte zu den für die Beurteilung des Säurezustandes relevanten Kriterien gezeigt. Herleitungen und Bewertungsraster können bei Blaser et al. (2008b, 2008c), Zimmermann (2011), Zimmermann und Luster (2013) nachgelesen werden.

Das Histogramm der pH-Werte (Abb. 19) spiegelt die dominierenden Puffersysteme durch grössere Häufigkeiten innerhalb dieser Bereiche und geringere Häufigkeiten zwischen ihnen wider (Schwertmann & Fischer, 1982). Die bei Schwertmann & Fischer (1982) (vgl. Abb. 1) und Zimmermann und Luster (2013) nachgewiesene bimodale Verteilung ist erkennbar, allerdings weniger ausgeprägt. Bei den hier beurteilten Proben wird der schlecht gepufferte pH-Bereich zwischen 4.6 und 6 ebenfalls durch wenige Vertreter repräsentiert. Am meisten Horizonte wurden der pH-Klasse 3.6 – 3.8 sowie 3.8 – 4.0 und 3.4 – 3.6 zugeordnet. Alkalische Proben sind untervertreten.

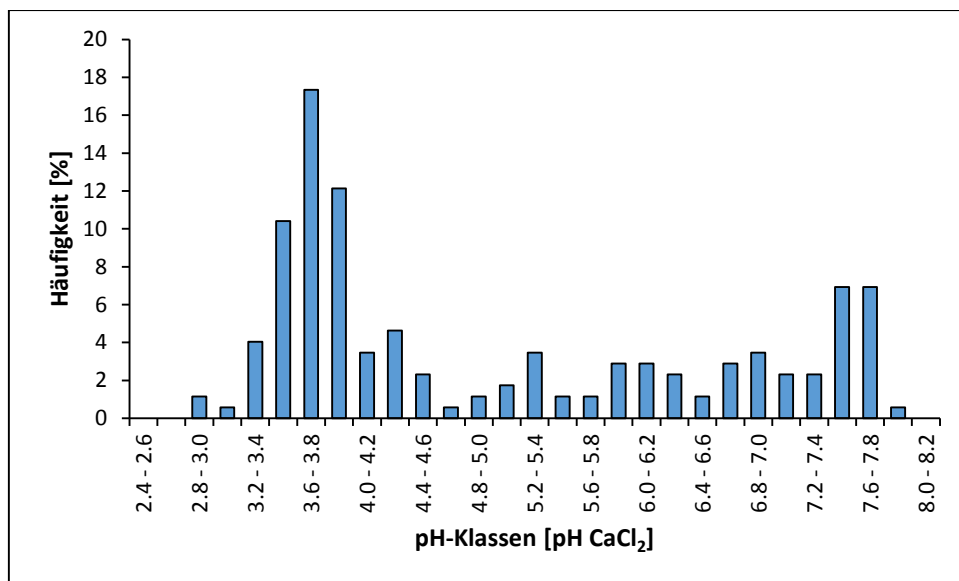


Abb. 19: Häufigkeitsverteilung der pH-Werte der 173 Bodenproben, gruppiert in 0.2 pH-Einheiten

Abb. 20 zeigt die kumulative Häufigkeitsverteilung der pH-Werte und die prozentualen Anteile der austauschbaren Kationen und der BS in den pH-Klassen. Während die Häufigkeitsverteilung Informationen über die Puffereffizienz in einzelnen pH-Bereichen liefert, widerspiegelt die Austauschbelegung die Pufferreaktionen. Flache Abschnitte der Häufigkeitsverteilung weisen auf geringe, steile auf hohe Effizienz der im entsprechenden Bereich dominierenden Puffersysteme hin (Zimmermann & Luster, 2013). Die BS nimmt mit steigendem pH-Wert zu und die prozentuale Belegung saurer Kationen⁴ am Kationenaustauscher ab. Unter pH-Wert 3.4 scheint die BS erneut anzusteigen. Allerdings zeigen die Fehlerindikatoren, dass bei tiefer BS der Standardfehler umso grösser wird und somit nicht von einer Gesetzmässigkeit die Rede sein kann. Zusätzlich handelt es sich bei den Bodenproben mit pH-Werten unter 3.4 ausnahmslos um Ah-Horizonte, welche aufgrund von Nährstoffen aus der Streu erhöhte Gehalte basischer Kationen am Austauschkomplex aufweisen (Zimmermann & Luster, 2013).

⁴ Al, Fe, Mn (Zimmermann, 2011)

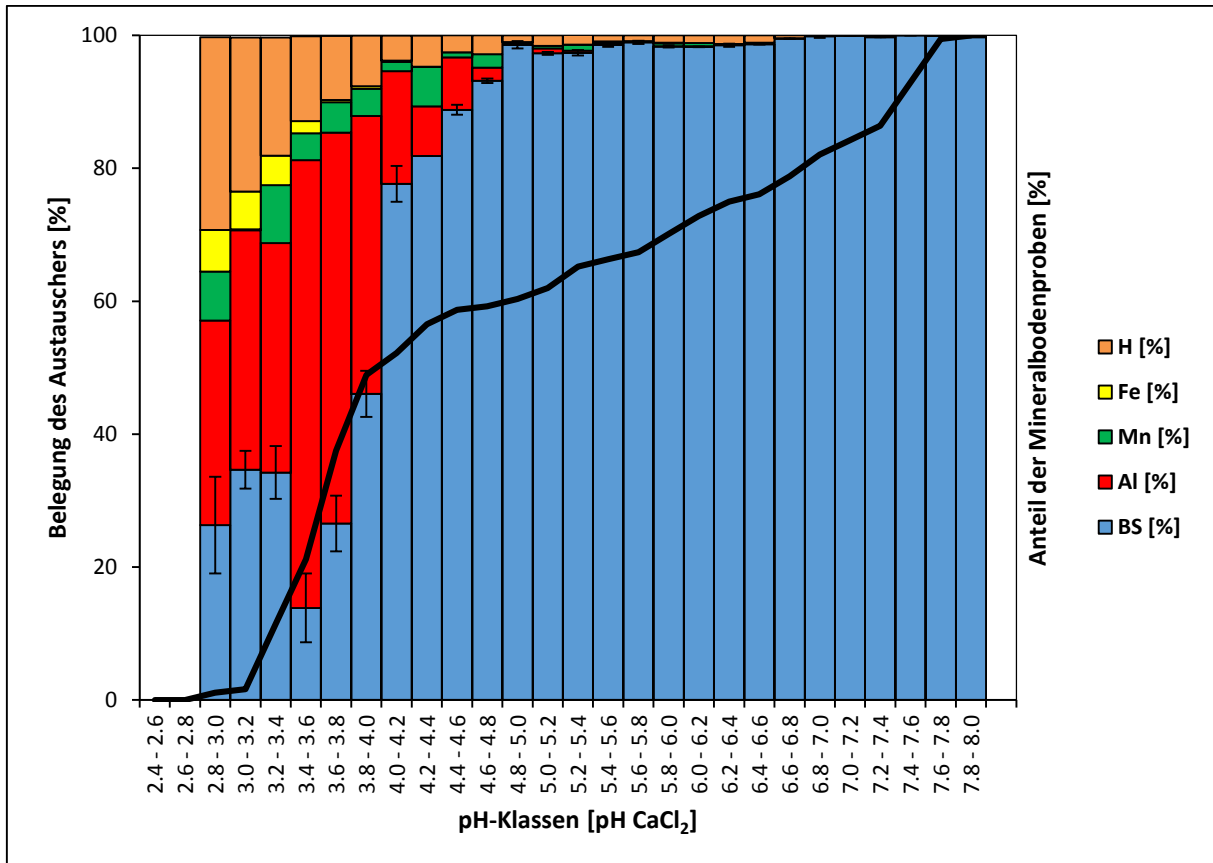


Abb. 20: Mittlere BS mit Standardfehler sowie prozentuale Austauscherbelegung der 173 Bodenproben mit kumulativer Häufigkeitsverteilung der pH-Werte (rechte y-Achse)

In Tabelle 12 ist die Zuteilung der Böden zu den Kriterien Säurestatus, Status der BS und Status der KAK aufgeführt. Im Unterschied zu den oben genannten Parametern wurden dabei nicht nur einzelne Horizonte, sondern das Bodenprofil als Ganzes beurteilt. Um die von der Bodentiefe abhängigen Bodeneigenschaften besser vergleichen zu können, wurden die Messwerte mit der Feinerdemenge [kg/m²] des jeweiligen Horizontes gewichtet (vgl. Blaser et al., 2008c).

Tabelle 12: Säurestatus, Status der BS, Status der KAK der 29 Bodenprofile

Säurestatus des Bodenprofils	Böden [%]	Status der BS	Böden [%]	Status der KAK	Böden [%]
alkalisch	0.00	sehr klein	0.00	sehr klein	3.45
schwach sauer	24.14	klein	0.00	klein	10.34
mässig sauer	10.34	mittel	17.24	mittel	20.69
stark sauer	44.83	gross	27.59	gross	41.38
sehr stark sauer	20.69	sehr gross	55.17	sehr gross	24.14

Zur Beurteilung des Standes der Bodenversauerung wurden das Ausgangsgestein, auf welchem sich der Boden entwickelt hat, die Belegung mit sauren Kationen am Kationenaustauscher sowie der pH-Gradient zwischen einem nicht versauerten Ausgangszustand und dem tiefsten aktuellen pH-Wert berücksichtigt.

Die Empfindlichkeit für eine (schnelle weitere) pH-Abnahme hängt vom pH-Wert sowie vom Anteil der Feinerde im schlecht gepufferten pH-Bereich von 4.6 bis 7 ab. Abb. 21 illustriert die Empfindlichkeit aller Bodenprofile gegenüber einer pH-Abnahme bei anhaltender Protonenbelastung aufgrund des Anteils der Feinerde, welche sich im schlecht gepufferten pH-Bereich der Säureklassen 2 und 3 befindet (Blaser et al., 2008c). Die gestrichelten Linien zeigen die Klassengrenzen von unten 0-20 % (sehr geringe

Empfindlichkeit), 20-40 % (geringe Empfindlichkeit), 40-60 % (mässige Empfindlichkeit), 60-80 % (grosse Empfindlichkeit), bis oben 80-100 % (sehr grosse Empfindlichkeit) im kritischen pH-Bereich.

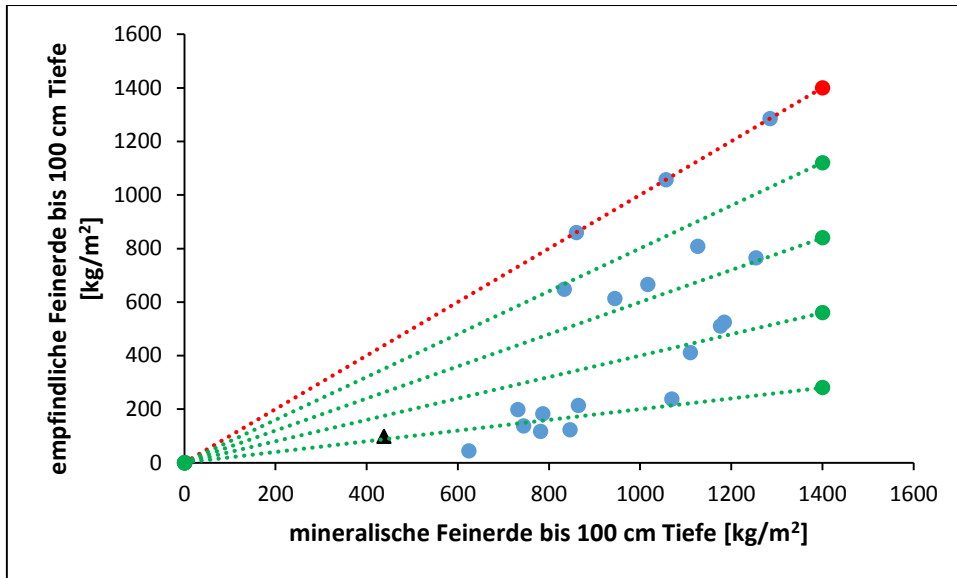


Abb. 21: Herleitung der Empfindlichkeit für eine Abnahme des pH-Wertes bei anhaltender Protonenbelastung. Das schwarze Dreieck zeigt das Profil 1015. Die Profile 897, 1001, 1007 sowie sieben weitere Profile sind nicht dargestellt, da sie keine Feinerde bis 100 cm Tiefe im schlecht gepufferten pH-Bereich der Säureklassen 2 und 3 aufweisen.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit gegenüber einer Abnahme der BS wurde der prozentuale Anteil der Feinerde, der sich im als kritisch bezeichneten pH-Bereich zwischen 3.2 und 5 befindet, an der gesamten Feinerde der obersten 100 cm des Mineralbodens berechnet. Die mit der Horizontmächtigkeit gewichtete KAK wurde ebenso beachtet. Abb. 22 zeigt, wie die Klassifikation der Empfindlichkeit für eine Abnahme der BS der 29 Bodenprofile zustande gekommen ist.

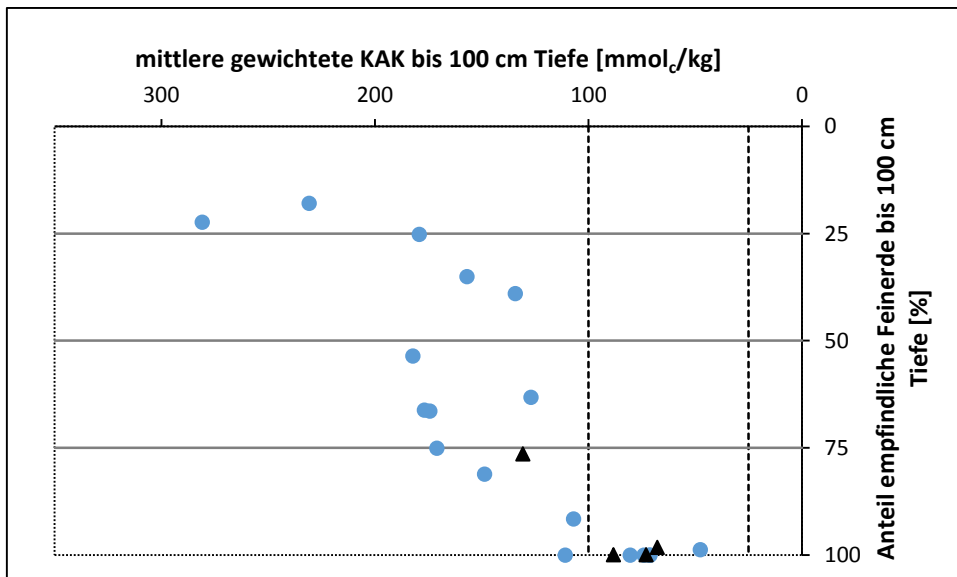


Abb. 22: Kriterien zur Beurteilung der Empfindlichkeit für eine Abnahme der BS. Die Vertikalen zeigen die drei Bereiche mittlerer gewichteter KAK. Die Horizontalen zeigen die vier Bereiche verschiedener Anteile empfindlicher Feinerde. Die schwarzen Dreiecke stehen von links nach rechts für die Profile 1015, 1001, 1007 und 897. Sieben Profile sind nicht dargestellt, da sie keine Feinerde bis 100 cm Tiefe im kritischen pH-Bereich von 3.2–5 aufweisen.

Ein BC/Al-Verhältnis ≤ 0.2 in der Bodenlösung bis 100 cm Tiefe des Mineralboden wird als chemischer Indikator für das Auftreten von potentiell toxischen Effekten (auf das Feinwurzelnwachstum) bei sensiblen Pflanzen verwendet (Graf Pannatier et al., 2004). Fällt der Parameter unter den kritischen Wert, kann das Wurzelwachstum gestört werden, die Wurzelmorphologie sich verändern und die Nährstoffaufnahme erschwert werden (Blaser et al., 1999). Der Parameter BC stellt dabei die Summe der basischen Kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ dar. Für Al wird Al^{3+} verwendet. „Die Klassierung der Aluminiumtoxizität basiert auf dem Anteil empfindlicher Feinerde an der gesamten Feinerde bis 100 cm Tiefe des Mineralbodens, welche ein BC/Al-Verhältnis am Kationentauscher ≤ 0.2 aufweist“, (Zimmermann, 2011). Die Werte wurden in der Einheit $[\text{mmol}_c/\text{m}^2]$ miteinander verrechnet.

In der Abb. 23 ist die Zuordnung aller Bodenprofile zu den genannten Kriterien sichtbar.

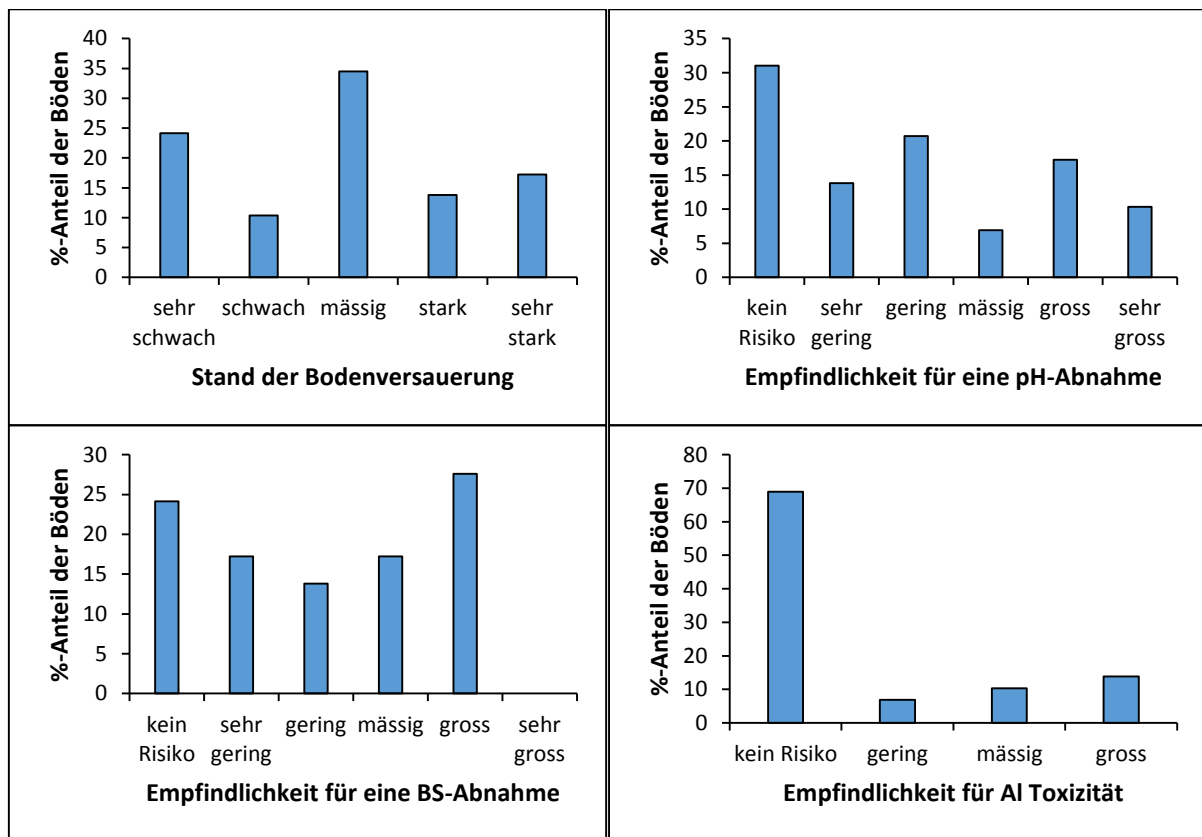


Abb. 23: Stand der Bodenversauerung, Empfindlichkeit für eine Abnahme des pH-Wertes, Empfindlichkeit für eine Abnahme der BS, Empfindlichkeit für Al-Toxizität der 29 Bodenprofile

Zur abschliessenden Gesamtbeurteilung stehen aufgrund den in Kapitel 2.1 verwendeten Kriterien sieben Versauerungsgruppen zur Verfügung. In der Abb. 24 ist die Zuordnung bzw. die Häufigkeitsverteilung der 29 Bodenprofile zu sehen. Tabelle 2 listet die Eigenschaften dieser Gruppen auf.

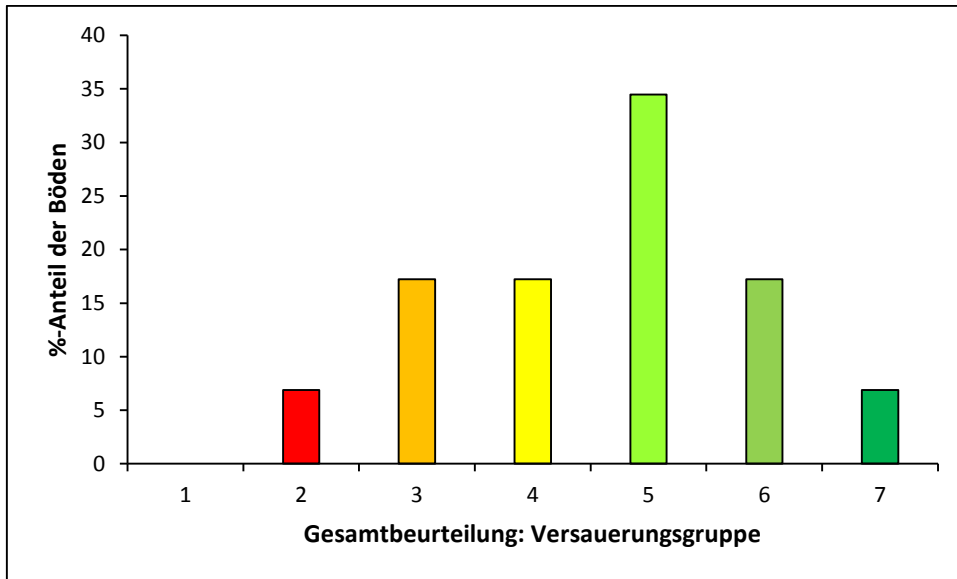


Abb. 24: Gesamtbeurteilung der Bodenversauerung der 29 Bodenprofile

Tabelle 13 zeigt, zu welchen Kategorien die vier ausgewählten Profile des Irchels in der Gesamtbeurteilung der Bodenversauerung zugeteilt wurden. Analysen und Interpretationen der Resultate sind in Kapitel 4.1 zu finden.

Tabelle 13: Einteilung der vier Profile des Irchels in die Kategorien der Gesamtbeurteilung der Bodenversauerung

Profil	897	1001	1007	1015
Säurestatus	sehr stark sauer	sehr stark sauer	sehr stark sauer	stark sauer
Status der BS	gross	mittel	gross	sehr gross
Status der KAK	mittel	mittel	sehr klein	klein
Stand der Bodenversauerung	stark	sehr stark	stark	mässig
Empfindlichkeit für eine Abnahme des pH-Wertes	kein Risiko	kein Risiko	kein Risiko	geringes Risiko
Empfindlichkeit für eine Abnahme der BS	grosses Risiko	grosses Risiko	grosses Risiko	mässiges Risiko
Risiko für Al-Toxizität⁵	hohes Risiko	hohes Risiko	kein Risiko	kein Risiko
Versauerungsgruppe	3	2	3	4

Gemäss der Gesamtbeurteilung der 29 Bodenprofile sind jene der Gemeinden Kyburg und Lindau weniger gravierend versauert als diejenigen der Region Irchel. Die beiden der Versauerungsgruppe 7 zugeordneten Profile befinden sich beide in Kyburg und sieben von zwölf Profilen in Kyburg wurden der Versauerungsgruppe 6 zugeteilt. Zwei Profile in Lindau gehören zur Versauerungsgruppe 6 und eines zur Versauerungsgruppe 5. Die Profile des Irchels befinden sich häufiger in den Versauerungsgruppen 2, 3 und 4.

3.2 Gesamtmineralogie und Elementgehalte der Feinerde

3.2.1 XRD

In der untenstehenden Zusammenstellung sind die prozentualen Gehalte der mittels EVA nachgewiesenen Mineralien abgebildet.

⁵ Das Profil 897 besitzt 82.43 % und Profil 1001 78.42 % Feinerde bis 100 cm Tiefe des Mineralbodens mit einem BC/Al-Verhältnis in der Bodenlösung ≤ 0.2 . In den Profilen 1007 und 1015 fällt das Verhältnis in 0 % der Feinerde unter diesen Wert.

Tabelle 14: Vorhandene Mineralien [%] gemäss XRD

Profil	Horizont	Quarz	Albit	Anorthit	Orthoklas	Labradorit	Muskovit	Biotit	Goe-thit	Hä-matit	Gibb-sit	Chlo-rit	Illit	Kao-linit	Ver-miculit	Mont-morillonit	Non-tro-nit
897	(EA)B	81.1	1.7	1.4	0.8	1.2	2.3	0.6	1.1	1.2	0.8	1.1	1.0	0.6	0.9	1.3	2.9
	BCv	66.5	2.6	1.1	1.2	1.4	5.6	0.7	1.8	2.4	0.2	3.0	1.5	1.7	1.1	4.1	5.1
	(B)C	70.6	1.8	1.0	1.3	0.9	3.5	2.2	1.5	2.2	1.7	1.2	1.4	2.2	1.8	2.5	4.6
1001	EAB	82.0	1.2	1.2	1.1	1.4	1.9	0.7	1.0	0.9	1.7	1.7	0.9	0.5	0.6	0.8	2.5
	Bt	71.2	1.5	1.4	1.5	1.3	4.6	1.3	1.1	2.0	0.5	2.0	1.3	1.6	1.1	2.3	5.3
	SdC	67.4	2.1	1.2	1.1	1.6	3.6	0.7	1.3	1.5	2.3	0.9	1.5	0.8	1.1	6.8	6.2
1007	AB	83.5	1.0	0.5	1.1	1.5	1.1	1.0	0.8	0.3	2.0	0.7	0.8	1.7	0.6	1.2	2.2
	Bv	81.7	2.1	1.5	1.4	2.1	1.4	0.6	1.0	0.6	2.6	1.2	0.6	0.4	0.5	0.6	1.8
	(B)C	69.0	1.8	2.4	1.5	2.1	4.9	1.0	1.3	2.2	0.5	1.6	1.5	1.2	0.8	3.2	4.9
1015	AB	83.5	1.4	1.4	0.7	1.4	0.9	0.2	1.0	0.4	1.9	1.2	0.8	1.1	0.7	1.2	2.0
	Bv	85.0	1.5	1.4	1.2	1.6	1.7	0.0	0.3	0.6	1.2	0.8	0.8	0.4	0.6	1.2	1.9
	BC	65.4	2.2	2.3	1.3	2.4	2.6	1.4	1.8	1.2	1.6	1.0	2.9	1.8	0.5	5.0	6.6

Als dominierendes Mineral sticht in jedem Horizont der verwitterungs- und verlagerungsresistente Quarz mit ausgeprägten, sowohl scharfen als auch von hoher Intensität gekennzeichneten Peaks heraus. Die Quarzanteile betragen in den stärker verwitterten Horizonten über 85 %. Weder die einzelnen Horizonte noch die Bodenprofile untereinander unterscheiden sich grundlegend bezüglich ihrer mineralogischen Zusammensetzung. Einzig die von der Verwitterung abhängige Intensität der Reflexionen und somit der Gehalt der Mineralien variiert. Im Anhang ist eine Gegenüberstellung der Röntgenkurven der drei ausgewählten Horizonte jedes Profils zu sehen (Abb. 44 – 47, Anhang). Es wird deutlich, dass die Quarzintensitäten bzw. die Quarzgehalte durch die zunehmende Verwitterung gegen oben in allen Bodenprofilen zunehmen, weil eine Abreicherung an leicht verwitterbaren Mineralien stattgefunden hat. Die drei Kurven eines Profils weisen Peaks im selben Winkelbereich auf, was die gleiche Mineralogie anzeigt. Nur durch die Peakintensitäten lassen sich leichte Unterschiede erkennen. Auf die Darstellungen der Resultate des „Search/Match“-Algorithmus wird aufgrund der Unübersichtlichkeit verzichtet.

Die Feldspate Albit (Natriumfeldspat, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Anorthit (Kalziumfeldspat, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) und Orthoklas (Kalifeldspat, KAlSi_3O_8) sowie Labradorit als Beispiel eines Plagioklas ($(\text{Ca},\text{Na})\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_8$) kommen ebenfalls in jeder Probe vor. Ihre Reflexionspeaks sind wenig hoch, jedoch breit, was bedeutet, dass diese Mineralien stark verwittert sind. Der zu den primären Schichtsilikaten (Glimmern) gehörende trioktaedrische Biotit sowie der dioktaedrische Muskovit sind in geringen Mengen vorhanden und nehmen tendenziell gegen unten im Profil zu. Der Anteil des dioktaedrischen Muskovits ist stets höher als jener des trioktaedrischen Biotits. Im (B)C Horizont (1007) erreicht er fast 5 %. Durch seine Kristallstruktur ist Muskovit verwitterungsresistenter als Biotit (Scheffer & Schachtschabel, 2010). In allen Proben sind Tonmineralien (Illit, Vermiculit, Smectit und Kaolinit) vorhanden. Ihr Anteil dürfte noch grösser sein. Ihre Reflexionen sind typischerweise im Bereich von $2 - 15^\circ 2\theta$ ($\text{CuK}\alpha$) (Moore & Reynolds, 1989). Weil sie jedoch in der Tonfraktion vertreten sind, werden mittels Pulverprobe nicht die gesamten Totalgehalte nachgewiesen. Details der Verteilung und Vorkommnisse der einzelnen Tonmineralien müssen demnach vorsichtig behandelt werden: Verlässlichere Informationen, ob beispielsweise Smectite vorhanden sind, können hauptsächlich aus der XRD-Messung der behandelten Tonfraktion gewonnen werden. Mit den Pulverproben wird aber bewiesen, dass (besonders in den unteren Horizonten) bedeutende Mengen an Tonmineralien vorhanden sind. Kaolinit kommt in allen Horizonten vor, es lassen sich aber keine Trends bezüglich Bodentiefe nachweisen. Das Inselsilikat Olivin sowie die Kettensilikate Pyroxen und Amphibol wurden nicht weiter beachtet, da ihre Anteile unter 0.5 % fallen. Calcit und Dolomit fehlen. Dass die Proben keinen anorganischen Kohlenstoff enthalten, ist auch dem verwendeten Datensatz zu entnehmen. Sulfide (z.B. Pyrit) und Sulfate (z.B. Anhydrit) sind nicht oder

nur in Spuren vorhanden, sodass kein Nachweis möglich war. Gibbsit entsteht durch langsame Hydrolyse aus Aluminium, das bei der Verwitterung von Silikaten freigesetzt wird. Für seine Bildung ist jedoch eine tiefe Si-Konzentration notwendig (Scheffer & Schachtschabel, 2010). Für Gibbsit und Chlorit lassen sich keine Verwitterungs- oder Verlagerungsprozesse erkennen. In allen Horizonten sind geringe Anteile vorhanden. Die Eisenoxide Goethit und Hämatit nehmen tendenziell gegen unten zu. Goethit ist sehr stabil und entsteht bei langsamer Eisennachlieferung aus verwitterten Fe²⁺-haltigen Mineralien und niedriger Fe²⁺-Konzentration in der Bodenlösung. Weil Goethit sehr stabil ist, wird er auch in sehr alten, lange der Verwitterung ausgesetzten Böden gefunden (Scheffer & Schachtschabel, 2010). Zusätzlich wurde das Feldspat/Quarz-Verhältnis als Indikator für Verwitterung bzw. Versauerung aller Horizonte ausgerechnet. Die Summe der Feldspate setzte sich dabei zusammen aus Albit, Anorthit, Orthoklas sowie Labradorit (vgl. Veerhoff, 1992). In allen Profilen weist der oberste Horizont das kleinste Verhältnis auf. Das kleinste Verhältnis ist im AB Horizont (1007) zu finden. Am wenigsten Quarz im Verhältnis zu Feldspat weist der BC Horizont BC (1015) auf.

Tabelle 15: Feldspat/Quarz-Verhältnisse

Profil	897			1001			1007			1015		
Horizont	(EA)B	BCv	(B)C	EAB	Bt	SdC	AB	Bv	(B)C	AB	Bv	BC
Verhältnis	3.9	4.9	4.1	3.5	4.4	4.4	2.6	4.9	5.7	3.5	4.11	5.8

Um zu testen, ob eine Korrelation zwischen dem Quarzgehalt [%], dem Feldspat/Quarz-Verhältnis, den Tonmineralien mit einer hohen KAK [%], dem pH-Wert, der KAK [mmol_c/kg] sowie der BS [%] besteht, wurde nach Bestätigung des Vorliegens einer Normalverteilung mittels Kolmogorov-Smirnov Test eine Korrelationsanalyse nach Pearson durchgeführt. Für den Faktor „Ton_hoheKAK“ wurde die Summe aus den mittels XRD in den Pulverproben identifizierten prozentualen Anteilen der Tonmineralien Illit, Vermiculit und Smectit gebildet. Es handelt sich dabei um diejenigen Tonmineralien, welche die höchste KAK aufweisen (vgl. Tabelle 8) und durch permanente negative Ladung fähig sind, Nährstoffe zu speichern (Scheffer & Schachtschabel, 2010).

Tabelle 16: Resultate der Korrelationsanalyse nach Pearson für die KAK, das Feldspat/Quarz-Verhältnis, den pH-Wert, den Quarzanteil, den Anteil Tonmineralien mit hoher KAK sowie für die BS. Ein Sternchen (*) bedeutet ein signifikantes Resultat auf einem Signifikanzniveau von 0.05. Zwei Sternchen (**) zeigen, dass das Resultat auf einem Niveau von 0.01 signifikant ist.

		KAK [mmol _c /kg]	Feldspat/Quarz	pH-Wert	Quarz [%]	Ton_hohe KAK [%]	BS [%]
KAK [mmol_c/kg]	Pearson's R	1	.704*	.755**	-.830**	.833**	.739**
	Signifikanz		.011	.005	.001	.001	.006
Feldspat/Quarz	Pearson's R	.704*	1	.426	-.701*	.598*	.425
	Signifikanz	.011		.167	.011	.040	.169
pH-Wert	Pearson's R	.755**	.426	1	-.366	.408	.884**
	Signifikanz	.005	.167		.241	.188	.000
Quarz [%]	Pearson's R	-.830**	-.701*	-.366	1	-.949**	-.505
	Signifikanz	.001	.011	.241		.000	.094
Ton_hohe KAK [%]	Pearson's R	.833**	.598*	.408	-.949**	1	.517
	Signifikanz	.001	.040	.188	.000		.086
BS [%]	Pearson's R	.739**	.425	.884**	-.505	.517	1
	Signifikanz	.006	.169	.000	.094	.086	

Mit p=0.001 und R=-0.830 besteht ein hoch signifikanter negativer Zusammenhang zwischen dem Quarzanteil und der KAK. Je mehr Quarz ein Horizont enthält, desto tiefer ist die KAK. Das Feld-

spat/Quarz-Verhältnis korreliert ebenfalls signifikant negativ mit der KAK ($R=-0.704$, $p=0.011$). Zwischen der KAK und dem Anteil Tonmineralien mit einer hohen KAK gibt es einen hochsignifikanten positiven Zusammenhang ($R=0.833$, $p=0.001$). Der Quarzgehalt korreliert hoch signifikant negativ mit dem Anteil an Tonmineralien mit einer hohen KAK ($R=-0.949$, $p=0.000$) und mit dem Feldspat/Quarz-Verhältnis ($R=-0.701$, $p=0.011$). Zwischen dem pH-Wert und den mineralogischen Parametern wurde keine Korrelation nachgewiesen. Auch zwischen der BS und mineralogischen Parametern konnte keine signifikante Korrelation nachgewiesen werden. Trotz signifikanten Resultaten muss berücksichtigt werden, dass jeweils mit einem N von 12 gerechnet wurde, was an der unteren Grenze der Repräsentativität statistischer Tests liegt.

3.2.2 XRF

Obwohl mittels XRF die Gehalte von 77 Elementen gemessen wurden, fokussiert diese Arbeit auf jene, welche auch bei Egli et al. (2003) und Egli et al. (2008c) analysiert wurden. Zusätzlich werden einige Schwermetalle sowie alle Elemente, welche in der Kationenanalyse der Batch Säure Experimente (P,S) gemessen wurden, im Folgenden (Tabelle 17) gezeigt. Alle anderen Elemente sind für die Fragestellung irrelevant oder wurden nur in Spuren (unter der Nachweisgrenze) ermittelt.

Tabelle 17: Elementgehalte [g/kg] in der Feinerde gemäss XRF

Profil	Horizont	Al	Si	Ca	Mg	K	Na	Fe	Mn	P	S	Ti	Zr	Zn	Ni	Cu	Pb
897	(EA)B	51.47	374.90	1.03	5.72	9.17	4.41	18.91	0.92	0.08	0.35	3.82	0.22	0.04	0.02	0.01	0.00
	BCv	73.17	307.30	0.65	9.51	13.27	4.06	40.21	1.97	0.45	0.15	2.95	0.11	0.07	0.07	0.04	0.00
	(B)C	61.72	324.00	1.15	8.76	12.49	3.66	26.69	1.40	0.45	0.09	2.43	0.10	0.05	0.05	0.03	0.00
1001	EAB	32.75	387.90	1.13	3.66	7.12	3.82	13.94	0.75	0.17	0.45	2.94	0.17	0.03	0.02	0.01	0.00
	Bt	60.53	345.20	0.49	8.34	11.82	4.63	28.48	0.79	0.06	0.28	3.13	0.14	0.06	0.05	0.02	0.00
	SdC	70.47	309.60	0.83	9.44	13.05	4.32	38.41	1.27	0.36	0.09	3.26	0.12	0.06	0.06	0.03	0.00
1007	AB	29.86	359.80	2.65	3.42	5.86	3.59	13.91	1.12	0.35	0.60	2.46	0.15	0.04	0.02	0.01	0.00
	Bv	35.87	416.80	1.41	3.88	6.37	3.24	16.14	0.63	0.10	0.22	2.75	0.14	0.03	0.02	0.01	0.00
	(B)C	65.10	304.30	4.32	9.75	11.48	4.99	39.65	1.58	0.34	0.12	2.60	0.11	0.07	0.06	0.03	0.00
1015	AB	30.90	389.50	1.57	3.77	6.02	4.05	14.28	0.11	0.02	0.29	2.69	0.16	0.02	0.02	0.01	0.00
	Bv	30.82	398.20	1.53	3.70	6.12	3.18	14.27	0.11	0.00	0.17	2.52	0.14	0.02	0.02	0.00	0.00
	BC	74.51	268.50	7.85	10.79	10.36	5.10	52.04	1.31	0.21	0.11	3.08	0.11	0.06	0.06	0.02	0.00

Die Grössenordnungen der Elementgehalte sind - wie auch die mineralogische Zusammensetzung - in allen vier Profilen ähnlich. Si sowie das immobile Element Zr (vgl. Egli, 2003) sind die einzigen Elemente, welche innerhalb der Bodenprofile von unten gegen oben zunehmen. Al, Ca, K, Mg, Na, Fe, Mn weisen mit wenigen Ausnahmen im obersten Horizont tiefere Gehalte als im untersten auf. Eine lineare Zu- oder Abnahme über alle drei Horizonte wurde selten gemessen. Der mittlere Horizont weist teilweise höhere oder tiefere Werte als der darüber bzw. der darunter liegende auf.

In allen Horizonten ist mit grossem Abstand am meisten Si in der Feinerde enthalten (teilweise Gehalte, die um mehr als einen Faktor zehn grösser sind als die Gehalte des zweithäufigsten Elementes Al). Die tiefsten Werte wurden in den untersten Horizonten der Profile 1007 und 1015 gemessen. Dies sind auch diejenigen Horizonte mit am meisten Ca in der Feinerde. Von den basischen Elementen⁶ macht Ca in jedem Horizont den kleinsten Teil aus. Mit einer Ausnahme (BC Horizont Profil 1015) dominiert K innerhalb der basischen Elemente. Wird eine Summe über alle drei Horizonte gebildet, zeigt sich, dass in den Profilen 897 und 1001 mehr K vorhanden ist als in den Profilen 1007 und 1015. Jene besitzen unter Berücksichtigung des ganzen Profils (bzw. der drei untersuchten Horizonte) mehr Ca. Verglichen mit Si sind jedoch die genannten Nährstoffelemente in verschwindend kleinen Mengen vorhanden. Nach Si und Al macht Fe in allen Horizonten den drittgrössten Anteil aus. Mn, P und S nehmen

⁶ Normalerweise ist die Rede von basischen Kationen. Weil es sich hier jedoch nicht um Kationen handelt, wurde der nicht gebräuchliche Begriff „basische Elemente“ verwendet. Gemeint ist die Summe aus Ca, K, Mg, Na in der Feinerde. Besonders bei ersteren drei handelt es sich um typische Silikatverwitterungsprodukte, welche Pflanzennährstoffe darstellen.

vernachlässigbar tiefe Werte an. Weil das immobile Element Ti typischerweise zur Berechnung von Verwitterungsindizes verwendet wird (vgl. Egli, 2003; Egli, 2008c), ist es hier zur Vollständigkeit ebenfalls aufgeführt. Da kein Bodenmaterial des komplett unterwitterten Protoliths bzw. des Ausgangsgesteins verwendet wurde, wird auf eine Berechnung dieser Art hier verzichtet. Wie die Gehalte von Zn, Ni, Cu und Pb zeigen, sind in den untersuchten Bodenhorizonten keine Schwermetalle vorhanden. Für diese Elemente können weder Unterschiede zwischen den Bodenprofilen, noch Verteilungsmuster innerhalb eines Profils erkannt werden. Auf statistische Tests wurde aufgrund des kleinen Datensatzes verzichtet.

3.2.3 DRIFT

Nebst der Verwendung von DRIFT zur Tonmineraliencharakterisierung oder der funktionellen organischen Gruppen (aufgrund verschwindend kleiner Mengen an organischer Substanz hier nicht beachtet) bietet sich die Methode an, um den relativen Anteil Quarz von Bodenproben miteinander zu vergleichen. Quarz zeigt charakteristische Peaks im Bereich 780 cm^{-1} und 800 cm^{-1} (sog. Quarz Dublett) (Mavris et al., 2011).

In allen vier Bodenprofilen ist der Quarzanteil gemäss DRIFT im obersten Horizont höher als im untersten untersuchten Horizont. Die Resultate der XRD-Messung werden somit bestätigt. Mittels XRD wurde nachgewiesen, dass im Profil 1015 die Horizonte AB und Bv praktisch dieselbe Menge Quarz enthalten. Auch ist ihr Si-Gehalt fast identisch, während jener des untersten BC Horizontes (1015) viel tiefer ist (389, 398 vs. 268 g/kg). Gleich sieht das Resultat der DRIFT-Messung aus: Die beiden Banden vom AB und Bv Horizont liegen im Quarz-Dublett deckungsgleich übereinander, während BC durch geringere Quarz-Anteile gekennzeichnet ist (schwächerer Absorbanz-Peak). Im Profil 897 weist der (B)C Horizont minim höhere Quarzgehalte auf als der BCv Horizont. Im Profil 1001 nimmt der Quarzanteil von unten nach oben linear zu, sowohl mit XRD als auch mit DRIFT gemessen. Genauso nimmt auch der Si Gehalt (XRF) nach oben zu. Mittels XRD und DRIFT wurde ersichtlich, dass im Profil 1007 und 1015 die untersten Horizonte durch eine schwächere Quarzanreicherung charakterisiert sind als die beiden oberen. Alle Quarz-Peaks sind durchgehend stärker ausgeprägt als beispielsweise bei Egli et al. (2007), was an der fortgeschrittenen Silikatverwitterung liegt. Auf die in den Abbildungen eingezeichneten waagrechten schwarzen Geraden wird im Kapitel 3.3 im Zuge der Auswertung des Tonmineralbestandes eingegangen.

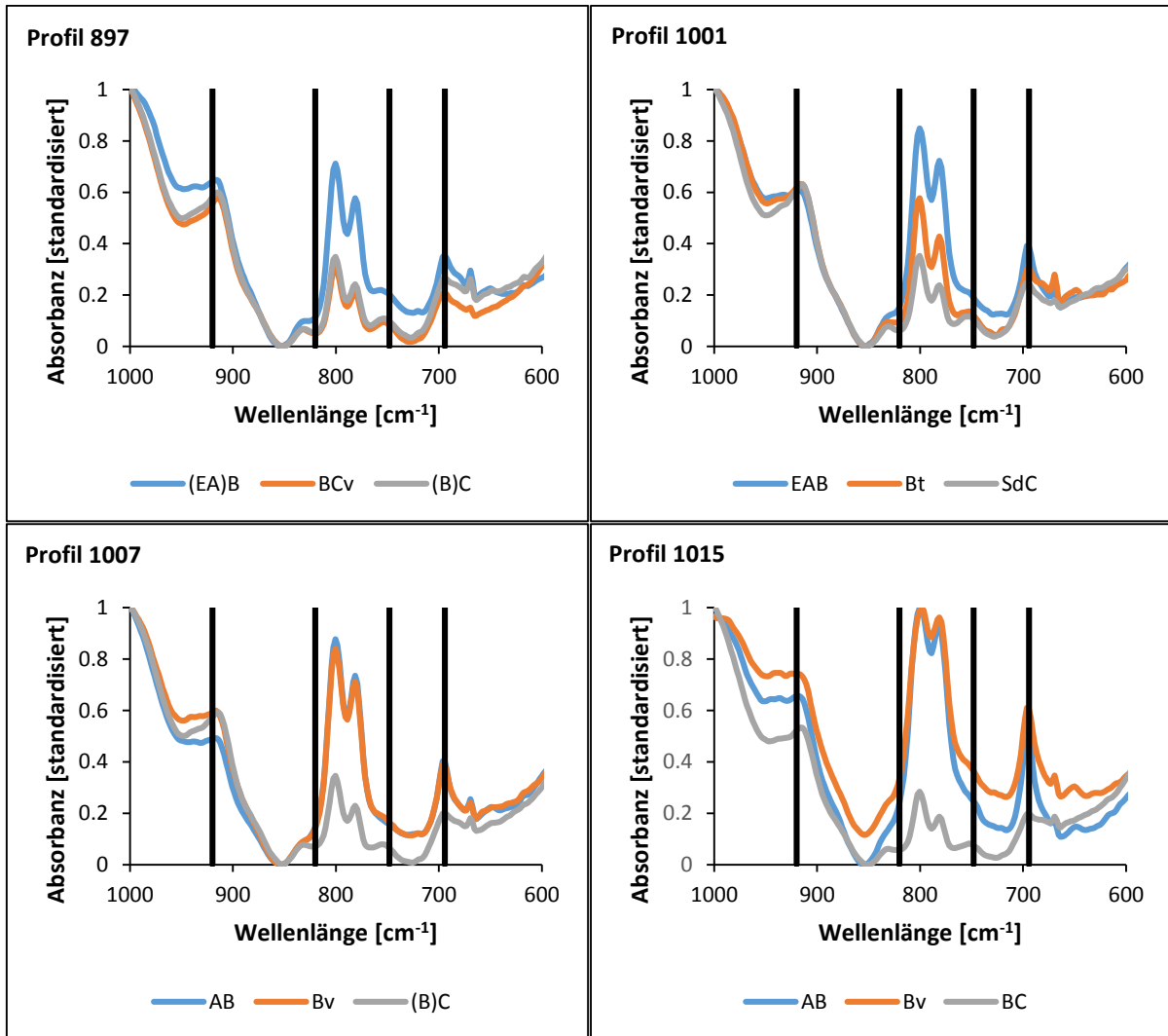


Abb. 25: DRIFT-Messergebnisse, Max-Min standardisiert über den Bereich 1000-400 cm⁻¹. Dargestellt Absorbanz 1000-600 cm⁻¹

3.3 Tonmineralogie

3.3.1 XRD

Im Folgenden wird das Vorkommen der Tonminerale für jeden einzelnen Horizont erläutert und durch das Verhalten der Reflexionsmuster begründet. Die Angaben auf der X-Achse werden stets in [nm] gemacht, weil so auch der Schichtabstand der Tonminerale angegeben wird. Genauso könnten die Werte mit dem Faktor zehn multipliziert werden und in [Å] angegeben werden. In den Abbildungen sind die Werte ebenfalls in [nm] vermerkt. Die Horizonte mit Smectit konnten bereits mit der Software Diffracplus EVA bestimmt werden. Die Software Microcal Origin PFM™ 4.1 lieferte keine neuen Erkenntnisse. Erschwert wurden die Interpretationen, weil teilweise deutliche Reflexionen bei 1.4 nm in der Mg-Sättigung nach der EG-Sättigung weniger klar ausgeprägt waren.

Gemäss Moore und Reynolds (1989) müssten zur Quantifizierung bzw. zur Bestimmung der Mengenanteile einzelner Tonminerale die entsprechenden Reflexionspeaks mit einem für das jeweilige Mineral typischen Faktor multipliziert werden. Darauf wurde in dieser Arbeit verzichtet. Dennoch können unabhängig von Multiplikationsfaktoren durch den Vergleich von Reflexionsintensitäten die relativen Anteile einzelner Minerale zwischen Bodenhorizonten miteinander verglichen werden.

(EA)B Horizont Profil 897

Das Vorhandensein von reinem Smectit wird ausgeschlossen, denn eine Peakverschiebung von 1.4 nm (Mg) zu 1.6 nm (EG) (Ausdehnung des Schichtabstandes durch Einlagerung von EG) fehlt. Nach Kalium-sättigung entstehen Peaks bei 2.75 nm, 1.42 nm, 0.91 nm. Der 2.75 nm Peak schrumpft nach dem Erhitzen auf 2.48 nm. Dieser Peak gehört zu einem regelmässig wechselgelagerten Mica-Vermiculit (Egli et al., 2007, 2008a). Weil der 1.01 nm Peak nach Kaliumsättigung grösser ist als nach Magnesium-sättigung und der 1.4 nm Peak kleiner wird, sind geringe Anteile von Vermiculit vorhanden (Egli et al., 2006, 2008b, 2008c). Aufgrund des Bestehens des 1.4 nm Peaks nach Kaliumsättigung sind Aluminiumhydroxokomplexe in Vermiculit eingelagert (hydroxy-interlayered vermiculite, HIV), die erst nach Erhitzen kollabieren (Veerhoff, 1992). Weil nach dem Erhitzen auf 335 °C und 550 °C stets schwache Reflexionen zwischen dem Winkelbereich 1.4 nm und 1.0 nm erkennbar sind bzw. die Diffraktionskurve kein vollständiges Kollabieren eines Minerals anzeigt, ist dies ein Hinweis auf unregelmässig wechselgelagerten Chlorit-HIV (Egli et al., 2007, 2008a). Der breite Peak von geringer Intensität bei 1.0 nm (Mg, EG, K) gehört verwittertem Mica (Sammelbegriff für Muskovit, Biotit, Illit) (Moore & Reynolds, 1989).

BCv Horizont Profil 897

Der ausgeprägte Peak bei 1.4 nm (Mg) kollabiert auf einen Schichtabstand von 1.0 nm nach Kaliumsättigung: ein Indiz für Vermiculit. Eine leichte Peakverschiebung von 1.4 nm in der EG Sättigung hin zu 1.7 nm deutet auf Spuren von Smectit hin. HIV und unregelmässig wechselgelagerter Chlorit-HIV kommen mit geringem Anteil vor. In der Kaliumsättigung ist zwar nur ein schwacher 1.4 nm Peak zu erkennen, aber die Erhitzung (auf 335 °C und 550 °C) führt zu einer Intensivierung des 1.0 nm Peaks. Je mehr chloritische Zwischenschichten im Vermiculit eingelagert sind, desto ausgeprägter ist diese Reflexverschiebung (Egli et al., 2007, 2008a). Die Peaks bei 2.85 nm sowie 1.23 nm in der Magnesiumsättigung deuten auf regelmässig wechselgelagerten Mica-HIV hin (Egli et al., 2007).

(B)C Horizont Profil 897

Der 1.0 nm Peak ist nach Behandlung mit Mg und EG intensiver als in den darüber liegenden Horizonten. Der (B)C Horizont befindet sich in 130 – 150 cm Bodentiefe, weshalb Mica einer schwächeren Verwitterung ausgesetzt ist. Damit einher geht eine Reflexion bei 0.62 nm: Plagioklas ist in diesem Horizont am wenigsten stark verwittert und lässt sich sogar in der Tonfraktion nachweisen (Moore & Reynolds, 1989). Peaks bei 2.45 nm (in allen Behandlungen) sowie eine gleichzeitige Intensivierung des Peaks, der ein Mineral mit einem Schichtabstand von 1.0 nm anzeigt nach Kaliumzugabe und Erhitzen, deuten auf regelmässig wechselgelagerten Mica-Vermiculit bzw. Hydrobiotit hin. Die dazu gehörigen Peaks im Bereich zwischen 1.2 nm und 1.25 nm nach allen Behandlungen sind schwach ausgeprägt (Sawhney, 1989; Egli et al., 2001, 2007). Ebenfalls vorhanden sind Spuren von HIV, da auch nach Kaliumsättigung ein schwacher Peak bei 1.4 nm bleibt. Smectit und reiner Vermiculit fehlen oder sind nur in Spuren vorhanden. Gemäss Sawhney (1989) weisen unregelmässige Wechsellagerungen von Mica und Chlorit Peaks zwischen 1.0 nm und 1.4 nm auf: Solche lassen sich hier ebenfalls nachweisen.

Resultate

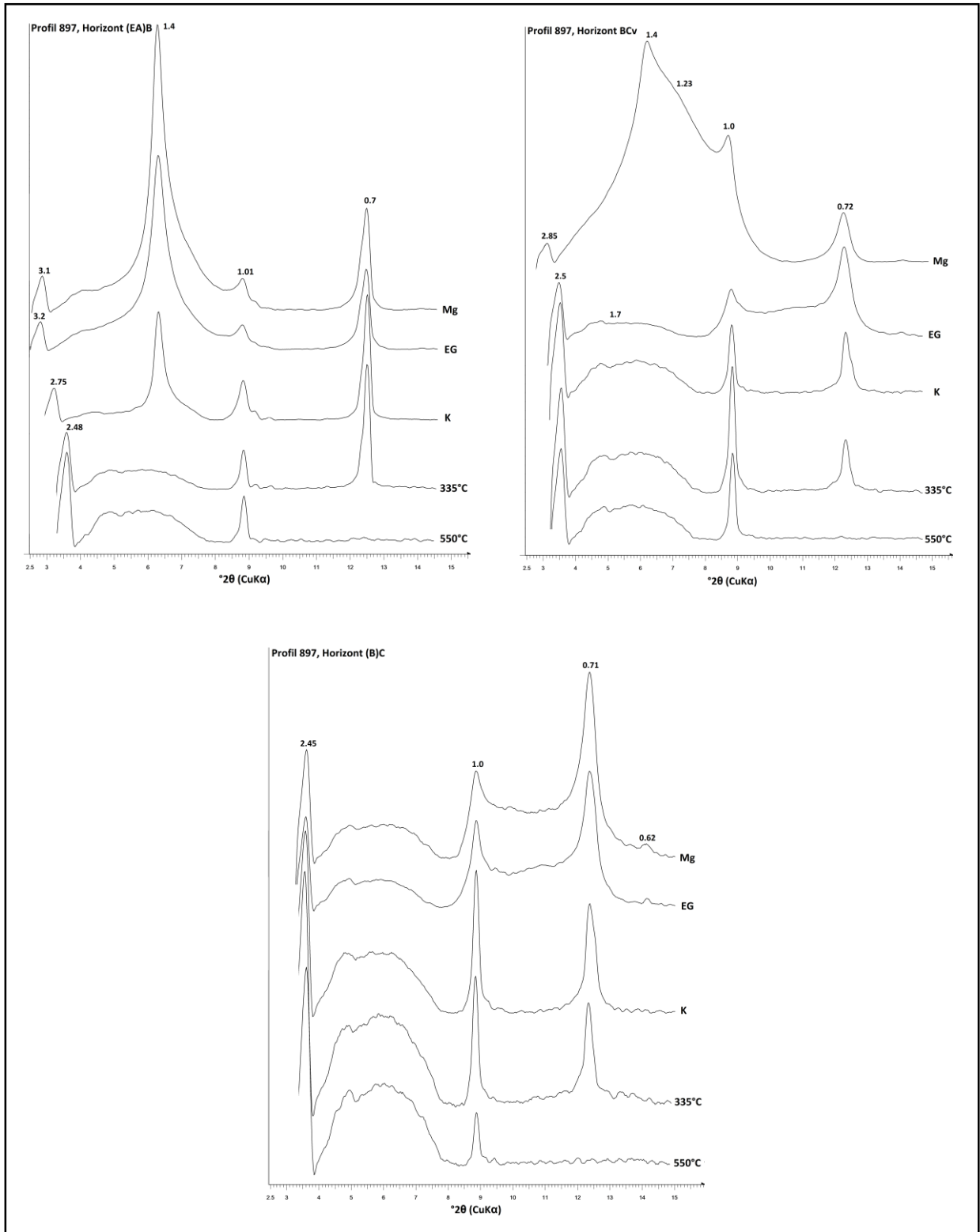


Abb. 26: Tonmineralogie-Diffraktogramme des Profils 897

EAB Horizont Profil 1001

Ein sehr schwacher Peak, der nach Erhitzen auf 335 °C und 550 °C bei 1.4 nm intensiviert wird, deutet auf Chlorit hin. Eine Reflexion bei 1.7 nm nach Zugabe von EG weist auf Smectit hin. In der EG-Sättigung ist in diesem Horizont bei 0.82 nm sogar die zweite Reflexion von Smectit erkennbar (Moore & Reynolds, 1989). Der Peak bei 2.4 nm (Mg) dehnt sich nach der EG Sättigung auf 2.63 nm aus: Dies spricht für das Vorkommen von regelmässig wechselgelagertem Mica-Smectit (Jasmund & Lagaly, 1993, Egli, 2001). Mica ist verwittert (sehr schwacher 1.0 nm Peak bei Mg, EG, K). Weil der 1.0 nm Reflex in der Kaliumprobe intensiver ist als in der Magnesiumprobe, wird davon ausgegangen, dass Vermiculit kollabiert ist. Nebst Chlorit ist unregelmässig wechselgelagerter Chlorit-HIV enthalten (intensive Peaks bei 1.0 nm nach Erhitzen und kein vollständiges Kollabieren des Schichtabstandes zwischen 1.0 nm und 1.4 nm nach Erhitzen) (Brindley & Brown, 1980). Weil sich der 1.0 nm Peak nach Erhitzen intensiviert, ist HIV vorhanden. Spuren von wechselgelagertem Kaolinit und Smectit sind ebenfalls enthalten (Peak bei 0.83 nm nach Erhitzen). Der Schichtabstand dieses Wechsellagerungsminerals kann je nach Anteil der beiden Komponenten nach Erhitzen zwischen 0.8 nm und 0.9 nm variieren, weil er sich aus einer Kombination des 0.71 nm Peaks von Kaolinit und des 0.96 nm Peaks von durch Erhitzung kollabiertem Smectit zusammensetzt (Sawhney, 1989).

Bt Horizont Profil 1001

Dieser Horizont enthält Smectit, was die Ausdehnung des Schichtabstandes von 1.4 nm auf 1.65 nm nach Sättigung mit EG zeigt. Nebst Vermiculit ist HIV enthalten, was die Intensivierung des 1.0 nm Schichtabstandes nach den Behandlungen mit Hitze zeigt. Eine Reflexion, die auf ein Mineral mit einem Schichtabstand von 1.4 nm hinweist und nach Erhitzen auf 335 °C und 550 °C bestehen bleibt, deutet auf Chlorit. Peaks bei 2.6 nm und 1.22 nm (Mg) gehören zu regelmässig wechselgelagertem Mica-HIV (Egli et al., 2007). Der Horizont enthält auch Vermiculit, da der 1.4 nm Peak (Mg) nach Kaliumsättigung auf einen Schichtabstand von 1.0 nm kollabiert. Unregelmässige Wechsellagerungen zwischen HIV und Chlorit kommen ebenfalls vor.

SdC Horizont Profil 1001

Der 1.4 nm Reflex nach der Magnesiumsättigung bleibt nach der Kaliumsättigung bestehen. Er wird nur etwas kleiner. Eine für das Kollabieren von Vermiculit typische Intensivierung des 1.0 nm Peaks kann nicht nachgewiesen werden. Vermiculit ist höchstens in Spuren vorhanden. Der Horizont enthält HIV, was auch die Intensivierung des 1.0 nm Peaks nach Erhitzen bestätigt. Reiner Chlorit ist höchstens in Spuren vorhanden. Weil nach dem Erhitzen kein vollständiges Kollabieren zwischen 1.4 nm und 1.0 nm nachgewiesen wurde, kommt unregelmässig wechselgelagerter Chlorit-HIV vor (Egli et al., 2007, 2008a). Der in der mit Kalium gesättigten Probe stets vorhandene 1.23 nm Peak sowie keine Intensivierung des 1.0 nm Peaks im Vergleich zur Magnesiumsättigung ist ein Hinweis auf eine regelmässige Mica-HIV oder Mica-Vermiculit Wechsellagerung (Sawhney, 1989). Wie in den beiden anderen Horizonten dieses Bodenprofils ist Smectit vorhanden. Im Vergleich zum EAB Horizont ist Mica weniger stark verwittert.

Resultate

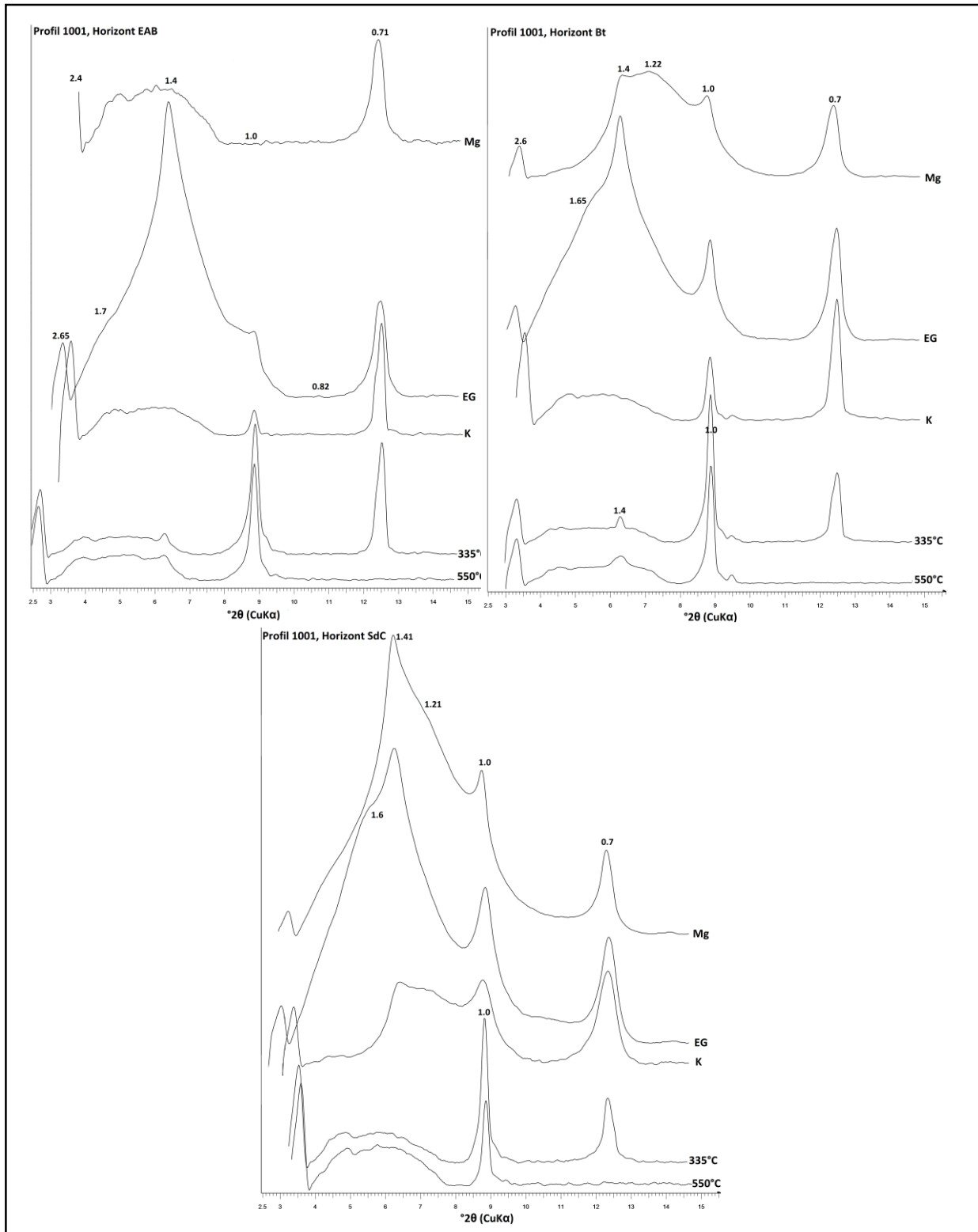


Abb. 27: Tonmineralogie-Diffraktogramme des Profils 1001

AB Horizont Profil 1007

Durch den Einschluss von K⁺ in den Zwischenschichtraum kollabiert der Schichtabstand von Vermiculit von 1.4 nm (Mg) auf 1.0 nm (K). Mica ist stark verwittert, denn der 1.0 nm Peak ist schwach ausgebildet. HIV sowie unregelmässig wechselgelagerter Chlorit-HIV sind in Spuren vorhanden, da kaum eine Intensivierung des Peaks bei 1.0 nm nach Erhitzen feststellbar ist. Auch ist nur ein sehr schwacher Peak bei 1.4 nm in der Kaliumsättigung vorhanden. Regelmässige Chlorit-Vermiculit Wechsellagerungen zeigen nach Sättigung mit Magnesium einen Reflex bei 2.8 nm. Kaliumsättigung und Erhitzen bewirken eine Verschiebung auf 2.57 nm, da der Vermiculitanteil kollabiert ist. Reflexionen im Bereich 0.82 nm und 0.97 nm nach Erhitzen gehören zu einer unregelmässigen Wechsellagerung von Kaolinit und Smectit (Sawhney, 1989). Reiner Smectit ist nur in Spuren vorhanden.

Bv Horizont Profil 1007

Mica ist stark verwittert. Weil der breite Vermiculit Peak nach Kaliumzugabe nicht kollabiert, sondern schmaler und schärfer wird, sind HIV und Spuren von reinem Vermiculit enthalten. Ein sehr schwacher Peak bei 1.79 nm (EG) zeigt Spuren von Smectit. Weil in der Kalium gesättigten Probe ein deutlicher 1.0 nm Peak sichtbar wird, weist ein Wechsellagerungsmineral vermiculitische Komponenten auf: Der 2.4 nm Peak verändert sich in der Mg und EG Sättigung nicht, aber durch die Kontraktion der Vermiculit-Komponente intensiviert sich der 1.0 nm Peak nach Kaliumzugabe. Im Bereich zwischen 1.2 nm und 1.25 nm sind ebenfalls schwache Reflexionen erkennbar. Aus diesem Grund handelt es sich um Hydrobiotit (Mica-Vermiculit) (Sawhney, 1989; Egli et al., 2001). Unregelmässig wechselgelagerter Chlorit-HIV ist aufgrund des Diffraktionsmusters nach Erhitzen ebenfalls enthalten (Egli et al., 2007, 2008a). Zusätzlich sind Spuren von Kaolinit-Smectit-Wechsellagerungen vorhanden.

(B)C Horizont Profil 1007

Dieser Horizont enthält Vermiculit. Denn nach Kaliumzugabe kollabiert der Schichtabstand von 1.4 nm teilweise und der 1.0 nm Peak wird intensiviert. Da nach der Kaliumsättigung stets eine Reflexion bei 1.4 nm vorhanden ist, ist nebst reinem Vermiculit auch HIV enthalten. Unregelmässig wechselgelagerter Chlorit-HIV kommt ebenfalls vor. Reiner Smectit ist in Spuren enthalten (1.8 nm Reflex nach EG-Sättigung). Der 2.71 nm Peak (K) schrumpft nach dem Erhitzen auf 2.47 nm. Dieser Peak gehört zu einem regelmässig wechselgelagerten Mica-Smectit (Egli et al., 2007, 2008a). Obwohl es sich um den untersten Bodenhorizont handelt, ist Mica stark verwittert. Der Kaolinitpeak (0.7 nm) ist von geringerer Intensität als in den darüberliegenden Horizonten. Der in der Kalium gesättigten Probe schwach sichtbare Peak bei 1.2 nm sowie die Intensivierung des 1.0 nm Peaks nach der Kaliumzugabe sind Hinweise, dass zusätzlich eine regelmässige Mica-HIV oder Mica-Vermiculit Wechsellagerung vorhanden ist (Sawhney, 1989).

Resultate

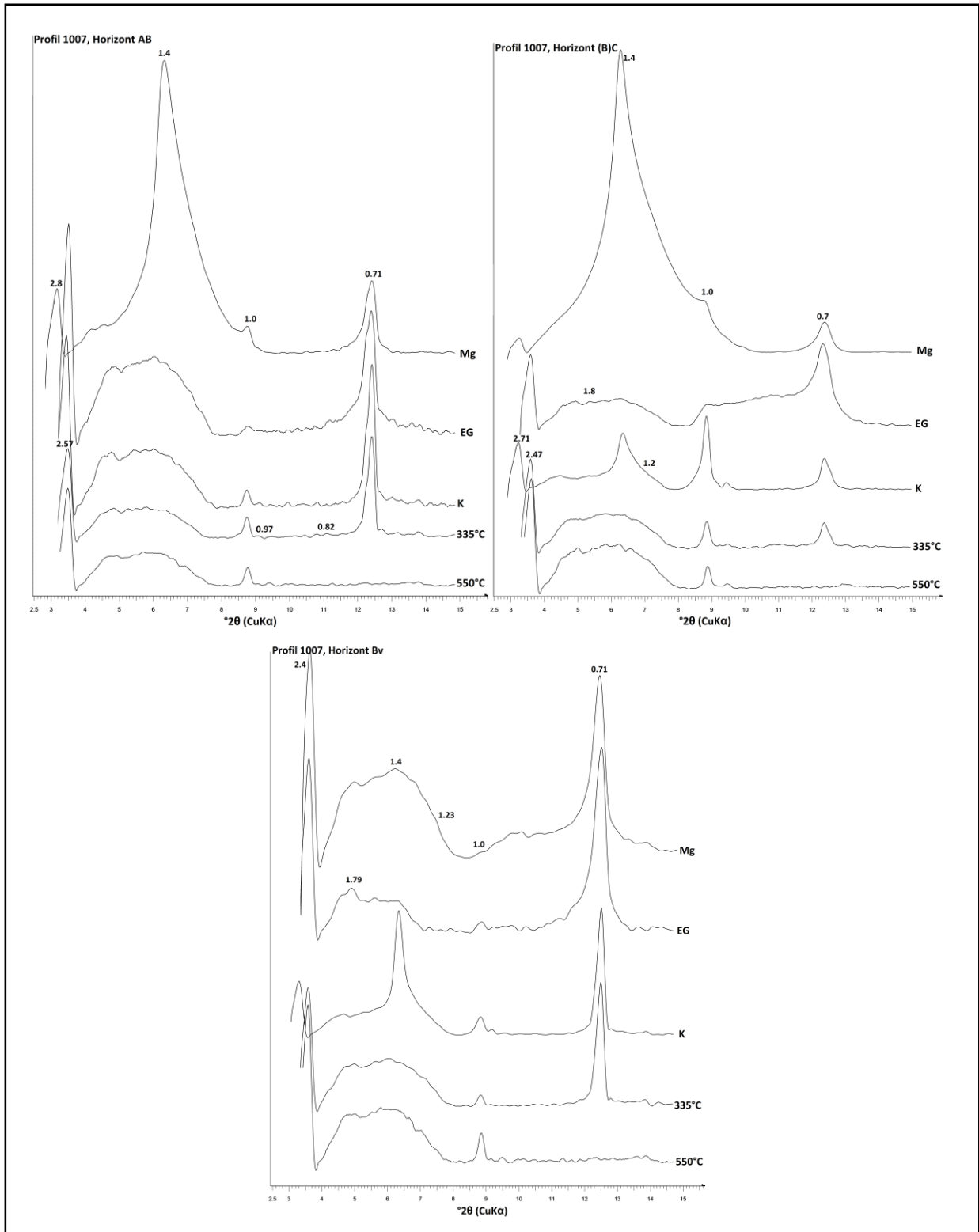


Abb. 28: Tonmineralogie-Diffraktogramme des Profils 1007

AB Horizont Profil 1015

Dieser Horizont enthält weder Vermiculit noch Smectit. Mica ist stark verwittert. Ausgeprägte Chlorit Peaks (1.4 nm) sind in den auf 335 °C und 550 °C erhitzten Proben zu sehen. Kaolinit fällt durch sehr scharfe (0.71 nm) von grosser Intensität geprägte Peaks auf. Gemäss Sawhney (1989) weisen unregelmässige Wechsellagerungen von Mica und Chlorit in der Mg, EG, K Sättigung Schichtabstände zwischen 1.0 nm und 1.4 nm auf. Mit dem Vorhandensein dieser muss gerechnet werden. In den beiden erhitzten Proben wird deutlich, dass eine unregelmässige Wechsellagerung zwischen Kaolinit und Smectit vorkommt (Schichtabstand 0.83 nm und 0.91 nm) (Sawhney, 1989). Durch die Intensivierung der 1.0 nm Peaks nach Erhitzen wird angezeigt, dass der Schichtabstand von HIV kollabiert ist. Unregelmässig wechselgelagerter Chlorit-HIV ist ebenfalls vorhanden.

Bv Horizont Profil 1015

Der Tonmineralbestand in diesem Horizont ist praktisch identisch mit jenem des darüber liegenden AB Horizonts. Zusätzlich ist Vermiculit vorhanden. Chlorit kommt ebenfalls vor, da nach Erhitzen der K-gesättigten Probe ausgeprägte Peaks bei 1.4 nm sichtbar sind. Von Smectit sind höchstens Spuren vorhanden (1.68 nm in der EG-Sättigung). Peaks bei 2.72 nm und 1.2 nm (Mg) deuten auf regelmässig wechselgelagerten Mica-HIV hin (Egli et al., 2007). Mica ist stark verwittert. Nach Erhitzen wird eine unregelmässige Wechsellagerung von Kaolinit und Smectit erkennbar (0.96 nm und 0.84 nm). Dass HIV vorhanden ist, wird durch die Intensivierung des 1.0 nm Peaks nach dem Erhitzen deutlich.

BC Horizont Profil 1015

In diesem Horizont ist Smectit enthalten: Der schwach ausgeprägte 1.4 nm Peak (Mg) weitet sich durch die Einlagerung von Ethylenglykol auf 1.65 nm auf. Eine unregelmässige Smectit-Kaolinit-Wechsellagerung ist schwach erkennbar. Mica ist verwittert. Weil der 1.0 nm Peak nach Kaliumsättigung grösser ist als nach Magnesiumsättigung, weist der Horizont Vermiculit-Komponenten auf. Die Intensivierung des 1.0 nm Peaks nach dem Erhitzen ist ein Indiz für HIV. Das Vorkommen von Chlorit wird auch in diesem Horizont bestätigt, da der 1.4 nm Peak nach Erhitzen auf 550 °C stets vorhanden ist. Er ist allerdings weniger ausgeprägt als im Bv und AB Horizont. Die Reflexion bei 2.45 nm nach Magnesiumsättigung dehnt sich nach der Behandlung mit EG auf 2.69 nm aus: Dies spricht für das Vorkommen von regelmässig wechselgelagertem Mica-Smectit (Jasmund & Lagaly, 1993; Egli et al., 2001).

Resultate

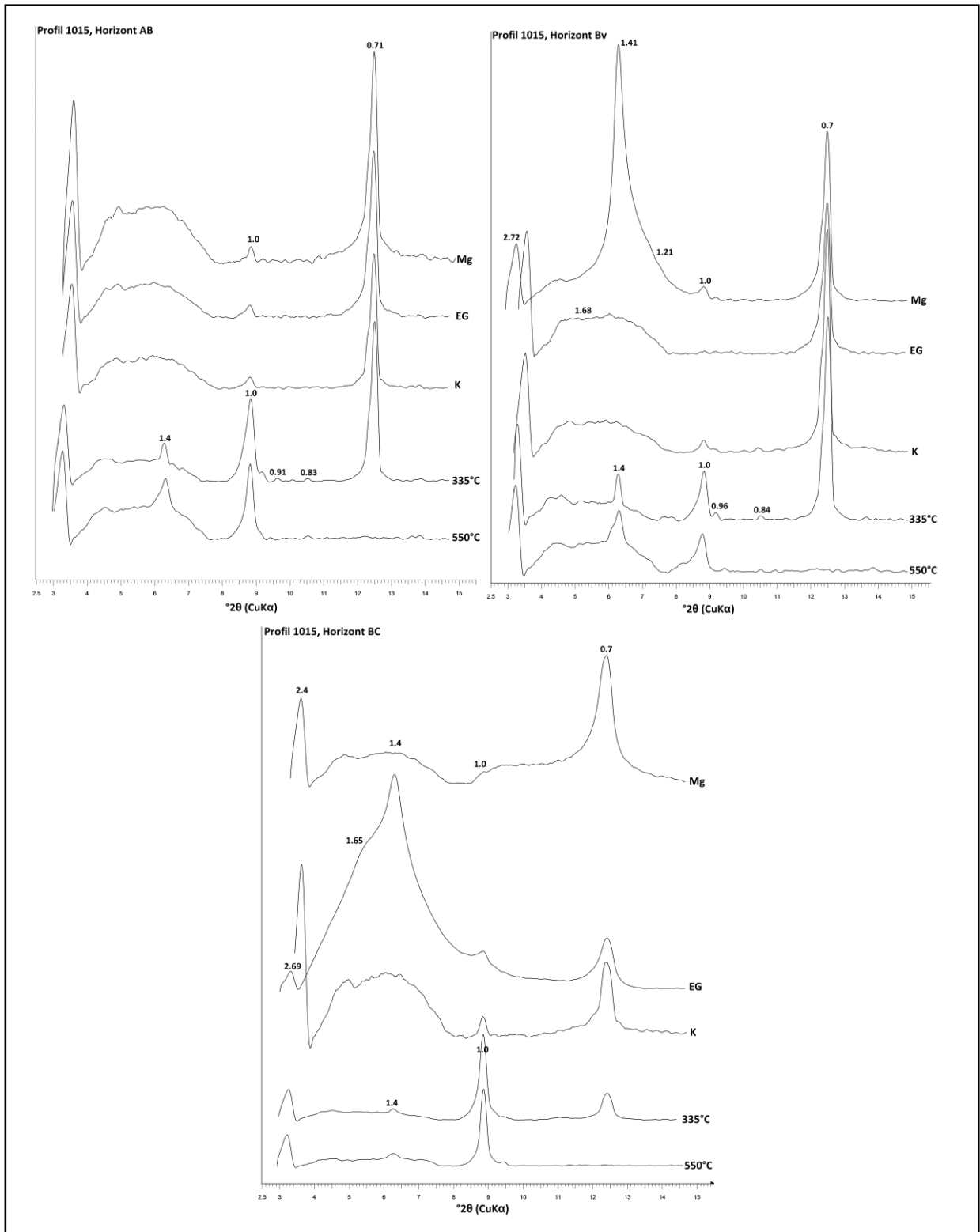


Abb. 29: Tonmineralogie-Diffraktogramme des Profils 1015

3.3.2 DRIFT

Jeder Bodenhorizont enthält Kaolinit. Die Infrarotspektren der Kaolinite zeigen von OH-Deformationsschwingungen herrührende Absorptionsbanden mit Maxima bei 3700 – 3695 cm^{-1} (Jasmund & Lagaly, 1993; Srodon, 2013). Während in den Profilen 897 und 1015 alle drei Horizonte in diesem Bereich praktisch deckungsgleiche Absorbanz-Muster zeigen, sind die Profile 1001 und 1007 durch einen intensiver ausgeprägten Peak im obersten Horizont geprägt: Der EAB Horizont des Profils 1001 sowie der AB Horizont des Profils 1007 weisen möglicherweise mehr Kaolinit auf.

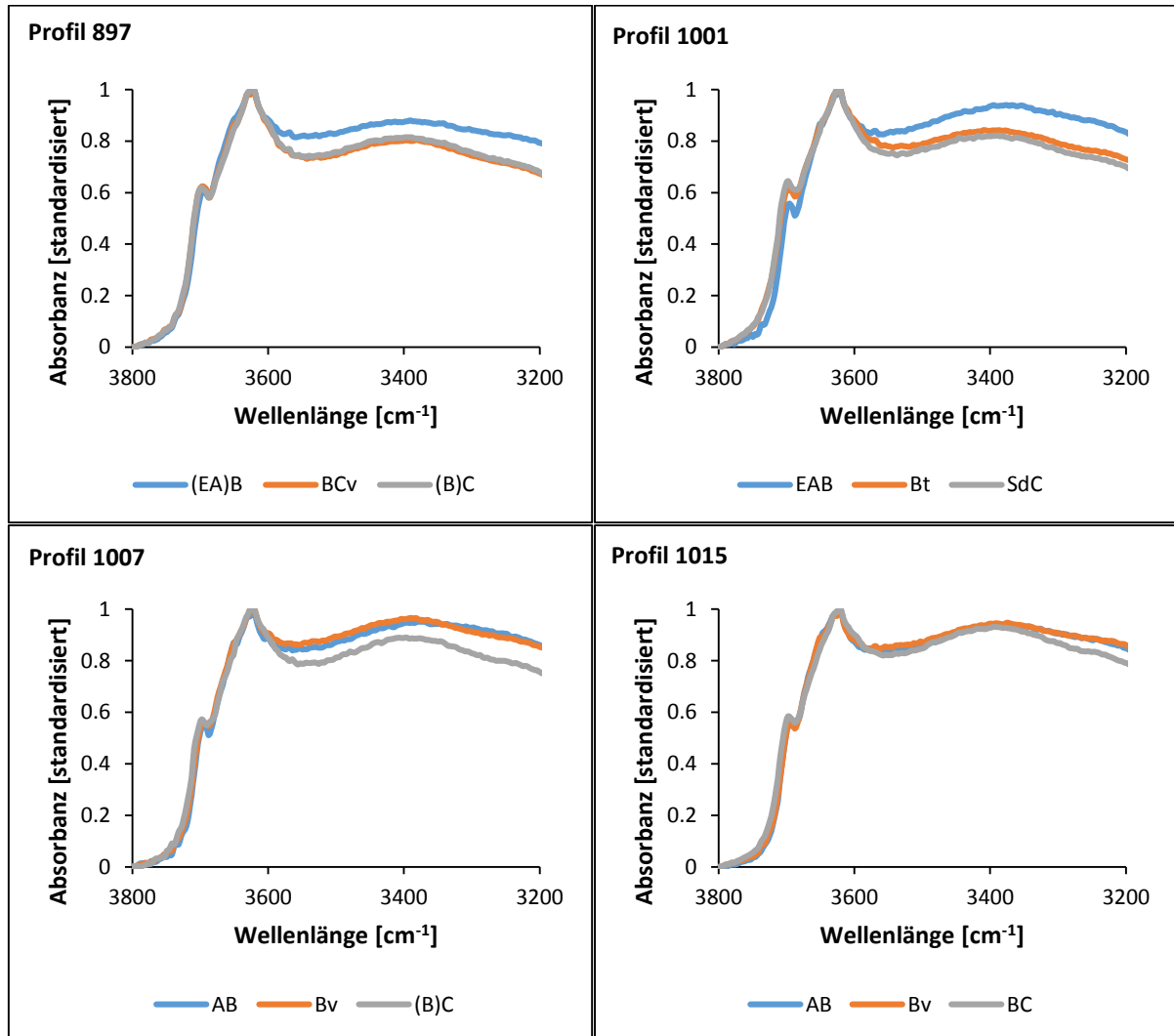


Abb. 30: DRIFT-Messergebnisse, Max-Min standardisiert über den Bereich 3800-3000 cm^{-1} . Dargestellt Absorbanz 3800-3200 cm^{-1}

In der IR Spektroskopie gibt es im Frequenzbereich von 600 bis 950 cm^{-1} (OH)-Deformationsschwingungen, deren Maxima von den Substitutionen in den Oktaederpositionen in den 2:1 Schichtsilikaten abhängig sind. Wenn die Oktaederpositionen von Smectit nur durch Al^{3+} besetzt werden, liegt das Absorptionsmaximum bei 920 cm^{-1} . Sind sie nur durch Fe^{3+} besetzt, liegt das Maximum bei 820 cm^{-1} . Bei gegenseitiger Substitution von Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} gibt es zwischen 820 und 920 cm^{-1} weitere Absorptionsmaxima (Jasmund & Lagaly, 1993). Ein Absorptionsband bei 690 cm^{-1} (Egli et al., 2007) bzw. 694 cm^{-1} (Mavris et al., 2011) kann ebenfalls Smectit mit tetraedrischem Fe^{3+} zugewiesen werden. Ein Peak bei 748 cm^{-1} deutet auf Vermiculit hin (Mavris et al., 2011). In der Abb. 25 wurden die oben genannten Banden mit schwarzen Senkrechten eingetragen. Gemäss Douglas (1989) und Sawhney (1993) ist allerdings bei der Anwendung der Infrarotspektroskopie zur Bestimmung von Vermiculit aufgrund einer

grossen Zahl Spezies Vorsicht walten zu lassen. Zusätzlich kommen die in Vermiculit enthaltenen Molekülgruppen, welche diese Absorptionsbanden erzeugen, in vielen anderen Bodentonmineralien vor. Aufgrund dieser Absorptionsbanden müsste davon ausgegangen werden, dass in jedem Horizont Smectit vorhanden ist. Dies wurde jedoch mit XRD nicht bestätigt. Wie bei Vermiculit ist es mit DRIFT nur möglich, die typischen Molekülgruppen nachzuweisen und diese können genauso in anderen Mineralien enthalten sein. Auf genauere Analysen wird deshalb verzichtet, da DRIFT nur als Ergänzung zu XRD gesehen werden darf. Zur genauen Auswertung dient die Röntgendiffraktion.

In Tabelle 18 sind die Resultate der Röntgendiffraktion und der DRIFT-Auswertung zusammengefasst. Die DRIFT-Resultate flossen nur bezüglich der Bestätigung des Vorhandenseins von Kaolinit in die Zusammenstellung mit ein. Die Symbole wurden gemäss Egli et al. (2001; 2007) gewählt.

Tabelle 18: Vorhandene Tonmineralien gemäss XRD und DRIFT

Profil	Horizont	Smectit	Smectit-Mica	Smectit-Kaolinit	Vermiculit	Verm./HIV-Mica	Mica-Chlorit	Mica	HIV	Verm./HIV - Chlorit	Chlorit	Kaolinit
897	(EA)B				(X)	X		X	X	(X)		X
	BCv	(X)			X			X	(X)	(X)		X
	(B)C				?		(X)	X	?	(X)		X
1001	EAB	X	(X)	(X)	(X)			X	(X)	(X)	X	X
	Bt	X		?	X			X	(X)	(X)	X	X
	SdC	X			?	(X)		X	X	(X)	?	X
1007	AB	(X)		X	X			X	(X)	(X)		X
	Bv	(X)		(X)	(X)	(X)		X	X	(X)		X
	(B)C	(X)	(X)	(X)	X	(X)		X	X	(X)		X
1015	AB			X	?			X	(X)	(X)	X	X
	Bv	?		X	X			X	(X)	(X)	X	X
	BC	X	(X)	?	(X)			X	(X)	(X)	X	X

X = eindeutiges Vorkommen

(X) = Vorkommen in Spuren

? = Vorkommen ist fragwürdig

3.4 Schwach kristallines Aluminium, Eisen und Mangan

Abb. 31 zeigt die Hochrechnung der Rohdaten der Oxalatextraktion in der Einheit [g/kg]. Abb. 32 zeigt die Vorräte („Stocks“). Letztere berücksichtigen die Feinerdemengen pro Horizont [kg/m²] und sind somit abhängig von der Horizontmächtigkeit, der Dichte und dem Skelettgehalt (Fraktion > 2 mm Durchmesser).

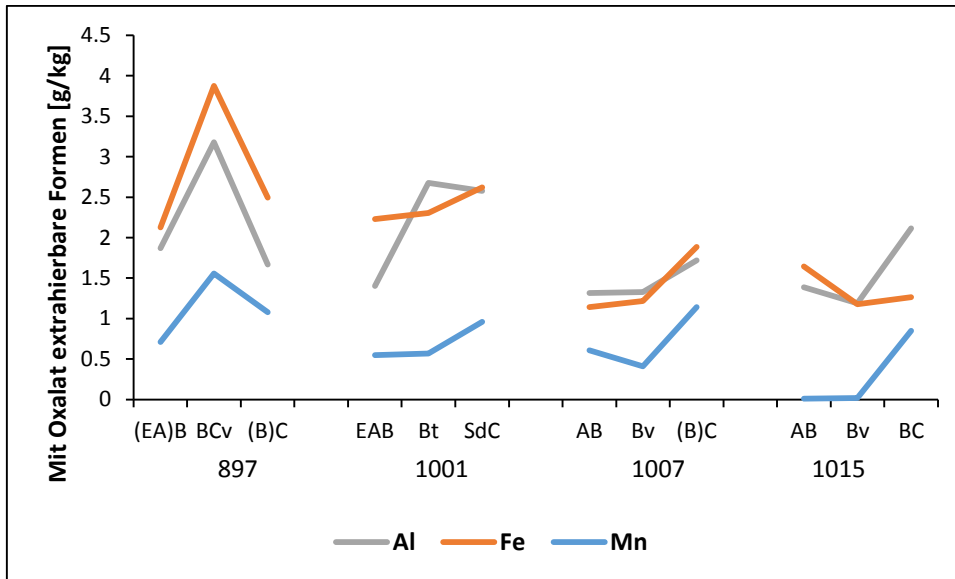


Abb. 31: Schwach kristalline Formen [g/kg]

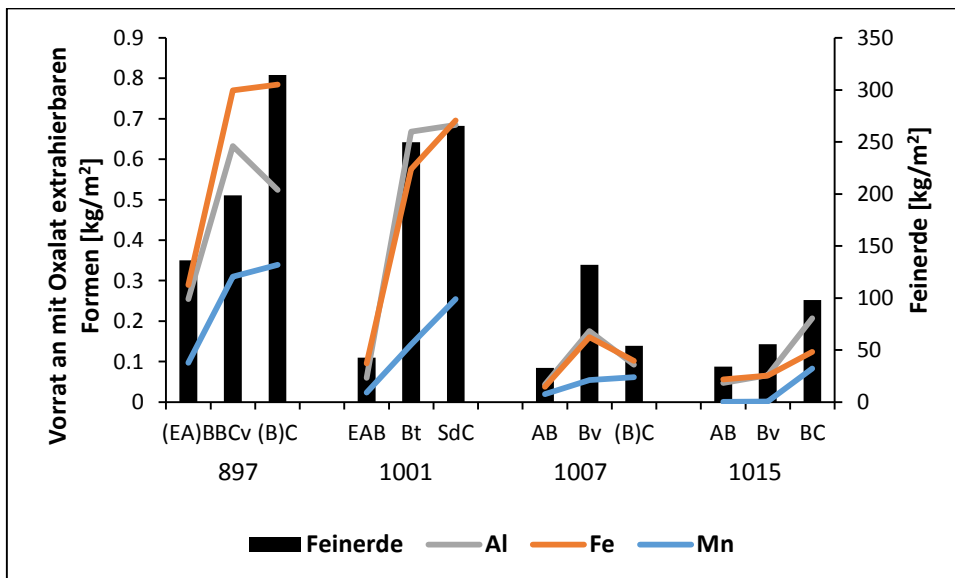


Abb. 32: Vorrat an schwach kristallinen Formen [kg/m²] und Feinerde [kg/m²]

Profil 897

Egal, ob der Fokus auf dem Vorrat oder der Menge liegt, alle drei Elemente zeigen dieselben Verteilungsmuster. Im BCv Horizont sind am meisten schwach kristalline mit Oxalat extrahierte Bestandteile vorhanden, während sie im darüber und darunter liegenden Horizont ähnlich und tiefer sind. Bei der Menge ist diese Verteilung ausgeprägter als beim Vorrat. Der Fe(ox) Vorrat im (B)C Horizont ist höher als im darüber liegenden Horizont, was dem höheren Feinerdegehalt zuzuschreiben ist. Bei der von der Feinerde unabhängigen Menge fällt auf, dass der mittlere Horizont – anders als bei den anderen drei Böden – für alle drei Elemente höhere Werte als der darüber und der darunter liegende Horizont aufweist. Die von der Feinerde unabhängigen Mn(ox) und Fe(ox) Gehalte haben in diesem Profil im Unterschied zu den anderen Böden andere Verteilungsmuster. Das Profil 897 ist das einzige Profil, bei welchem in allen drei Horizonten mehr schwach kristalline Eisenphasen als Aluminiumphasen vorhanden sind.

Profil 1001

Während im EAB Horizont mehr schwach kristallines Eisen nachgewiesen wurde, übersteigt der Wert des Al(ox) jenen von Fe(ox) im Bt Horizont. Im SdC sind beide praktisch zu gleichen Teilen vorhanden. Unter Berücksichtigung der Feinerdemenge steigen die Werte gegen unten im Profil stark an und übersteigen die Werte in den Profilen 1007 und 1015 eindeutig. Mn(ox) zeigt dieselbe Verteilung wie Fe(ox), kommt aber nur mit sehr geringen Anteilen vor.

Profil 1007

Alle Elemente zeigen dasselbe Muster im Profilverlauf. Während im AB und Bv Horizont Al(ox) Fe(ox) leicht übersteigt, ist Fe(ox) im untersten Horizont minim grösser als Al(ox). Vor allem in den unteren beiden Horizonten wurden tiefere Werte nachgewiesen als im Profil 897 und 1001. Wird die Feinerde mitberücksichtigt, kehrt sich das Verteilungsmuster im Vergleich zur Menge [g/kg] um, und der Bv Horizont enthält am meisten schwach kristallines Eisen und Aluminium. Die Vorräte der beiden unteren Horizonte sind kleiner als jene der Profile 897 und 1001.

Profil 1015

Im AB Horizont übersteigt Fe(ox) die Menge [g/kg] des Al(ox). Im Bv gibt es kaum Unterschiede. Als einziger Boden besitzt der unterste Horizont einen höheren Al(ox) als Fe(ox) Wert, was sich auch ausgedrückt als Vorrat nicht ändert. Bezüglich des Vorrats fallen die verglichen mit den Profilen 897 und 1001 kleinen Werte auf, was auf die geringere Feinerdemenge zurückzuführen ist.

Vergleich der vier Profile

Mn(ox) schwankt über alle Profile gesehen zwischen 0.01 und 1.56, Fe(ox) zwischen 1.14 und 3.88 und Al(ox) zwischen 1.19 und 3.18 [g/kg]. Die sechs höchsten Werte des schwach kristallinen Eisens sind alle in den Profilen 897 (Versauerungsgruppe 3) und 1001 (Versauerungsgruppe 2) zu finden. Das Profil 1015, das am wenigstens stark versauert ist und das Profil 1007 (Versauerungsgruppe 3) weisen tiefere Werte auf. Für Al(ox) ist das Resultat ähnlich: Zwei der drei höchsten Werte von Al(ox) wurden im Profil 1001 gemessen. Der höchste Wert besitzt das Profil 897, dessen Entkarbonatisierungsgrenze in über 3 m Tiefe liegt. Der tiefste Wert wurde im Profil 1015 nachgewiesen. Dabei handelt es sich um den am wenigsten tiefgründig versauerten Boden. Ebenfalls sind die tiefsten Mn(ox) im Profil 1015. Die grössten fünf Werte des Vorrats an amorphem Eisen [kg/m²] gehören zu den Profilen 897 und 1001 und die kleinsten drei zu 1007 und 1015. Auch beim Al(ox) in Abhängigkeit der Feinerde [kg/m²] gehören die grössten zwei Werte zum Profil 1001 gefolgt von den drei Horizonten des Profils 897. Parallel dazu sind auch die fünf grössten Werte von Mn(ox) den Profilen 897 und 1001 zuzuordnen. Bei keinem Profil ist für ein Element eine lineare Ab- oder Zunahme zu verzeichnen. Es wird davon ausgegangen, dass sich die schwach kristallinen Formen im obersten Horizont lösen und bei leicht höherem pH-Wert im untersten Horizont wieder ausfallen oder mit der für Parabraunerden typischen Tonverlagerung mit verlagert werden (vgl. Süsser & Schwertmann, 1991; Veerhoff, 1992).

Werden statt der aus der Extraktion hochgerechneten Menge [g/kg] die auf die vorhandene Feinerde bezogenen Vorräte [kg/m²] betrachtet, ist für alle drei Elemente für alle Profile im untersten Horizont ein höherer Wert als im obersten zu verzeichnen und die Vorräte folgen in ihrer Verteilung jener der Feinerdemenge.

3.5 Batch Säure Experimente

3.5.1 Säurepufferung

Die pH-Werte der Kontrollproben ohne Säurezufuhr stiegen innerhalb von 22 Tagen durchschnittlich um 0.19 pH-Einheiten an. Dies zeigt, dass bereits eine leichte Pufferung stattfand. Der Anstieg der pH-Werte ist verglichen mit der pH-Abnahme durch Säurezufuhr allerdings so klein, dass er nicht weiter

berücksichtigt wurde (mündliche Information, Zimmermann, 2015). Begründen lässt sich der Anstieg durch anaerobe Reduktionsprozesse, die durch die Abwesenheit von Sauerstoff in den abgeschlossenen Gefässen stattfanden (Brady & Weil, 2007). In den Abb. 48 bis 52 (Anhang) ist der zeitliche Verlauf der pH-Werte ohne Säure (Mittelwerte der drei Replikate) abgebildet. Weil sich die pH-Werte der beiden Horizonte des Profils 1015 im Schnitt um 2.8 Einheiten unterscheiden, wurden – um den zeitlichen Verlauf besser zu illustrieren – die beiden Horizonte in einer separaten Abbildung dargestellt.

In den Tabellen 26 und 27 (Anhang) sind die pH-Werte vor und nach Säurezufuhr aufgeführt. Tabelle 28 (Anhang) zeigt den Protonenverbrauch der einzelnen Reaktionszeiten und Säurezufuhren. Mit wenigen Ausnahmen (Profil 897 3 cmol_c/kg, 10 cmol_c/kg nach 3 h, 3 cmol_c/kg nach 15 h und nach allen Säurezufuhren nach einem Monat) wurden vom Horizont mit der höheren BS mehr Protonen gepuffert als von jenem mit der tieferen BS desselben Profils. Am stärksten unterscheiden sich die beiden Horizonte des Profils 1015. Der AB Horizont pufferte mit einer Ausnahme (24 h, 10 cmol_c/kg) nach allen Zeitintervallen und Säurezufuhren am ineffizientesten und der BC Horizont zeigte stets den grössten Versauerungswiderstand.

Abb. 33 illustriert die Klassierung der Effizienz des Protonenverbrauchs ohne Differenzierung nach Zeitintervallen, jedoch unter Berücksichtigung der zugeführten Säure (Berechnung des Protonenverbrauchs [mol/kg] nach Formel (1) Kapitel 2.6, Vorgehen der Klassierung ebenfalls Kapitel 2.6). Eine höhere Punktzahl bedeutet eine bessere Pufferkraft gegenüber den anderen Horizonten bei gleicher Säurezufuhr unabhängig von der Reaktionszeit.

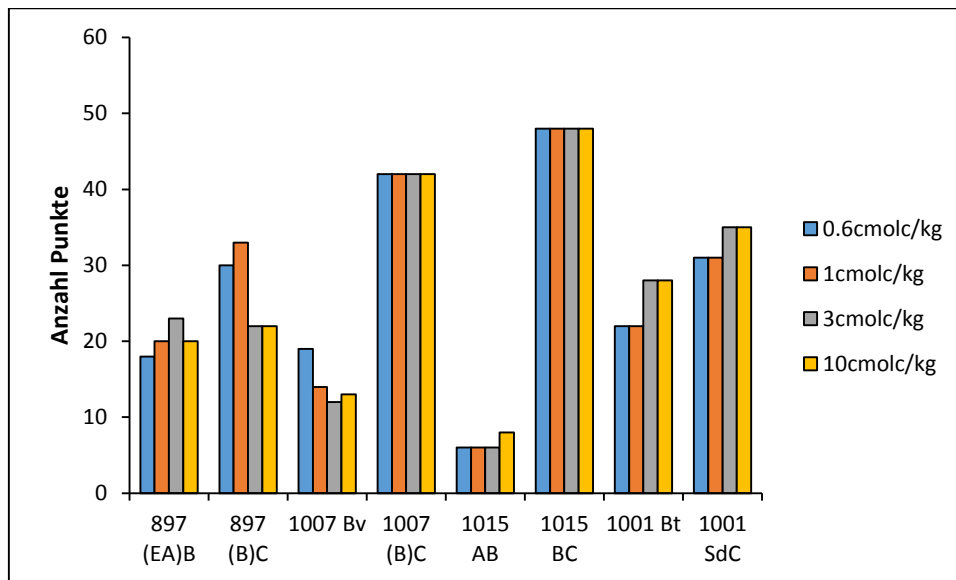


Abb. 33: Klassierung der Bodenhorizonte bezüglich Menge der konsumierten Protonen, unabhängig von der Reaktionszeit

Abb. 33 verdeutlicht die grosse Pufferkraft des BC Horizontes (1015) und die ineffiziente Pufferkraft des AB Horizontes (1015). In den Profilen 897 und 1001 sind die Unterschiede zwischen dem Horizont mit der höheren und jenem mit der tieferen BS kleiner als im Profil 1007 und 1015. Das Profil 1001 scheint aufgrund dieser Klassierung im Vergleich zu den anderen Profilen stärkere Säure besser zu puffern als schwächere.

In der Tabelle 19 ist eine von der Säurezufuhr und von der Zeit unabhängige Klassierung der Bodenprofile ersichtlich. Dazu wurden die vergebenen Punkte addiert.

Tabelle 19: Klassierung der Bodenhorizonte bezüglich Puffereffizienz, unabhängig vom Zeitintervall und Säurezufuhr

Horizont	897 (EA)B	897 (B)C	1007 Bv	1007 (B)C	1015 AB	1015 BC	1001 Bt	1001 SdC
Gesamt-punktzahl	81	107	58	168	26	192	100	132

Von den oberen Horizonten puffert der Bt Horizont (1001) über alle Zeitspannen und Säurezufuhren am besten. Der BC Horizont (1015) verbrauchte nach allen Zeitspannen und Säurezufuhren mehr H⁺ als alle anderen Horizonte und erreichte die maximale Punktzahl: Nach keiner Zeit und nach keiner Säurezufuhr pufferte ein anderer Horizont effizienter als der BC Horizont (1015).

Zur Annäherung an die wahren Bodenbedingungen bzw. um den Einfluss der einzelnen Bodenhorizonte auf das gesamte Profil zu zeigen, wurde der H⁺-Verbrauch [mol/kg] mit der Feinerdemenge [kg/m²] des jeweiligen Horizontes gewichtet. Die Resultate sind in Tabelle 30 (Anhang) zu sehen. Würde die Pufferkraft eines ganzen Profils untersucht, wäre die Hochrechnung auf die Feinerde unerlässlich. Weil sich die Analysen hier auf einzelne Horizonte beschränken, wird nicht weiter darauf eingegangen.

3.5.2 Veränderungen der Kationen im Extrakt

In den Tabellen 31 – 33 (Anhang) ist die Zusammenstellung der im Extrakt gemessenen Kationen vor und nach Säurezufuhr nach einer Reaktionszeit von 24 h und für die Profile 1001 und 1015 zusätzlich nach einer Reaktionszeit von einem Monat zu finden. Fehlende Zahlen bedeuten, dass der gemessene Wert unter der Nachweisgrenze lag. Die Veränderungen der Kationen (in den meisten Fällen deren Lösung aus dem Mineralverbund oder deren Freisetzung von den Austauschplätzen) nach Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit zeigt die folgende Tabelle 20. Ein positiver Wert bedeutet Lösung/Freisetzung. Ein negativer Wert impliziert, dass nach der Säurezufuhr weniger der entsprechenden Kationen im Bodenextrakt nachgewiesen wurden als vorher. Über die Herkunft der Kationen und deren Bedeutung für die Säurepufferung wird in der Diskussion (Kapitel 4.5) die Rede sein.

Resultate

Tabelle 20: Veränderungen der Kationen im Extrakt [mmol/kg] nach Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit

Hori- zont	Säure [cmol _c /kg]	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Si
897 (EA)B	10	18.75	0.09	0.10	0.17	0.04	0.97	0.00	-0.55	0.92
	3	6.60	0.04	0.01	0.10	0.03	0.48	-	-0.42	0.35
	1	1.74	0.01	0.00	0.07	0.01	0.20	-	-0.35	0.07
	0.6	0.95	0.01	0.00	0.05	0.02	0.24	-	-0.24	0.06
897 (B)C	10	5.70	6.78	-	0.62	6.01	0.32	-	-	1.09
	3	0.45	3.86	-	0.33	3.66	0.17	-	-	0.43
	1	0.04	1.00	-	0.08	1.00	0.04	-	-0.02	0.04
	0.6	0.02	0.68	-	0.07	0.65	0.03	-	-0.01	0.05
1007 Bv	10	13.14	1.37	0.15	0.15	0.28	1.16	-	-0.14	0.40
	3	4.68	1.26	0.04	0.12	0.25	0.91	-	-0.11	0.15
	1	0.70	0.79	0.01	0.06	0.16	0.51	-	-0.08	0.04
	0.6	0.30	0.57	0.00	0.04	0.12	0.32	-	-0.06	0.02
1007 (B)C	10	0.60	27.19	-	0.64	2.54	1.17	-	-0.18	1.23
	3	0.02	7.57	-	0.21	0.74	0.31	-	-0.12	0.37
	1	0.01	1.74	-	0.03	0.15	0.05	-	-0.06	0.02
	0.6	0.01	0.63	-	0.02	0.07	0.04	-	-0.03	-0.01
1015 AB	10	13.22	1.09	1.06	0.13	0.27	0.03	0.02	-0.06	0.12
	3	4.43	0.96	0.57	0.14	0.25	0.02	0.00	-0.06	0.02
	1	0.89	0.61	0.25	0.05	0.19	0.02	0.00	-0.05	-0.01
	0.6	0.42	0.45	0.16	0.03	0.15	0.01	-	-0.03	-0.01
1015 BC	10	-0.07	31.57	-	0.26	1.96	0.32	0.00	-	3.64
	3	-	8.40	-0.08	0.06	0.59	0.04	0.00	-0.02	1.09
	1	-0.04	1.98	-0.04	0.01	0.14	0.00	0.00	-0.00	0.20
	0.6	0.03	1.27	0.00	-0.01	0.09	0.00	0.00	-0.00	0.14
1001 Bt	10	18.86	0.18	-	0.28	0.10	0.24	-	-0.23	0.80
	3	6.75	0.17	-	0.18	0.09	0.19	-	-0.15	0.20
	1	1.67	0.09	-	0.06	0.05	0.09	-	-0.11	-0.04
	0.6	0.92	0.07	-	0.04	0.03	0.05	-	-0.09	-0.07
1001 SdC	10	7.57	5.46	-	0.63	7.13	0.55	-	-	1.05
	3	0.62	2.97	-	0.33	3.87	0.27	-	-	0.31
	1	0.08	0.89	-		1.07	0.08	-	-0.02	-0.02
	0.6	0.04	0.50	-	0.09	0.57	0.05	-	-0.01	-0.06

In der Tabelle 21 sind die Veränderungen der Kationen im Bodenextrakt als Reaktion auf die Säurezufuhr nach einer Reaktionszeit von einem Monat für die Profile 1015 und 1001 vermerkt.

Tabelle 21: Veränderungen der Kationen im Extrakt [mmol/kg] nach Säurezufuhr und 1 Monat Reaktionszeit

Horizont	Säure [cmol _c /kg]	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Si
1015	10	18.26	1.43	4.85	0.12	0.67	0.06	0.00	0.00	1.60
AB	3	4.22	1.20	2.13	0.07	0.40	0.05	-	-0.01	0.57
	1	0.49	0.71	0.75	0.02	0.22	0.04	-	0.01	0.44
	0.6	0.04	0.66	0.03	0.02	0.23	0.03	-	0.03	0.46
1015	10	-0.08	30.79	-	0.19	2.26	1.01	-	-	5.47
BC	3	-0.10	9.26	-0.08	0.02	0.71	0.06	-	0.01	0.59
	1	-0.07	3.69	-0.04	-0.02	0.26	0.02	-	0.03	0.05
	0.6	-0.07	4.00	-0.03	-0.02	0.26	0.02	-0.01	0.04	-0.03
1001	10	24.62	0.26	-	0.30	0.23	0.71	-	-0.08	4.15
Bt	3	6.95	0.20	-	0.20	0.12	0.40	-	-0.11	0.96
	1	1.80	0.14	-	0.09	0.08	0.24	-	-0.09	0.56
	0.6	0.95	0.09	-	0.06	0.06	0.21	-	-0.05	0.48
1001	10	11.49	6.64	-	0.72	9.12	1.14	-	-	5.37
SdC	3	0.71	3.36	-	0.34	4.48	0.47	-	-0.04	1.66
	1	0.09	0.98	-	0.09	1.27	0.15	-	-0.02	0.90
	0.6	0.09	0.99	-	0.06	1.24	0.15	-	-0.02	0.92

Starr et al. (1996) untersuchten für die Bestimmung von Pufferprozessen Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ sowie Al^{3+} . Nätscher und Schwertmann (1991) erweiterten diese um die Kationen von Fe und Mn⁷. Mithilfe dieser sechs Kationen werden die wichtigsten Pufferprozesse abgedeckt. Auf eine Analyse der Elemente Phosphor und Schwefel wird verzichtet, weil diese nicht massgeblich an der Säurepufferung beteiligt sind und die Werte oft unter die Nachweisgrenzen fielen.

Weil die Kationen für alle acht Horizonte nur nach der Reaktionszeit von 24 h bestimmt wurden, basieren die folgenden Darstellungen und Erläuterungen auf jenen Messungen. Wie Tabelle 21 für die Profile 1007 und 1015 zeigt, veränderten sich die Werte nach einem Monat zwar, die dominierenden Pufferprozesse bzw. die Grössenverhältnisse blieben jedoch ähnlich. Erläutert werden die Veränderungen nach einem Monat Reaktionszeit im Vergleich zu 24 h Reaktionszeit im Kapitel 3.5.3.2 zur Kinetik der Säurepufferung.

Analog zu Nätscher und Schwertmann (1991) und Starr et al. (1996) wurde die Summe aus Ca^{2+} , K^+ und Mg^{2+} gebildet, um eine Übersicht über die basischen Kationen zu gewinnen. Die Veränderung dieser Kationen als Reaktion auf 10 cmol_c/kg Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit zeigt Abb. 34.

⁷ Die Kationen von Fe und Mn liegen je nach Oxidationsstufe in einer anderen Wertigkeit vor. Weil die Bodenhorizonte hier jedoch nicht starker Vernässung ausgesetzt waren, handelt es sich bei den im Extrakt gemessenen Kationen um Fe^{3+} und Mn^{2+} (Scheffer & Schachtschabel, 2010).

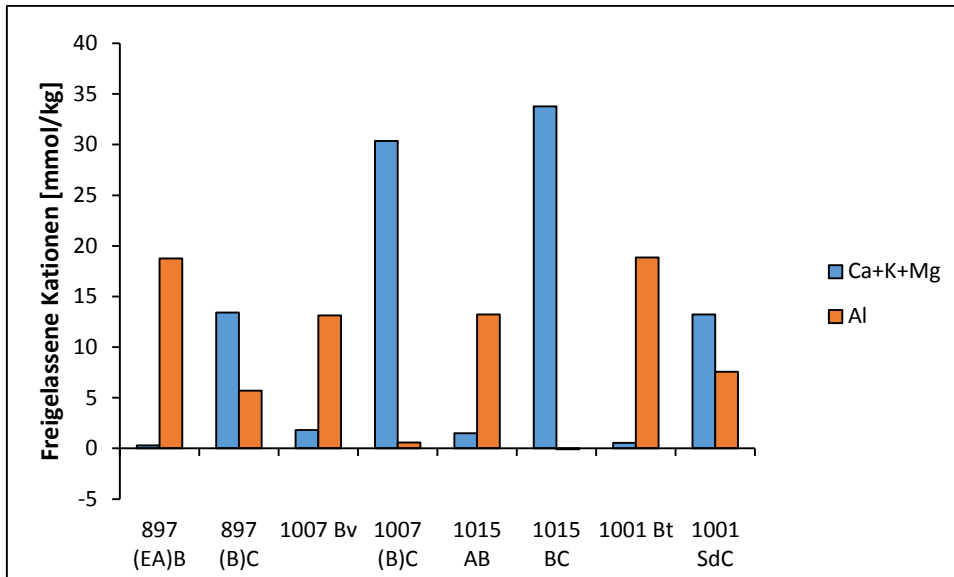


Abb. 34: Gelöste basische Kationen ($Ca^{2+}+K^{+}+Mg^{2+}$) und Al^{3+} nach 10 $cmol_c/kg$ Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit

Die Profile 897 und 1001 ähneln sich bezüglich Pufferung durch Freisetzung von basischen Kationen und Al^{3+} . Für alle Säurekonzentrationen sind die Werte der gelösten Kationen des (EA)B Horizontes (897) praktisch deckungsgleich mit denjenigen des Bt Horizonts (1001). Die Lösung basischer Kationen war im Bt Horizont (1001) leicht höher als im (EA)B Horizont (897). Bei Säurezufuhr von 10 $cmol_c/kg$ wurden in letzterem 63 Mal mehr Al^{3+} als basische Kationen gelöst. Selbst bei der schwächsten Säurezufuhr überstieg die Lösung von Al^{3+} jene der basischen Kationen um den Faktor 12.5 und war damit höher als in allen anderen Horizonten. Im Bt Horizont (1001) überstieg gelöstes Al^{3+} die basischen Kationen um den Faktor 33.6 (10 $cmol_c/kg$) bzw. um 6.7 (0.6 $cmol_c/kg$). In den beiden unteren Horizonten der Profil 897 und 1001 wurden mehr basische Kationen als Al^{3+} gelöst. Mit abnehmender Säurestärke wird das Verhältnis von freigewordenem Al^{3+} zu basischen Kationen in beiden Horizonten kleiner.

Ein anderes, unter sich ähnliches Muster zeigten die Profile 1007 und 1015. Im oberen Horizont überstieg die Freisetzung von Al^{3+} jene der basischen Kationen, jedoch weniger extrem als in den Profilen 897 und 1001 (Bv 1007 Faktor 7.3, AB 1015 Faktor 8.9 nach 10 $cmol_c/kg$ Säurezufuhr). Nach Zugabe der schwächsten beiden Säuren wurden in den oberen Horizonten im Unterschied zu den Profilen 897 und 1001 mehr basische Kationen als Al^{3+} gelöst. In den beiden unteren, auf die Entkarbonatisierungsgrenze stossenden Horizonten wurde Al^{3+} verglichen mit den basischen Kationen in vernachlässigbar kleinen Mengen frei. Im BC Horizont (1015) nahm Al^{3+} sogar negative Werte an. Nach Säurezufuhr war weniger Al^{3+} im Extrakt als davor.

Analog zu Mavris et al. (2015) wurde basierend auf den Werten der als Reaktion auf 10 $cmol_c/kg$ gelösten basischen Kationen das molare Verhältnis⁸ berechnet. Dies verdeutlicht die Bedeutung der einzelnen Basekationen.

⁸ Es wurde die Summe der drei Kationen Ca^{2+} , K^{+} , Mg^{2+} [mmol/kg] gebildet. Die Werte der einzelnen Kationen [mmol/kg] wurden anschließend durch diese Summe dividiert, analog zu Mavris et al. (2015).

Resultate

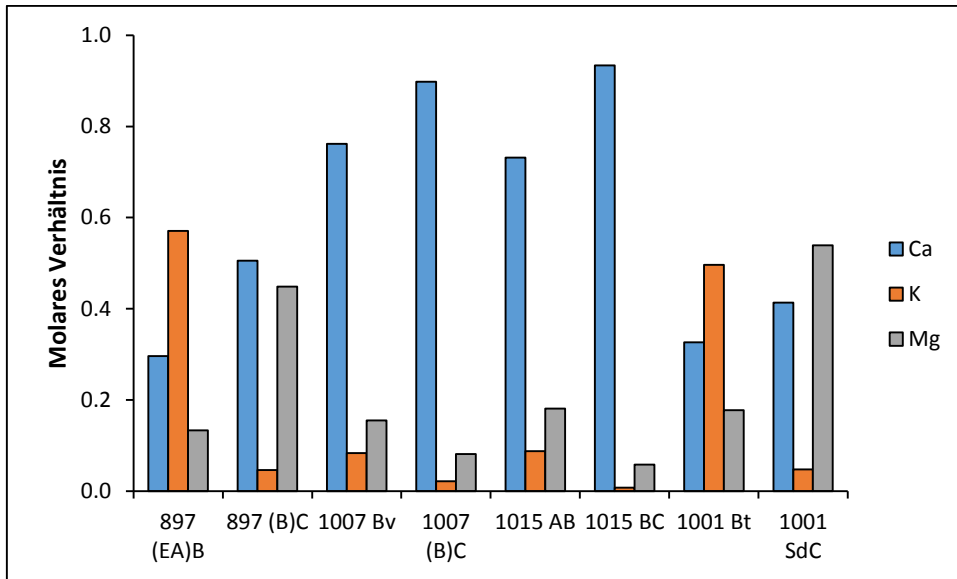


Abb. 35: Molare Verhältnisse der basischen Kationen nach 10 cmol_c/kg Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit

Die molaren Verhältnisse zeigen, dass die Lösung von Ca²⁺ in den Profilen 1007 und 1015 (in beiden Horizonten) von grösserer Relevanz war als in den Profilen 897 und 1001. In den unteren, sich näher bei der Entkarbonatisierungsgrenze befindenden Horizonten wurde in allen Profilen mehr Ca²⁺ gelöst als in den oberen. K⁺ wurde im (EA)B Horizont (897) und im Bt Horizont (1001) verglichen mit Ca²⁺ und Mg²⁺ in einer grösseren Menge gelöst als in den anderen Horizonten.

Abb. 36 zeigt die Lösung von Fe³⁺ und Mn²⁺.

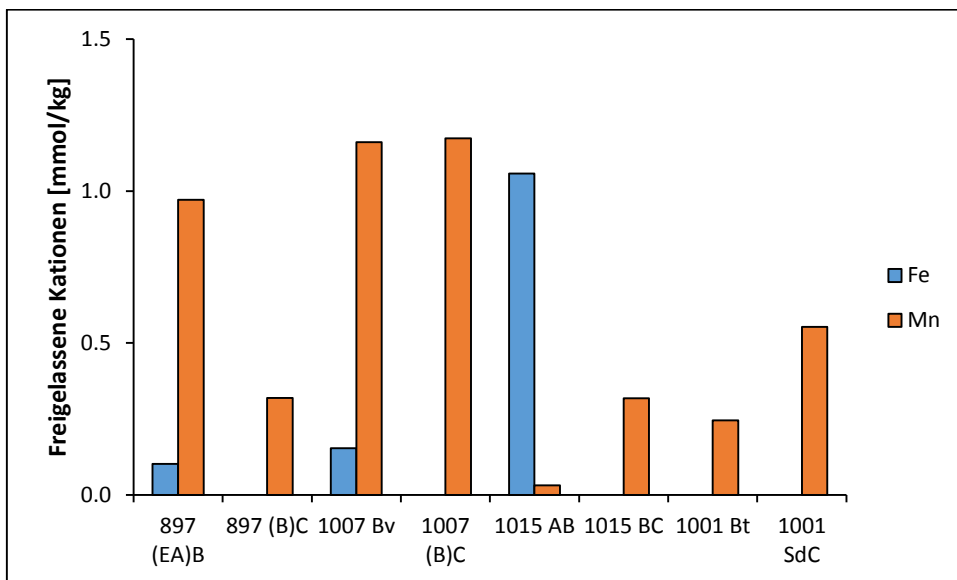


Abb. 36: Gelöstes Fe³⁺ und Mn²⁺ nach 10 cmol_c/kg Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit

Die Lösung von Fe³⁺ nach 10 cmol_c/kg Säurezufuhr trug nur in den drei oberen Horizonten der Profile 897, 1007 sowie 1015 zur Säurepufferung bei. Verglichen mit den Werten der basischen Kationen und Al³⁺ sind jene von Fe³⁺ und Mn²⁺ sehr klein und scheinen eine untergeordnete Rolle für die Pufferung zu spielen.

Die Zunahme (bzw. in wenigen Fällen die Abnahme) von Si⁴⁺ im Bodenextrakt nach 24 h Reaktionszeit geordnet nach Säurezufuhr zeigt die folgende Abbildung 37.

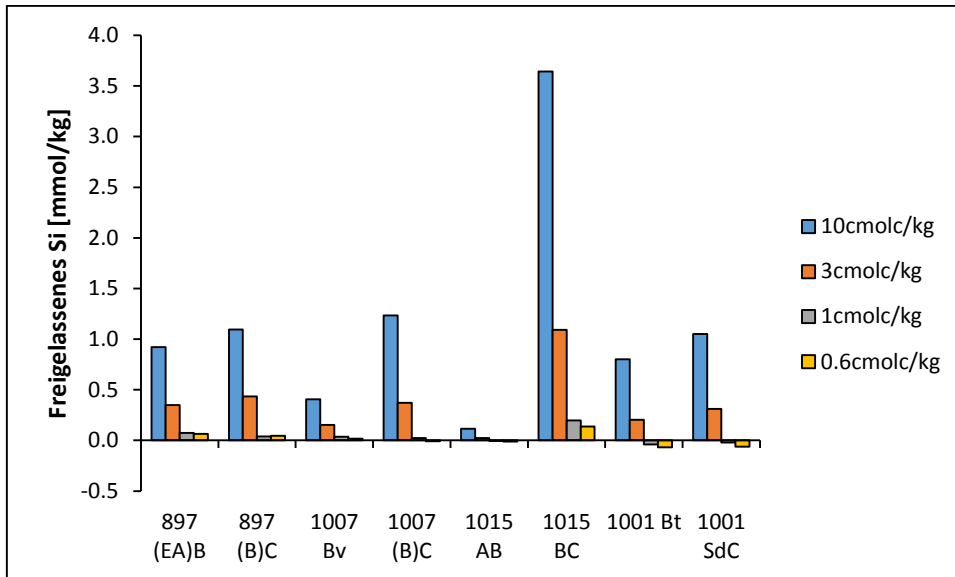


Abb. 37: Gelöstes Si⁴⁺ nach 0.6, 1, 3, 10 cmol_c/kg Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit

Für alle Bodenprofile überstieg die Lösung von Si⁴⁺ aus dem unteren Bodenhorizont jene aus dem oberen. Der höchste Wert wurde im BC Horizont (1015) nachgewiesen, der kleinste im AB Horizont desselben Profils. Innerhalb des Profils 897 und 1001 sind die Unterschiede zwischen den beiden Horizonten kleiner als innerhalb der Profile 1007 und 1015. Höhere Werte an freigelassenem Si⁴⁺ korrelieren zwar mit höheren Werten an freigelassenen basischen Kationen, der Wertebereich und die profilübergreifende Spannweite von Si⁴⁺ ist jedoch viel kleiner als jener bzw. jene der basischen Kationen.

3.5.3 Kinetik der Säurepufferung

3.5.3.1 pH-Werte und Protonenverbrauch

In beiden Horizonten der Profile 897, 1001 und 1007 wurde eine Abnahme des pH-Wertes und des Protonenverbrauchs nach einer Reaktionszeit von 15 h zu 18 h zu 24 h nach Zufuhr aller Säurekonzentrationen detektiert. Im SdC Horizont (1001) wurde eine Abnahme nach Zufuhr von 1 cmol_c/kg nur vom 18 h zum 24 h Zeitintervall registriert. In den beiden Horizonten des Profils 1015 sank der pH-Wert und somit die Pufferkraft nach allen Säurezufuhren vom 18 h zum 24 h dauernden Zeitintervall.

Zwischen dem 3 h und dem 10 h Zeitintervall wurden unter Berücksichtigung aller Säurekonzentrationen keine Trends nachgewiesen. Der pH-Wert eines Horizontes war nach 3 h in 17 Fällen höher als nach 10 h bei derselben Säurezufuhr. 15 Mal überstieg der nach 10 h gemessene den nach 3 h gemessenen Wert bei gleicher Säurebehandlung. Die pH-Werte der Horizonte (B)C (897), Bv (1007) sowie AB (1015) sanken nach 3 h am tiefsten, unabhängig von der Säurezufuhr. Aufgrund oben genannter Variabilität war die Berechnung einer zeitlichen Pufferrate für die einzelnen Horizonte nicht möglich. Unter Berücksichtigung aller Zeitintervalle war kein Trend im Verlauf der pH-Werte erkennbar.

Die folgenden Abbildungen zeigen den zeitlichen Verlauf des Protonenverbrauchs im Verhältnis zur Protonenzugabe, gegliedert nach den einzelnen Horizonten. Dargestellt sind die schwächste und die stärkste Säurezufuhr.

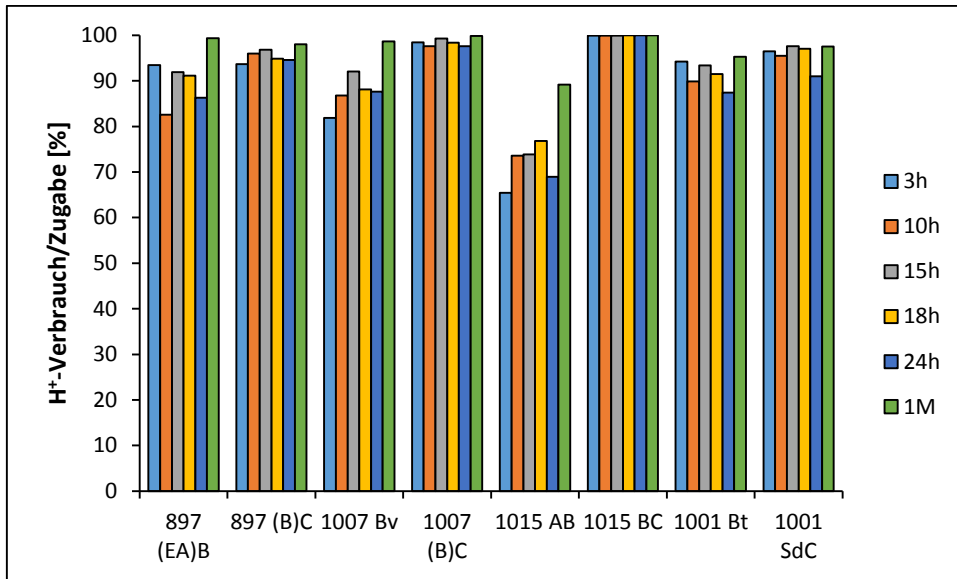


Abb. 38: Zeitlicher Verlauf des Anteils verbrauchter an zugeführten Protonen [%] nach 0.6 cmol_c/kg Säurezufuhr

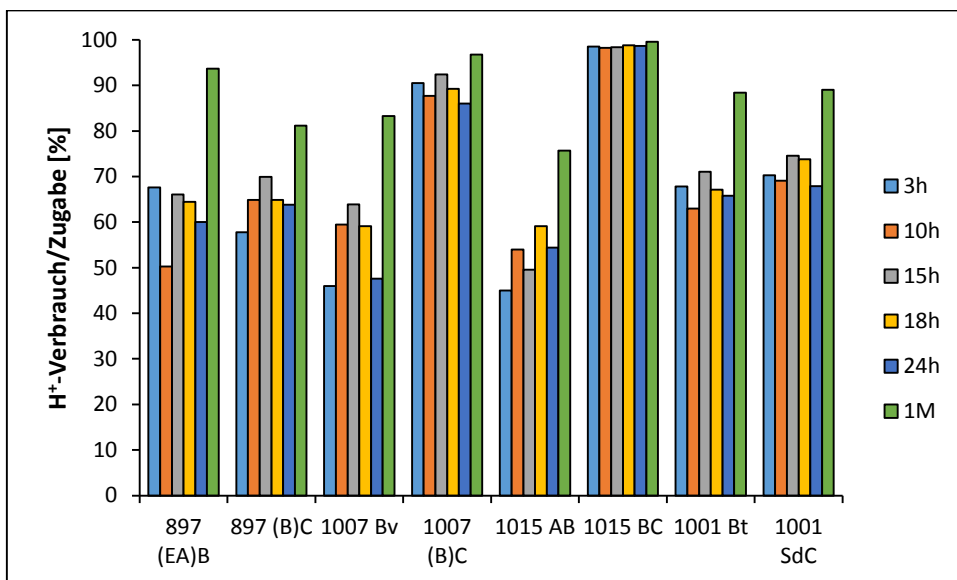


Abb. 39: Zeitlicher Verlauf des Anteils verbrauchter an zugeführten Protonen [%] nach 10 cmol_c/kg Säurezufuhr

Die pH-Werte (und somit die Pufferkraft) stiegen in jedem Horizont und nach jeder Säurezufuhr nach einem Monat Reaktionszeit im Vergleich zu den kürzeren Zeitperioden an: Nach einem Monat Säurekontakt wurden unabhängig von Horizont und Säurezufuhr mehr Protonen neutralisiert als nach allen anderen Zeiteinheiten.

Tabelle 22 zeigt, um wie viel Prozent sich die Pufferung nach einem Monat gegenüber 24 h Reaktionszeit verbesserte. Während beispielsweise der (EA)B Horizont (897) nach 24 h bei einer Säurezufuhr von 10 cmol_c/kg 60.03 % der zugegebenen Säure neutralisierte, war er nach einem Monat bei derselben Säurezufuhr fähig, 93.69 % der zugegebenen Säure zu puffern. Im Vergleich zu 24 h wurde die Pufferkraft somit um 15.15 % verbessert. Für alle Säurestärken war die Zunahme in jedem Profil im besser gepufferten Horizont geringer als im schlechter gepufferten. In allen Horizonten war die Verbesserung der Pufferleistung nach 10 cmol_c/kg am stärksten. Die grösste Verbesserung zeigte der Bv Horizont (1007). Nach einem Monat steigerte sich die Pufferung nach Zufuhr von 10 cmol_c/kg im Vergleich zum 24 h Zeitintervall um 74.82 %. Während nach 24 h gerade einmal 47.62 % der zugeführten Protonen neutralisiert wurden, waren es nach einem Monat 83.25 %.

Tabelle 22: Prozentuale Zunahme des Protonenverbrauchs [%] nach 1 Monat im Vergleich zu 24 h Reaktionszeit

Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg
897 (EA)B	15.15	14.10	11.91	56.07
897 (B)C	3.69	2.81	8.07	27.20
1007 Bv	12.55	12.79	27.83	74.82
1007 (B)C	2.32	1.78	2.70	12.49
1015 AB	29.40	24.52	30.45	39.22
1015 BC	0.04	0.03	0.10	0.92
1001 Bt	8.94	6.10	6.53	34.46
1001 SdC	7.18	4.93	6.71	31.17

Um zu prüfen, ob statistisch signifikante Unterschiede im prozentualen Protonenverbrauch bezüglich Reaktionszeiten existieren, wurden unabhängige T-Tests durchgeführt. Nachdem mittels Kolmogorov-Smirnov Test für jede Säurekonzentration nach Zeitintervall getrennt eine Normalverteilung der Daten nachgewiesen worden war, wurden die prozentualen Protonenverbrauchswerte nach allen Säurezugaben von jeweils zwei Reaktionszeiten miteinander verglichen. Mittels Levene-Test wurde die Varianzhomogenität oder –heterogenität geprüft. Bei Varianzhomogenität wurde ein unabhängiger T-Test für gleiche Varianzen und bei Varianzheterogenität ein solcher für ungleiche Varianzen durchgeführt. Auf dieselbe Berechnung für jedes Profil einzeln wurde verzichtet, weil die Anzahl Messungen pro Klasse zu klein gewesen wäre. Eine Aufteilung nach „obere Horizonte“ und „untere Horizonte“ wurde auch durchgeführt. Die Resultate ergaben signifikante Unterschiede des Protonenverbrauchs zwischen einem Monat und den kürzeren Zeitintervallen, allerdings wurden diese nur in den oberen Horizonten festgestellt. Weil sich jedoch diese bezüglich Chemismus stark unterscheiden, werden die Daten nicht gezeigt. In der Tabelle 23 sind die statistisch signifikanten ($p < 0.05$) Resultate aller Säurekonzentrationen (N=8 für jede Reaktionszeit) vermerkt.

Tabelle 23: Zeitlich signifikante Unterschiede des prozentualen Protonenverbrauchs

	3 h	10 h	15 h	18 h	24 h	1 Monat
3 h	X	nicht sign.	nicht sign.	nicht sign.	nicht sign.	sign. für 10 cmol _c [p=0.014]
10 h	X	X	nicht sign.	nicht sign.	nicht sign.	sign. für 10 cmol _c [p=0.008]
15 h	X	X	X	nicht sign.	nicht sign.	sign. für 10 cmol _c [p=0.029]
18 h	X	X	X	X	nicht sign.	sign. für 10 cmol _c p=[0.015]
24 h	X	X	X	X	X	sign. für 10 cmol _c [p=0.08] und 0.6cmol _c [p=0.043]
1 M	X	X	X	X	X	X

Wie der Tabelle 23 zu entnehmen ist, wurden signifikante Veränderungen im prozentualen Protonenverbrauch bzw. Verbesserungen der Pufferkraft nach einem Monat gegenüber jeder anderen Reaktionszeit detektiert. Verglichen mit dem 24-stündigen Intervall war der Protonenverbrauch nach einem Monat signifikant höher bei Zugabe der stärksten und der schwächsten Säure. Gegenüber den anderen Zeitintervallen wurden nur für die stärkste Säure signifikante Unterschiede nachgewiesen. Wenn auch für die tiefer konzentrierten Säuren keine signifikanten Zunahmen des Protonenverbrauchs nach einem Monat existieren, sind klare Trends einer verbesserten Säurepufferung vorhanden.

Weil nur statistisch signifikante Veränderungen im Vergleich mit der Reaktionszeit von einem Monat festgestellt wurden, und weil von den für 24 h der Säure ausgesetzten Proben die Kationen für alle acht Horizonte bestimmt wurden, werden im Folgenden die prozentualen Protonenverbrauchswerte geordnet nach zugegebener Säurekonzentration für diese beiden Zeitintervalle gezeigt.

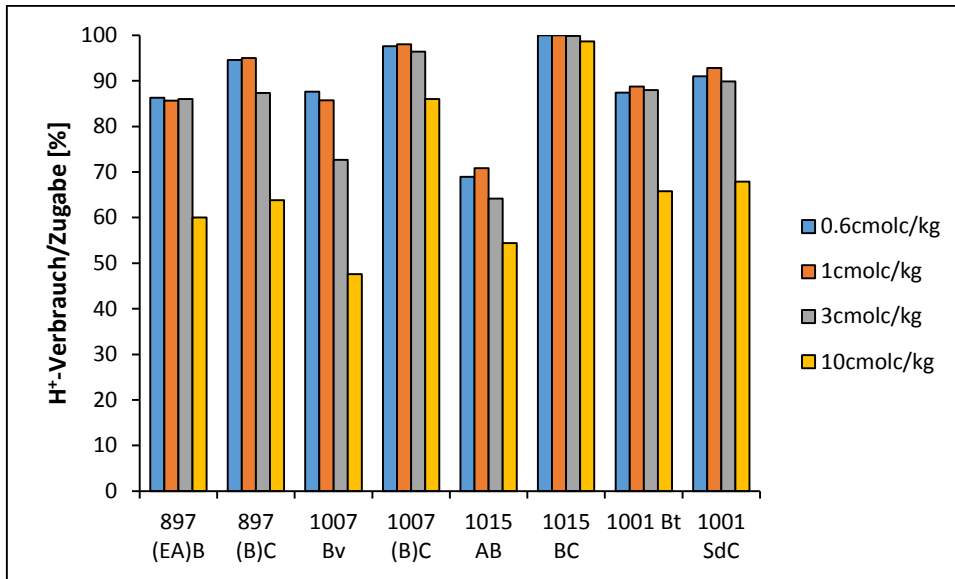


Abb. 40: Anteil verbrauchter an zugeführten Protonen [%] nach 24 h Reaktionszeit

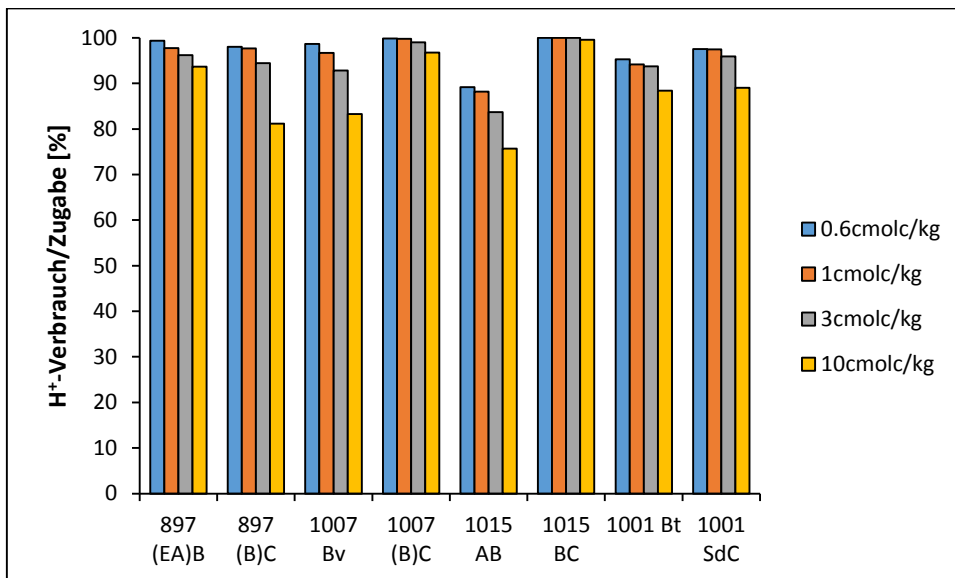


Abb. 41: Anteil verbrauchter an zugeführten Protonen [%] nach 1 Monat Reaktionszeit

Im Unterschied zu den anderen Reaktionszeiten nahm nach 24 h der prozentuale Protonenverbrauch mit zunehmender Säurekonzentration nicht linear ab. Der Protonenverbrauch nach 1 cmol_c/kg überstieg oft jenen nach 0.6 cmol_c/kg Säurezufuhr. In den übrigen Intervallen (Tabelle 29) trat dies kaum ein und es wurde wie bei Starr et al. (1996) mit zunehmender Säurestärke eine Abnahme des Anteils verbrauchter an zugegebener Säure nachgewiesen. Nach einem Monat wurden im BC Horizont (1015) 100 % (0.6 cmol_c/kg, 1 cmol_c/kg) sowie 99.9 % und 99.56 % (3 cmol_c/kg, 10 cmol_c/kg) der zugeführten Säure gepuffert. Ähnlich hohe Werte erreichte nur der (B)C Horizont (1007).

3.5.3.2 Veränderung der Kationen im Extrakt

Im Kapitel 3.5.2 sind die Veränderungen der Kationen in der Bodenlösung als Reaktion auf die Säurezufuhr für die Reaktionszeiten von 24 h und für die Profile 1001 und 1015 zusätzlich für die Reaktionszeit von einem Monat abgebildet. Abb. 42 illustriert, wie sich die Kationen über diese längere Zeitspanne veränderten. Für die Darstellung wurden die Werte der stärksten Säurezufuhr gewählt. Für die schwächeren Säurezufuhren sind die Veränderungen weniger offensichtlich, weisen aber dasselbe Muster auf.

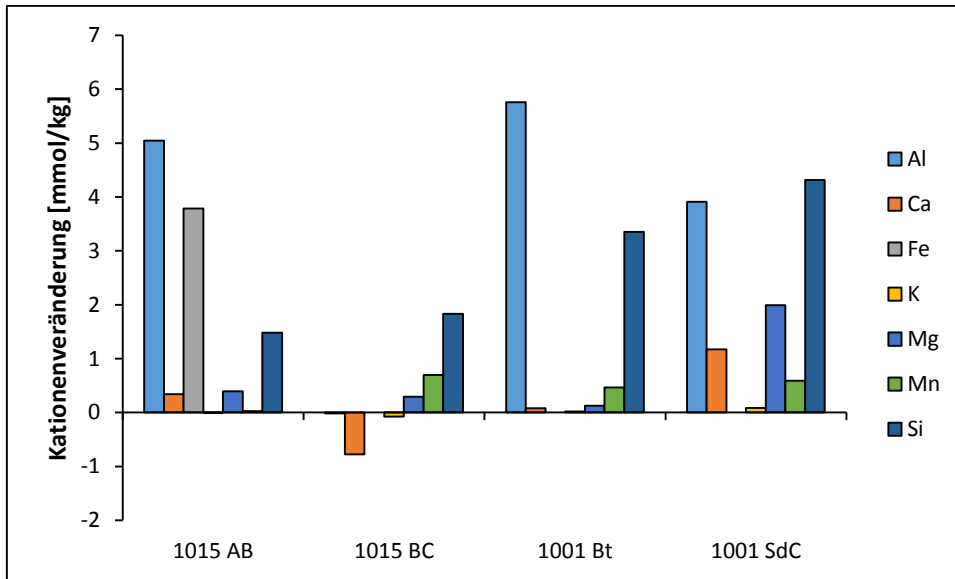


Abb. 42: Veränderungen der Kationen im Extrakt von 24 h zu 1 Monat Reaktionszeit nach 10 cmol/kg Säurezufuhr

Positive Werte bedeuten, dass nach einem Monat mehr Kationen gelöst wurden als nach 24 h. Negative Werte bedeuten, dass von den entsprechenden Kationen nach einem Monat weniger nachgewiesen wurden als nach 24 h.

In allen vier Horizonten wurde nach einem Monat mehr Si^{4+} gelöst als nach 24 h. Al^{3+} wurde ebenfalls in drei von vier Horizonten in grösserer Menge gelöst. Im BC Horizont (1015), der nach 24 h kein Al^{3+} freisetzte, wurde auch nach einem Monat kein Al^{3+} im Extrakt nachgewiesen. Fe^{3+} wurde wie nach 24 h nur im AB Horizont (1015) nachgewiesen. In den anderen Horizonten wurden nach einem Monat keine Protonen durch Fe^{3+} gepuffert.

Für die entsprechenden Horizonte wurden auch die molaren Verhältnisse der basischen Kationen ausgerechnet. Verglichen mit den molaren Verhältnissen nach 24 h Reaktionszeit wurde in allen Horizonten eine leichte Zunahme von Mg^{2+} festgestellt. K^+ veränderte sich in den unteren beiden Horizonten nicht, nahm aber in den oberen ab. Das molare Verhältnis für Ca^{2+} nahm in drei Horizonten ab. Die Veränderungen der molaren Verhältnisse bewegen sich bei stärkster Säurezufuhr im Bereich von -0.09 bis 0.12 und sind somit vernachlässigbar klein.

4 Diskussion

4.1 Gesamtbeurteilung der Bodenversauerung

Die Bodenproben der Region Irchel sowie Kyburg und Lindau sind verglichen mit Schwertmann & Fischer (1982), Blaser et al. (2008c), Zimmermann (2011) mehr im linken Bereich des Histogramms der pH-Häufigkeitsverteilung zu finden. Obwohl sich die Böden auf einem Ausgangsgestein, das ursprünglich Karbonat enthielt, entwickelt haben und somit zu Beginn der Bodenentwicklung einen grösseren Versauerungswiderstand hatten, dominieren tiefe pH-Werte. Gemäss Schwertmann & Fischer (1982), Blaser et al. (2008c) und Zimmermann (2011) weisen aufgrund der Effizienz von Säurepufferprozessen typischerweise am meisten Bodenproben aus einem grossen Kollektiv pH-Werte zwischen 3.6 und 4.8 oder über 7 auf. Von hier 173 beurteilten Proben besitzen 70 einen pH-Wert, welcher in die erstere, vorwiegend durch den Aluminiumpufferbereich charakterisierte Säureklasse, gehört. Die Aluminiumbelegung am Kationenaustauscher ist in diesen Horizonten hoch: Reaktionsfähige Al-Hydroxide sowie Al-Hydroxokationen im Zwischenschichtraum von (Ton)-mineralien reagieren mit Protonen (Schwertmann et al., 1987). Bei langanhaltender Säurezufuhr setzt die Zerstörung der Tonmineralien ein, indem Al^{3+} aus dem Kristallgitter dieser Säureeinträge puffert. Nach Erschöpfung des Aluminiumpuffers setzt die Protonenpufferung durch Auflösung von Eisen- und Manganverbindungen ein, was durch den Anstieg ihrer Belegung am Kationenaustauscher bei noch tieferen pH-Werten deutlich wird. Die Säurepufferung läuft dann durch die Auflösung von Oxiden und Hydroxiden dieser Metalle ab (Schwertmann et al., 1987). Oft werden Proben mit einem höheren Gehalt an organischer Substanz diesem pH-Bereich zugeteilt. In diesem Fall übernimmt die Protonierung des organischen Materials die Säurepufferung (Zimmermann, 2011). Bei den hier beurteilten Proben mit einem pH-Wert unter 3.4 handelt es sich sodann nur um Ah Horizonte (Schwertmann et al., 1987; Zimmermann, 2011).

Nur 33 von 173 Proben besitzen einen pH-Wert über 7 und werden somit durch Karbonatauflösung gepuffert. Weil Schwertmann und Fischer (1982) nicht mit versauerten Böden arbeiteten, sondern eine Variabilität in den Bodenproben anstrebten, ist der alkalische pH-Bereich durch mehr Proben vertreten. Der hier verwendete Datensatz besitzt zwar im Histogramm auch ein Maximum im pH-Bereich über 7, jedoch gehören viel weniger Proben zu diesen pH-Klassen als zum Maximum auf der linken Seite des Histogramms. Bei ersteren handelt es sich um Bodenhorizonte, welche (noch) nicht entkarbonatisiert und effizient gepuffert sind. Die grosse Mehrheit dieser Proben sind C Horizonte, welche sich unterhalb der Entkarbonatisierungsgrenze befinden.

Deckungsgleich mit erwähnten Studien ist die schwache Vertretung des pH-Bereichs zwischen 4.6 und 5.6 (14 von 173 Proben). Horizonte in diesem Bereich werden durch Silikatverwitterung gepuffert. Ihre Effizienz scheint jedoch aufgrund einer geringen Anzahl Proben klein zu sein und der Pufferbereich wird schnell durchlaufen.

Im Unterschied zu den Waldböden der Zentralschweiz⁹ (Zimmermann, 2011) gibt es bei den hier untersuchten Böden keinen einzigen mit alkalischem Säurestatus. Die Mehrheit ist stark sauer. Obwohl es sich um einen Datensatz eines Kartierungsprojektes von versauerten Böden handelt, konnten keine Böden mit einer kleinen oder sehr kleinen BS gefunden werden, was möglicherweise auf das ursprünglich karbonathaltige Ausgangsgestein zurückzuführen ist (vgl. Blaser et al., 2008a). Weil sich die Zentralschweizer Waldböden aufgrund von anderem Ausgangsgestein stark von den hier untersuchten unterscheiden, wird auf detaillierte Vergleiche der Klassierungsergebnisse verzichtet.

Bei den Böden der Region Irchel sowie Kyburg und Lindau scheint die Geologie bzw. das unterschiedlich alte Ausgangsgestein und somit die Zeitspanne, welche für Verwitterung und Entbasung zur Verfügung stand, einen Einfluss auf die Versauerung zu haben. Die laut Gesamtbeurteilung weniger stark versauerten Profile, die hauptsächlich in den Gemeinden Kyburg und Lindau liegen, haben sich gemäss den Kartierungsunterlagen, denen die Daten entnommen wurden, vorwiegend auf Moränen der letzten

⁹ Jene Böden haben sich auf sehr diversem Ausgangsgestein entwickelt. Nebst Kalk, entstanden sie auf Moräne oder sandiger Molasse. Die hier untersuchten Böden decken hingegen nur eine kleine Gruppe von Ausgangsgesteinen ab, da alle Böden ursprünglich Kalk enthielten.

Eiszeit oder auf Moränen älterer Eiszeiten entwickelt und waren somit weniger langer Versauerung ausgesetzt als beispielsweise die vier Irchelböden, die sich auf höheren Deckenschottern entwickelt haben und ca. 400'000 Jahre Bodenentwicklung hinter sich haben.

Von den vier im Fokus stehenden Böden hebt sich das Profil 1015 oft von den Profilen 897, 1001, 1007 ab: Der Säurestatus ist stark sauer, aber nicht sehr stark wie jener der drei anderen. Wie bei Blaser et al. (2008a) diskutiert, hat die Lage der Entkarbonatisierungsgrenze einen eminenten Einfluss auf die Versauerungsintensität. Mit einer Entkarbonatisierungsgrenze in 80 cm Tiefe ist das Profil 1015 (Versauerungsgruppe 4) weniger tiefgründig versauert als die anderen drei. Im am stärksten versauerten Profil 1001 (Versauerungsgruppe 2) wurde die Entkarbonatisierungsgrenze bis 150 cm Bodentiefe nicht erreicht. Es wird davon ausgegangen, dass sie sich in ähnlich grosser Bodentiefe wie jene des Profils 897 (auf 310 cm) befindet. Die BS des Profils 1015 ist sehr gross, während der Status der BS des Profils 1001 ohne kartierte Entkarbonatisierungsgrenze als „mittel“ und jener der Profile 897 und 1007 als „gross“ klassiert wurde. Die Erkenntnisse von Blaser et al. (2008a), die besagen, dass je tiefer die Lage der Entkarbonatisierungsgrenze, desto kleiner die durchschnittliche BS der entkarbonatisierten Zone, wurden somit für die vier Irchelböden bestätigt. Das Profil 1015 ist bezüglich Versauerungsintensität „besser“ gestellt als die anderen drei in den folgenden Kategorien: Säurestatus, Status der BS, Stand der Bodenversauerung, Empfindlichkeit für eine Abnahme der BS. Die drei stärker versauerten Profile weisen allerdings kein Risiko für eine Abnahme des pH-Wertes auf, während das Risiko des Profils 1015 als „gering“ beurteilt wurde. Der Grund für dieses grössere Risiko sind die bereits sehr tief gesunkenen pH-Werte der Profile 897, 1001 und 1007. Gemäss den Berechnungen befindet sich der grösste Teil der Feinerde bis 100 cm Bodentiefe bereits im Aluminium- und Eisenpufferbereich, während die Feinerde des Profils 1015 noch durch Silikatverwitterung bei Säureinträgen gepuffert wird und somit anfälliger für eine Abnahme des pH-Wertes ist. Während die Empfindlichkeit für eine Abnahme der BS bei anhaltender Säurebelastung bei den Profilen 897, 1001 und 1007 als gross gilt, ist jene des Profils 1015 mässig. Das Profil 1015 besitzt in den obersten 100 cm Mineralboden die höchste KAK und den geringsten Anteil Feinerde in den kritischen pH-Klassen zwischen 3.2 und 5.0. Das Risiko für eine Abnahme der BS gilt als „probates Instrument“, um die Nachhaltigkeit der Säurepufferung zu bewerten, somit scheint das Profil 1015 am besten gepuffert zu sein (Zimmermann & Luster, 2013).

Von den nicht im Fokus stehenden Profilen wurde das Profil 1002 auch der Versauerungsgruppe 2 zugeteilt. In diesem Boden wurde bis 190 cm Bodentiefe keine Entkarbonatisierungsgrenze nachgewiesen. Beim Profil 1004 (Versauerungsgruppe 3) wurde diese in 270 cm noch nicht detektiert und auch beim Profil 1008 (Versauerungsgruppe 3) liegt der pH-Wert selbst in 150 cm Tiefe bei 3.8. Auch diese Profile zeigen einen Zusammenhang zwischen der Versauerungsgruppe und der Lage der Entkarbonatisierungsgrenze.

Abschliessend soll erwähnt werden, dass das Profil 1015, welches von den vier Profilen am schwächsten versauert ist, gegen Süden exponiert ist, während das am stärksten versauerte Profil 1001 gegen Norden exponiert ist. Dass die Exposition einen Einfluss auf die Verwitterungsintensität haben kann, wird beispielsweise bei Egli et al. (2006) und Egli et al. (2007) diskutiert. Das Profil 1002, das nicht genauer analysiert wurde, ist jedoch gegen Süden exponiert, wurde aber der Versauerungsgruppe 2 zugeteilt. Allerdings weist es eine Hangneigung von 44 % auf. Das der Versauerungsgruppe 3 zugehörige Profil 1008 ist gegen Norden exponiert. Der Zusammenhang zwischen Versauerung und der Lage im Gelände könnte eine Rolle spielen, müsste jedoch in einer weiteren Studie gezielt untersucht werden.

4.2 Gesamtmineralogie und Elementgehalte der Feinerde

4.2.1 Gesamtmineralogie

Die tiefen Gehalte an primären Silikaten, die relative Quarzanreicherung und die resultierende Abnahme des Feldspat/Quarz-Verhältnisses gegen oben in den Bodenprofilen deuten auf eine stark fortgeschrittene chemische Verwitterung und Entbasung durch Säureinträge bzw. durch hohes Bodenalter hin. Die Quarzgehalte sind auch in tieferliegenden Bodenhorizonten hoch und die Gehalte primärer Mineralien sehr klein. Als Folge der Bodenentwicklung zeigt der Bestand primärer Mineralien einen Tiefengradienten. Der Vorrat an Feldspäten ist in den oberen Horizonten stark erschöpft. Aufgrund dessen wird davon ausgegangen, dass diese Horizonte nicht mehr fähig sind, weitere Säureinträge durch Freisetzung von aus der Silikatverwitterung stammenden basischen Kationen zu puffern. Des Weiteren kann kaum mehr eine Tonmineralneubildung stattfinden, da die Quellen dazu fehlen und die pH-Werte so tief sind, dass eher eine weitere Verwitterung bzw. Auflösung der Tonmineralien bei Säurezufuhr stattfinden wird (Schwertmann et al., 1987; Dultz, 2002).

Quarz weist eine extrem hohe Verwitterungs- bzw. Säureresistenz auf, die sich aus den allseitigen, starken Si-O Bindungen der Gerüststruktur, der hexagonal dichtesten Kugelpackung sowie der hohen Kristallisationsenergie ergibt. Aus diesem Grund gilt Quarz in der Mineralienbestimmung auch als sogenanntes Indexmineral (Veerhoff, 1992). Während Quarz auf der Mohs'schen Härteskala den Wert 7 aufweist, besitzt Feldspat den Wert 6 (Grotzinger et al., 2008) und ist ebenfalls sehr stabil und schwerer verwitterbar als Karbonate, Pyroxene oder Amphibole. Durch die Säureinträge während der langen Bodenentwicklungszeit war es jedoch möglich, Feldspäte hydrolytisch zu verwittern und Nährstoffe auszuwaschen. Quarz ist oft als säureresistente Komponente in Karbonaten eingelagert, sodass nach der Entkarbonatisierung Quarzreste übrig bleiben. Dies begründet ebenfalls den Quarzanstieg gegen oben in den Profilen (Egli et al., 2008c). Die extreme Quarzanreicherung kann sogar verglichen werden mit alten, tiefgründig verwitterten Tropenböden, wie sie bei Velde und Meunier (2008) beschrieben werden.

Ähnliche Resultate fand Veerhoff (1992). Bei ihm wurden in auf Sedimenten entstandenen Waldböden Deutschlands Quarzanteile zwischen 60 % und 85 % gemessen. Dieser Wertebereich entspricht jenem der Irchelböden. Seine Feldspatgehalte betragen jedoch 25 % bis 40 %, nahmen aber auch von unten gegen oben in den Profilen ab bei gleichzeitiger Quarzanreicherung. Die Abweichungen der Werte lassen sich damit erklären, dass in dieser Arbeit nur Albit, Anorthit, Labradorit und Orthoklas untersucht wurden und nicht alle Variationen von Feldspatmineralien mit dem „Search/Match“ Algorithmus nachgewiesen werden konnten. Die tieferen Werte scheinen aufgrund des hohen Bodenalters der Irchelböden jedoch realistisch. Auch Dultz (2002) zeigte, dass durch intensive Verwitterung von auf klastischen Sedimenten entstandenen Böden primäre Silikate starke Massenverluste erleiden und sich Quarz anreichert: Auf Böden, die sich in Norddeutschland auf pleistozänen Sedimenten gebildet haben, wurden auch Quarzgehalte von mehr als 90 % nachgewiesen.

Weil für die Bestimmung aller Mineralien eine Pulverprobe verwendet wurde, die sich aus allen drei Korngrößenfraktionen¹⁰ zusammensetzte, konnten nur die Gehalte der Tonmineralien charakterisiert werden, jedoch nicht, um welche es sich genau handelte. So kann es sein, dass die Pulverprobenauswertung auf Montmorillonit hinweist, obwohl der entsprechende Horizont gemäss XRD-Auswertung der Tonfraktion keinen Smectit aufweist. Zur spezifischen Bestimmung des Tonmineralbestandes ist die Pulverprobe zu ungenau. Es wurde jedoch bewiesen, dass die Phyllosilikate (Glimmer, Tonmineralien) als Folge der von oben einsetzenden Bodenversauerung bzw. Verwitterung tendenziell in den Profilen gegen unten zunehmen.

Dass bezüglich mineralogischer Zusammensetzung keine Unterschiede zwischen den vier Profilen ausgemacht werden konnte, liegt daran, dass sich alle vier Böden auf demselben Ausgangsgestein mit demselben Alter entwickelt haben. Für feinere Unterscheidungen erwies sich die verwendete Software

¹⁰ Sand, Schluff, Ton

mit dem „Search/Match“ Mechanismus jedoch nicht als genau genug oder aber es gibt überhaupt keine Unterschiede.

Die negative Korrelation zwischen der KAK und dem Quarzanteil gilt für Böden, deren Hauptursache für die Versauerung das sehr hohe Bodenalter bzw. die lang andauernde chemische Mineralverwitterung und die damit gekoppelte Auswaschung von Nährstoffen ist. Böden, die aufgrund von unmittelbaren Einwirkungen von anthropogenen Emissionen versauert sind, könnten von diesem Konzept abweichen.

Der Zusammenhang zwischen der Versauerungsgruppe und der Mineralogie soll für den BC Horizont (1015) hervorgehoben werden: Dieses Profil wurde der Versauerungsgruppe 4 zugeteilt und ist somit weniger stark versauert als die anderen drei. Der erwähnte Horizont, der sich in geringerer Bodentiefe als die drei anderen untersten untersuchten Bodenhorizonte befindet und unmittelbar über der Entkarbonatisierungsgrenze liegt, weist einen pH-Wert von 4.9, eine BS von 99.33 % sowie die höchste KAK auf. In diesem Horizont wurde in der XRD und DRIFT Auswertung erkennbar, dass der Horizont weniger stark verwittert und versauert ist. Die höhere KAK kann auf Smectit, der einerseits in der Pulverprobe, aber auch in der Tonprobe erkennbar war, zurückgeführt werden. Weil jedoch auch in anderen Bodenhorizonten (Profil 1001) Smectit enthalten ist, scheint die weniger intensive bzw. in geringerer Bodentiefe fortgeschrittene Verwitterung einen dominierenden Einfluss auf die Versauerungsintensität zu haben.

Aufgrund der negativen Korrelation zwischen der KAK und dem Quarzanteil kann für die untersuchten Böden bilanziert werden, dass je höher der Quarzanteil ist, desto intensiverer Verwitterung und Versauerung waren die Böden ausgesetzt, desto tiefer ist die KAK gesunken und desto weniger Feldspatmineralien, welche Protonen puffern können, sind noch vorhanden.

4.2.2 Elementgehalte der Feinerde

Die Bestimmung der Elementgehalte der Feinerde bestätigte die Auswertungen der Röntgendiffraktion: Während in allen Bodenprofilen sehr hohe Quarzgehalte, welche gegen oben im Profil zunehmen, nachgewiesen wurden, zeigte die Röntgenfluoreszenzanalyse dasselbe: sehr hohe Si-Gehalte, welche mit abnehmender Bodentiefe zunehmen. Damit verbunden ist eine Anreicherung der Elemente Ca, Mg, K, Na, Al, Fe, Mn gegen unten. Diese Trends bilden Indizien für eine Intensivierung der Verwitterung von primären und teilweise auch sekundären Mineralien von unten nach oben im Profil. Wie auch Quarz viel stärker als alle anderen Mineralien vertreten ist, übersteigen die Siliziumgehalte unabhängig vom Bodenhorizont jene der anderen Elemente um ein Vielfaches. Die zum verwitterungsresistenten Quarz gehörenden Si-Gehalte sind je nach Bodentiefe zwei- (A Horizonte) bis siebenmal (C Horizonte) höher als bei Egli et al. (2008c)¹¹, was die starke Versauerung und Verwitterung bzw. die relative Quarzanreicherung der Irchelböden anzeigt. Das immobile, verwitterungsresistente Element Zr nimmt gegen oben in allen Profilen leicht zu. Dies ist auch ein Indikator für die vom Oberboden einsetzende Verwitterung (Moore & Reynolds, 1989; Egli et al., 2003).

Die im Profil 897 und 1001 höheren K-Gehalte zeigen, dass mehr Kalifeldspate (Orthoklas, Mikroklin) als in den Profilen 1007 und 1015 vorhanden sind. Eine solch feine Unterscheidung war in den XRD Daten nicht erkennbar. Die sehr tiefen Ca-Gehalte (bei Egli et al., 2008c wurden in mineralischen Bodenhorizonten Werte über 300 g/kg gemessen) bestätigen die in grosse Bodentiefen vorgedrungene Entkarbonatisierung. Die Horizonte (B)C (1007) und BC (1015) mit dem tiefsten Si- und dem grössten Ca-Gehalt sind jene, welche sich unmittelbar über der Entkarbonatisierungsgrenze befinden, den höchsten pH-Wert sowie die höchste BS und KAK aufweisen. Im Profil 1001, wo sich die Entkarbonatisierungsgrenze in so grosser Tiefe befindet, dass sie bei der Kartierung nicht nachgewiesen wurde,

¹¹ Die untersuchten Böden befinden sich in Norditalien auf 1000 bis 2000 m ü. M. und haben sich auf kalkhaltigem Sedimentgestein entwickelt. Alle Horizonte enthalten stets Karbonat und einen viel höheren Gehalt an organischer Substanz als die Irchelböden. Die pH-Werte liegen zwischen 5.8 und 7.6.

besitzt der unterste Horizont (SdC) passend dazu mit 0.83 g/kg von den vier untersten Horizonten am wenigsten Ca.

Bei Egli et al. (2008c) wurde als Folge der Karbonatauflösung mit abnehmender Bodentiefe eine relative Anreicherung an Si, Al und Fe nachgewiesen. Weil sich der Chemismus und die Verwitterungs- bzw. Versauerungsintensität jener Bodenprofile grundlegend von den hier untersuchten unterscheidet, können die nachgewiesenen Muster der Elementgehalte nicht nur mit der Karbonatauflösung erklärt werden. Gemäss Egli (2008b) gilt die passive Anreicherung von Al und Fe gegen oben im Bodenprofil hauptsächlich für Stadien junger Bodenbildung, vor dem Einsetzen starker Verwitterung. Aus diesem Grund wurde in den alten Irchelböden keine Anreicherung von Al und Fe gegen oben nachgewiesen. Wie aus den XRD Messungen sowie aus den anderen chemischen Parametern (siehe Abb. 8 - 11) bekannt ist, sind die Irchelböden durch langanhaltende Verwitterung stark an primären Silikaten verarmt und die Entkarbonatisierung ist in sehr grosse Bodentiefen vorgedrungen. Die fortgeschrittene Verwitterung von Feldspaten und Fe-, Mg-haltigen Phyllosilikaten (Glimmern) führte zu gegen oben im Profil abnehmenden Gehalten an Ca, K, Mg, Na und Fe. Der nach oben leicht zunehmende Zr-Gehalt ist wie der ansteigende Si- bzw. Quarzgehalt ein typisches Indiz zunehmender Verwitterung gegen oben im Profil (Egli et al., 2003).

Dass nicht für alle Elemente und Profile eine lineare Zu- oder Abnahme der einzelnen Elemente nachgewiesen werden konnte, hängt mit für Parabraunerden typischen Verlagerungsprozessen zusammen (Veerhoff, 1992). Der oberste untersuchte Horizont weist mehr organisches Material als die darunterliegenden auf, was die Elementgehalte beeinflussen kann. Durch den Einfluss der Streu kann hier der Gehalt an Nährstoffelementen höher sein als in den rein mineralischen Horizonten (Zimmermann, 2006). Dies würde erklären, weshalb in allen Profilen der mittlere Horizont am wenigsten Ca enthält. Die Elementgehalte sagen auch nicht aus, ob das entsprechende Element in einem primären oder in einem durch Verwitterung entstandenen sekundären Mineral enthalten ist. Dies führt ebenfalls dazu, dass keine rein linearen Abfolgen innerhalb der Profile erkennbar sind. Zusätzlich muss beachtet werden, dass die Profile aus mehr als nur diesen drei Horizonten aufgebaut sind.

4.3 Tonmineralogie

Jedes Bodenprofil enthält Vermiculit mit Aluminiumhydroxokomplexen (HIV) und unregelmässig wechselgelagerten Chlorit-HIV. Dasselbe wies Veerhoff (1992) nach: In seinen Untersuchungen an versauerten Waldböden wurde ebenfalls sehr oft HIV bestimmt. Als typisches Produkt intensiver Bodenversauerung kann HIV bis zu 60 % des Gesamttonbestandteils ausmachen. Auch bei Karathanasis (1988), McGahan et al. (2003), Velde und Meunier (2008) kommen in versauerten Böden Aluminiumkomplexe in den Zwischenschichten von Tonmineralien vor, da diese eine Senke für in der Bodenlösung vorhandene Al^{3+} -Ionen darstellen. Die Einlagerung von positiv geladenen Al-Hydroxokomplexen in die Zwischenschichten von Tonmineralien gleicht deren negative Ladung aus und reduziert dadurch die KAK (Karathanasis, 1988; Swahney, 1989; Veerhoff, 1992; Jasmund & Lagaly, 1993). Gemäss Velde und Meunier (2008) kann die Einlagerung von Zwischenschicht-Aluminiumpolymeren zur kompletten Reduktion der KAK im Vergleich zu Vermiculiten ohne Einlagerungen führen. Zusätzlich wird die Quellfähigkeit von Tonmineralien (hauptsächlich Smectit) dadurch eingeschränkt. Bei Säurezufuhr allerdings kann eingelagertes Al aus den Zwischenschichten als Al^{3+} freigelassen werden und so Protoneneinträge puffern (Sawhney, 1989). HIV bildet nebst einem typischen Bodenversauerungsprodukt auch eine Übergangsform der Verwitterung von Mica zu Vermiculit, ist ähnlich stabil wie Kaolinit, kann bei hoher Al-Konzentration in der Bodenlösung aus Chlorit entstehen und bei anhaltender Säurezufuhr wieder zu Vermiculit werden (Sawhney, 1989). Die Freisetzung von Al^{3+} macht sich in einer höheren Al-Belegung am Kationenaustauscher bemerkbar. Wie in der Gesamtbeurteilung aller 173 Bodenhorizonte herausgefunden wurde, spielt die Freisetzung von Al^{3+} vor allem im pH-Bereich 3.8 bis 4.6 (Zimmer-

mann, 2011; Blaser 2008c) bzw. 3.0 bis 4.8 (Schwertmann et al. 1987) eine wichtige Rolle für die Säurepufferung. Aufgrund einer grossen Anzahl Proben mit einem pH-Wert zwischen 3 und 4.8 handelt es sich bei der Lösung von Aluminiumverbindungen um einen effizienten Pufferprozess. Dank Aluminiumhydroxoverbindungen in den Zwischenschichten von Vermiculit gehen somit zwar die „positiven“ Eigenschaften von Vermiculit (hohe KAK) verloren, jedoch kann durch die Freisetzung von Al^{3+} aus den Zwischenschichten Säure gepuffert werden. Durch die erhöhte Al^{3+} Konzentration in der Bodenlösung steigt jedoch auch das Risiko für Aluminiumtoxizität, falls keine Komplexierung durch organisches Material stattfindet (Graf Pannatier et al., 2004).

In jedem Horizont wurde mittels DRIFT Kaolinit nachgewiesen. Einzelne Horizonte enthalten auch eine Wechsellagerung zwischen Smectit und Kaolinit, was ein Übergangsstadium der Verwitterung von Smectit zu Kaolinit ist (Sawhney, 1989). Kaolinit ist das häufigste Zweischicht-Tonmineral: Kaolinit ist chemisch wenig reaktiv und typisch für sehr stark entwickelte, versauerte Böden (McGahan et al., 2003). Die KAK ist mit 5-15 $cmol_c/kg$ tiefer als jene von Vermiculit oder Smectit (Velde & Meunier, 2008). Kaolinit bleibt typischerweise als Endprodukt der Silikatverwitterung übrig (Moore & Reynolds, 1989; Scheffer & Schachtschabel, 2010). Das Vorhandensein von Kaolinit bestätigt die tiefgründige Versauerung der Irchelböden. Auch die untersten Bodenhorizonte enthalten Kaolinit. Im Profil 1007 und 1015 sind im untersten Horizont [(B)C bzw. BC] die Kaolinitpeaks allerdings weniger stark ausgeprägt als in den darüberliegenden. Diese beiden Horizonte sind gemäss Gesamtmineralogie die am wenigsten intensiv verwitterten (höchstes Feldspat/Quarz-Verhältnis) und besitzen die höchste KAK, den höchsten pH-Wert und die höchste BS. Gemäss Sawhney (1989) wurde experimentell nachgewiesen, dass sich Kaolinit bildet, wenn Smectit Säurezufuhr in Form von HCl ausgesetzt wird. Ebenfalls kann Kaolinit aus der Biotitverwitterung entstehen (Sawhney, 1989), was aufgrund der tiefen Biotitgehalte in den Irchelböden Sinn macht.

Vermiculit ist ein Verwitterungsprodukt von Mica (Freilassung von K^+ , Oxidation von Fe^{2+}) sowie von Chlorit. Dies erklärt, weshalb oft Mica von unten gegen oben im Bodenprofil abnimmt und Vermiculit stärker vertreten ist (vgl. Egli et al., 2008c). Reiner Vermiculit, der nebst Smectit die höchste KAK aufweist (stark geladener Vermiculit kann eine KAK von über 220 $cmol_c/kg$ aufweisen) sowie eine negative Schichtladung von 0.6 – 0.9 pro Formeleinheit besitzt, konnte in den untersuchten Bodenhorizonten nur selten nachgewiesen werden. Aus der Micaverwitterung kann in sauren Böden nebst reinem Vermiculit auch HIV entstehen (Brindley & Brown, 1980; Sawhney, 1989; Bain et al., 1990). In den Profilen 897 und 1001 lässt sich anhand des Mica-Peaks eine Intensivierung der Verwitterung von unten nach oben erkennen: Die Peaks sind in tiefer liegenden Horizonten schärfer ausgebildet. Im Profil 1015 und 1007 sind die Intensitäten der Mica-Peaks in allen Horizonten schwach. Das typische Verhalten von Vermiculit (Schichtabstand von 1.4 nm nach Mg und EG Sättigung, Kollabieren dieses Abstandes auf 1.0 nm bei K Sättigung und/oder Intensivierung des 1.0 nm Peaks) und damit die bei Egli et al. (2008c) nachgewiesene Zunahme gegen oben im Bodenprofil findet man in den Irchelböden kaum.

Wechsellagerungsminerale wurden ebenfalls nachgewiesen. Diese entstehen bei (unvollständiger) Verwitterung bzw. als Übergangsprodukt der Mineraltransformation. Bei der Verwitterung von Mica beispielsweise wird K^+ nur partiell aus dem Zwischenschichtraum entfernt. Bei der Chloritverwitterung werden die Hydroxid-Zwischenschichten unvollständig entfernt. Begleitet werden diese strukturellen Veränderungen von einer Abnahme der Schichtladung (Sawhney, 1989).

Auch wenn aufgrund der DRIFT Messung davon ausgegangen werden könnte, dass in allen Horizonten Smectit vorhanden ist, muss beachtet werden, dass DRIFT nur als Ergänzung zu XRD verwendet werden soll (Farmer, 1968). DRIFT zeigt Deformationsschwindungen einzelner in Oktaeder- oder Tetraeder vorhandenen Kationen, die als Smectit interpretiert werden können. Genauso können diese Absorptionsbanden aber Wechsellagerungsminerale mit smectitischen Komponenten oder anderen Mineralien mit denselben Molekülgruppen zugeschrieben werden. Zusätzlich ist Smectit nur der Sammelbegriff für die sich durch verschiedene Kationen unterscheidenden Variationen (Saponit, Hectorit, Montmorillonit, Beidellit, Nontronit), was die Detektion mittels DRIFT ebenfalls erschwert (Dultz, 2002).

Die Bildung von Smectit wird durch Auswaschung von Al-, Fe-, Mg-Hydroxozwischenschichten aus Chloriten sowie durch organische Säuren gefördert. Weil dieser Prozess durch chemische Verwitterung angetrieben wird, kommt Smectit bei Egli et al. (2008a) vorwiegend in oberen Bodenhorizonten vor. Bei jenen Böden¹² findet jedoch keine Tonverlagerung statt. Smectit kann auch aus Mica oder regelmäßig wechselgelagertem Mica-Smectit gebildet werden (Egli et al., 2008a). Sawhney (1989) wies sogar nach, dass Smectit aus Vermiculit entstehen kann. Smectit weist zwar eine etwas tiefere KAK auf als Vermiculit, weil Smectit jedoch durch seinen sich ausdehnenden Schichtabstand charakterisiert wird, ist das Mineral dank einer hohen spezifischen Oberfläche fähig, mehr Nährstoffkationen zu speichern (Moore & Reynolds, 1989). In den Irchelböden fällt diesbezüglich das Profil 1001 auf. Nur in diesem Profil wurde in jedem Bodenhorizont Smectit nachgewiesen. Obwohl das Profil mit Versauerungsgruppe 2 am stärksten versauert ist, wurde ihm in der Klassierung (Kapitel 3.1) eine mittlere KAK zugewiesen, während jene des Profils 1007 als sehr klein und jene des Profils 1015 als klein klassiert wurde. Smectit könnte also der Grund für die höhere KAK des Profils 1001 sein.

Nicht zu vernachlässigen ist der Ansatz von Veerhoff (1992). Seinen Untersuchungen an versauerten Waldböden zufolge findet bei lang anhaltender Versauerung eine Zerstörung der Tonminerale statt: Protonen lösen Al^{3+} aus dem Kristallgitter, was langfristig zu einer irreversiblen Degradierung der Böden führt. Denselben Prozess beobachteten auch Ulrich (1981) sowie Jasmund und Lagaly (1993): Der Ursprung von Al^{3+} in der Bodenlösung ist nicht nur die Verwitterung primärer, sondern auch sekundärer Mineralien. Hohe Aluminiumkonzentration in der Bodenlösung beweist, dass sich bei sehr tiefen pH-Werten die Tonminerale zersetzen können. Mit langanhaltender, intensiver Verwitterung kann somit der Tonmineralegehalt wieder abnehmen. Im Zusammenhang mit der Pufferung von Säureeinträgen ist auch bei Schwertmann et al. (1987) von der Tonzerstörung und der damit verbundenen Freisetzung von Kationen unter pH-Wert 4.5 die Rede. Auch bei McGahan et al. (2003) wurden in stark versauerten Böden degradierte Tonminerale nachgewiesen. Bei Egli et al. (2008b) wurden auf 115'000 Jahre alten vulkanischen Böden ebenfalls nur noch wenige Tonminerale und kaum Umwandlungsprozesse mehr nachgewiesen. Dies könnte auch ein Grund sein, weshalb in nur wenigen Horizonten reiner Vermiculit oder Smectit detektiert wurde.

Im Profil 897 weist der BCv Horizont die höchste und der (EA)B die kleinste KAK [mmol_c/kg] auf. Im (EA)B Horizont wird die KAK durch Einlagerungen von Aluminiumhydroxokomplexen im Vermiculit reduziert. Im BCv Horizont ist Vermiculit vorhanden. Hier wird die KAK im Unterschied zum (EA)B-Horizont kaum durch HIV reduziert. Der (B)C Horizont wird nebst Kaolinit hauptsächlich von Mica geprägt. Im untersten Horizont scheint die Tonmineralbildung wenig fortgeschritten zu sein oder aber – was aufgrund des tiefen pH-Wertes und der kleinen KAK wahrscheinlicher scheint – die Tonminerale wurden durch das Vordringen der Versauerungsfront aufgelöst (Veerhoff, 1992). Stattdessen dominieren Mica und Kaolinit.

Im Profil 1001 ist in jedem der drei Horizonte Smectit enthalten. In keinem anderen Profil konnte in jedem Horizont Smectit detektiert werden. Wie oben erwähnt, hat Smectit möglicherweise in diesem Profil einen positiven Einfluss auf die KAK (vgl. Status der KAK), welche höher ist als in den weniger tiefgründig versauerten Profilen 1007 und 1015. Nebst der grösseren Feinerdemenge könnte auch Smectit der Grund dafür sein.

Im Profil 1007 weist der unterste Horizont die höchste KAK [mmol_c/kg] auf. Der Kaolinitreflex ist schwach ausgeprägt, hier wirkte die Verwitterung scheinbar weniger intensiv. Im obersten Horizont ist nach Kaliumsättigung der schwächste Reflex bei 1.4 nm zu sehen. Dies könnte bedeuten, dass HIV der unteren beiden Horizonte sich im obersten AB Horizont durch Freisetzung der Aluminiumkomplexe aus den Zwischenschichten wieder zu Vermiculit umgewandelt hat.

¹² Egli et al. (2008a) untersuchten 12000 – 16000 Jahre alte Braunerden und Podsole, welche sich im alpinen Gebiet Norditaliens und der Schweiz auf Granit, Gneis und Paragneis entwickelten.

Das Profil 1015 ist am wenigsten intensiv versauert. Im BC Horizont ist der Quarzanteil im Vergleich zu den anderen untersuchten Horizonten am kleinsten und der Anteil noch nicht verwitterter primärer Silikate am grössten. Nebst höheren Feldspatgehalten und mehr Ca in der Feinerde wurde im BC Horizont Smectit nachgewiesen. Auch die XRD-Messung der Pulverprobe zeigte, dass in diesem Horizont Smectite zusammen mehr als 10 % ausmachen, was höher ist als in allen anderen Horizonten. Smectit bildete sich möglicherweise durch Verwitterung im Oberboden und wurde in den BC Horizont verlagert. Auffallend ist auch der in diesem Horizont schwach ausgeprägte Kaolinitpeak. Er gibt ebenfalls Hinweise auf die schwächere Verwitterung.

4.4 Schwach kristallines Aluminium, Eisen und Mangan

Die Fe(ox)-Gehalte kennzeichnen die „mobilen“ schlecht-kristallinen bis amorphen Eisenphasen. Ihre Gehalte hängen von der Verwitterungsintensität ab und werden durch organische Substanz beeinflusst. Sie hat eine alterungshemmende Wirkung auf den Gehalt an Fe(ox) (Veerhoff, 1992). In den untersuchten Profilen ist allerdings ausser im obersten Horizont praktisch keine organische Substanz vorhanden (Tabelle 6), weshalb dies vernachlässigt werden kann.

Gemäss Del Campillo und Torrent (1992) besteht ein Teil der extrahierten Eisenfraktion aus dem Oxid Ferrihydrit. Gemäss Schwertmann (1973) ist die Unterscheidung zwischen Fe aus Oxiden und Fe aus anderen Festphasen sowie amorphen Formen schwierig. Kompliziert gestaltet sich die Differenzierung zwischen amorphen Formen und kristallinen Oxiden. Dennoch dient der Oxalataufschluss als Methode zur Messung der „Aktivität“ von Eisenoxiden. Die Messgenauigkeit hängt von den vorhandenen Oxiden ab. Beispielsweise wird das wenig stabile Mineral Lepidocrocit leichter gelöst als Goethit oder Hämatit. Weil jedoch letztere beiden häufiger im Boden vorkommen, wird die Fähigkeit der Methode, Oxide aus dem Boden zu lösen, vermindert. Da in den untersuchten Bodenhorizonten der Gehalt an organischer Substanz sehr tief ist, kann davon ausgegangen werden, dass die mit Oxalat gelösten Formen einen Teil der Oxide beinhalten.

Die gemessenen Werte der schwach kristallinen Formen sind kleiner als bei Egli et al. (2008b) oder Egli et al. (2007). Für Al(ox) wurden bei Egli et al. (2008b) auf über 100'000 Jahre alten vulkanischen Böden, welche sich auf basaltischem Ausgangsgestein entwickelt haben, Werte um 20 g/kg nachgewiesen. Bei den genannten Studien findet eine Akkumulation gegen unten im Bodenprofil statt. Jene Böden heben sich jedoch durch mehr organische Substanz von den hier untersuchten mit maximal 3.92 % organischem Material ab. Die Hälfte der untersuchten Horizonte des Irchels weist organische Gehalte von unter 1 % auf. Dies bedeutet, dass in den Böden des Irchels kaum Zusammenhänge zwischen der organischen Substanz und den mit Oxalat gelösten Formen bestehen, sondern dass es sich bei den mit Oxalat gelösten schwach kristallinen Formen mehrheitlich um mineralische Bestandteile handeln muss.

Durch die für Parabraunerden typische Tonverlagerung kann der Zusammenhang zwischen Verwitterungsintensität und Bodentiefe überdeckt werden, weil die schwach kristallinen Formen möglicherweise zusammen mit dem Ton verlagert wurden. Reduktomorphe Bedingungen im Unterboden eines Parabraunerde-Pseudogleys führen zu einem Anstieg des Fe(ox)-Gehaltes (Veerhoff, 1992), was möglicherweise für den SdC-Horizont (1001) zutrifft. Tiefe Gehalte im Oberboden gehen oft einher mit (extremer) Bodenversauerung und können gar Indizien für beginnende Podsolierung sein (Veerhoff, 1992). Amorphe Formen können sich auch anreichern durch die Auswaschung von Karbonaten oder neu entstehen durch Silikatverwitterung (Egli et al., 2008c).

In allen vier Profilen verhält sich der Horizont in der Mitte des Bodenprofils – wie auch bei Veerhoff (1992) - anders als der obere und der untere Horizont. In allen Profilen sind Verlagerungsprozesse erkennbar. Mit der Kenntnis der genannten Einflussfaktoren auf die Gehalte der mit Oxalat extrahierten Formen ist es schwierig, einen dominierenden Prozess zu bestimmen, welcher für das Verteilungsmuster verantwortlich ist. Wie bei Egli et al. (2006, 2007) weist das gegen Norden exponierte, am

stärksten versauerte Profil 1001 in allen untersuchten Horizonten höhere Werte auf als das am schwächsten versauerte Profil 1015, welches gegen Süden exponiert ist. Dieses Grössenverhältnis bleibt gleich, egal ob die Werte in [g/kg] oder der Vorrat [kg/m²] verglichen werden. Unabhängig vom Element wurden in den Profilen 897 und 1001 höhere Werte gemessen als in den schwächer versauerten Profilen 1007 und 1015. Ob höhere Al(ox) Gehalte auf eine Dominanz des Aluminiumpuffers gegenüber dem (Eisen)Oxidpuffer schliessen lassen, konnte anhand der Oxalatextraktion nicht bestimmt werden.

4.5 Batch Säure Experimente

Die Jahresmittelwerte der nassen H⁺-Deposition aus dem Niederschlag, welche von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) im Auftrag des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL) in Dübendorf¹³ für das Bundesamt für Umwelt (BAFU) gemessen und berechnet wurden, entwickelten sich gemäss der Abb. 43.

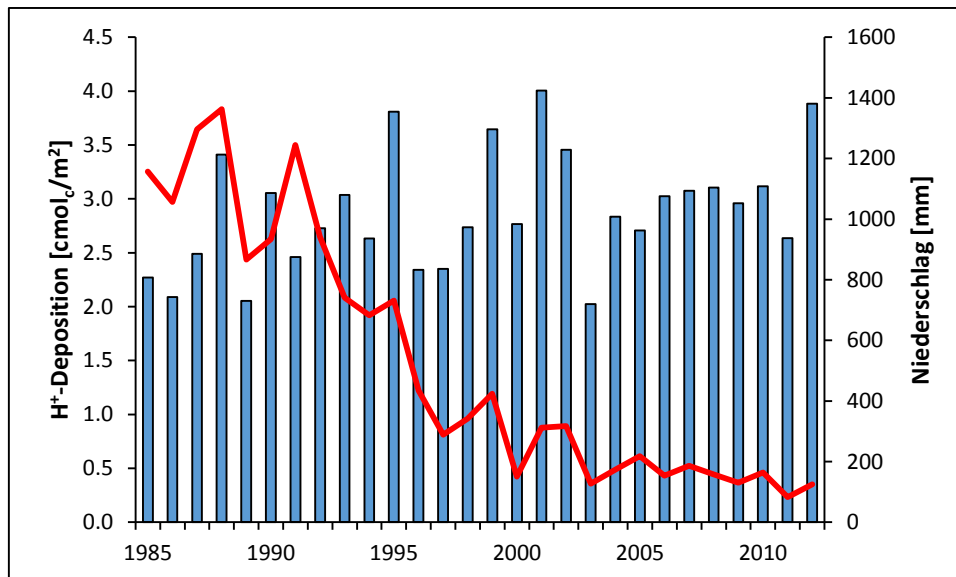


Abb. 43: H⁺-Deposition und Niederschlag im jährlichen Verlauf zwischen 1985 und 2012, gemessen in Dübendorf (BAFU & EMPA, 2014)

Für die totale Säuredeposition, welche einer Modellierung/Berechnung der gesamten Deposition („potential acidity“) bedarf und auf dem Konzept der kritischen Belastungsgrenzen („critical loads“) basiert, wird allerdings nicht nur die durch den Regen eingetragene nasse, sondern auch die trockene Protonendeposition (Sedimentation von Partikeln, Deposition von Gasen) und die Interzeption (Trägheitsabscheidung von Nebeltröpfchen und Partikeln an Pflanzenoberflächen) berücksichtigt. Die relative Bedeutung der Depositionsprozesse hängt von meteorologischen, atmosphärenchemischen, topographischen sowie vegetationspezifischen Faktoren ab (BAFU & EMPA, 2014). Unter Berücksichtigung all dieser die gesamte Säuredeposition beeinflussenden Parametern scheint es realistisch, sich an den Säuredepositionswerten von Waldner et al. (2007) zu orientieren: Sie rechnen in der Schweiz mit jährlichen gesamten Säureeinträgen von 6.3 bis 32.9 cmol_c/m². Bei Blaser et al. (1999) wurden in den 1990er Jahren in der Südschweiz Säuredepositionen von ca. 15 cmol_c/m² nachgewiesen. Wird demnach beispielsweise von einer jährlichen gesamten Säuredeposition von ca. 10 - 20 cmol_c/m² ausgegangen, entspricht dies je nach Feinerdemenge des Bodens dem Einfluss der in den Batch Säure Experimenten verwendeten schwächeren Säurezufuhren.

¹³ Die Wahl fiel auf Dübendorf (gilt im NABEL als vorstädtischer Messort), weil diese Daten von einem Mitarbeiter des BAFU auf Anfrage zur Verfügung gestellt wurden und sich die Werte wohl kaum signifikant von jenen des Irchels unterscheiden.

Dennoch orientieren sich die folgenden Interpretationen vorwiegend an der stärksten Säurezufuhr, weil so am besten deutlich wird, welche Puffersubstanzen aktiviert werden können: In der Kationenbestimmung sind Unterschiede zwischen den einzelnen Bodenhorizonten am besten nach 10 cmol_c/kg Säurezufuhr erkennbar.

Die Interpretationen wie auch die Resultate beziehen sich alle auf dieselbe Menge Bodenmaterial, nämlich 1 kg. Für eine die Realität besser abbildende Untersuchung müssten die Werte auf die Feinerdemenge der jeweiligen Horizonte bezogen werden. Werden Untersuchungen dieser Art profilumfassend durchgeführt, ist eine Gewichtung mit der Feinerde unentbehrlich (vgl. Starr et al., 1996). Um die Prozesse zwischen den Horizonten miteinander vergleichen zu können, wurde hier darauf verzichtet. Je mehr Feinerde ein Horizont enthält, desto grösser der Einfluss auf die Pufferkraft des gesamten Bodenprofils. Im Folgenden wird zuerst auf die einzelnen Horizonte eingegangen und abschliessend werden für alle Horizonte gültige Erkenntnisse aus den Batch Säure Versuchen diskutiert.

(EA)B Horizont Profil 897

In keinem anderen Horizont wurden so viel Al³⁺ und so wenige basische Kationen gelöst. Al³⁺ stammt aus Aluminiumverbindungen, sekundären anorganischen Ausfällungen, Aluminiumhydroxokomplexen von Tonmineralien, von den Austauschplätzen sowie aus Verbindungen mit organischen Komplexen (Zimmermann, 2011). Weil es sich um einen (EA)B Horizont handelt, der sich nahe der organischen Auflage befindet, stammt Al³⁺ nicht nur aus mineralischen Komponenten, sondern auch aus Resten von organischen Verbindungen (Blaser et al., 1999). Ist das Zwischenschicht-Al aus den Tonmineralien durch langanhaltende Säurezufuhr verloren gegangen, beginnt die Freisetzung von Al³⁺ aus den Tonmineralien und damit setzt die Tonzerstörung ein (Ulrich, 1981). Gelöstes Mn²⁺ nahm sogar höhere Werte an als die Summe an gelösten Basekationen. Fe³⁺ und Mn²⁺ sind saure Kationen, weshalb diese Pufferprozesse ökologisch weniger optimal sind (Scheffer & Schachtschabel, 2010). Der Horizont verbesserte die Pufferkraft nach einem Monat am zweitbesten. Möglicherweise verwitterten nach längerer Zeitspanne mehr Silikate, welche langsam wirken (Starr et al., 1996). Vielleicht hat die Verbesserung auch mit der Tonmineralogie zu tun: Dieser Horizont besitzt Vermiculit und HIV, welche in der längeren Reaktionszeit möglicherweise zerstört wurden und die Puffereffizienz steigerten.

(B)C Horizont Profil 897

Von den unteren Horizonten mit der höheren BS leistete dieser der Säurezufuhr am schlechtesten Widerstand. Er befindet sich in einer Bodentiefe von 120 – 210 cm. Die Entkarbonatisierungsgrenze ist in mehr als 300 cm Tiefe. Von den gelösten basischen Kationen macht Ca²⁺ ca. 50 % aus, was viel weniger ist als in den beiden unteren Horizonten der Profile 1007 (90 %) und 1015 (93 %), die auf die Kalkgrenze stossen. Die Feinerde dieses Horizontes enthält von den vier unteren Horizonten am meisten Si und ist somit am stärksten verwittert. Es wurde weder Vermiculit noch Smectit nachgewiesen, weshalb keine Protonen an den variablen Ladungen dieser Minerale gepuffert werden können. Tonzerstörung mit Freisetzung von Al³⁺ zählt deshalb auch nicht zu den Hauptpufferprozessen. Die intensive Verwitterung, das Fehlen von Tonmineralien mit hoher KAK bzw. negativer Ladung sowie die im Vergleich zu den unteren Horizonten der Profile 1007 und 1015 tiefe Belegung von Basekationen am Kationenaustauschkomplex begründet, weshalb nur so wenige basische Kationen frei wurden und weshalb die Puffereffizienz limitiert ist. In Waldböden wird Al³⁺ normalerweise durch organische Substanz gebunden, was deren toxische Wirkung abschwächt oder ganz reduziert. Weil in diesem tief gelegenen Horizont jedoch organisches Material fehlt, muss mit durch die Säurepufferung ausgelösten phytotoxischen Effekten gerechnet werden (Zimmermann et al., 2006). Weil der Versauerungswiderstand nach einem Monat Reaktionszeit geringer war als jener des (EA)B Horizonts (897), wird angenommen, dass das Potential der langsamen Silikatverwitterung bereits nach 24 h ausgeschöpft war und kaum gesteigert werden konnte.

Bv Horizont Profil 1007

Nach dem AB Horizont (1015) weist dieser über alle Zeitspannen und Säurekonzentrationen die schlechteste Puffereffizienz auf. Dafür steigerte sie sich nach einem Monat bei stärkster Säurezufuhr so stark wie in keinem anderen Horizont: Eine Verbesserung um 74.82 % wurde nachgewiesen. Im Vergleich zu den oberen Horizonten der Profile 897 und 1001 ist die Auflösung von Aluminiumverbindungen von geringerer und die Lösung basischer Kationen von grösserer Relevanz. Nur nach Zufuhr von 10 und 3 cmol_c/kg wurde nach 24 h mehr Al³⁺ als basische Kationen freigesetzt. Möglicherweise verwitterten nach einem Monat mehr Silikate, was die zeitliche Verbesserung begründen würde. Auch trug wohl die weitere Auflösung von Tonmineralien (HIV, Spuren von Vermiculit) zur effizienteren Pufferung bei. Die Pufferung durch Lösung von Mn²⁺ scheint aufgrund der Werte gleich wichtig wie die Pufferung durch basische Kationen zu sein. Der Horizont befindet sich am Übergangsbereich vom Aluminium- zum Eisen- und Manganpuffer. Saure Kationen dominieren und die Säurepufferung bekommt somit ökologisch ungünstige Auswirkungen, wenn sie nicht durch organisches Material komplexiert werden.

(B)C Horizont Profil 1007

Nach dem BC Horizont (1015) handelt es sich um den am besten gepufferten. Er besitzt auch die zweitgrösste BS und KAK. Der Grund für die kraftvolle Pufferung ist die Lage unmittelbar über der Entkarbonatisierungsgrenze, der zweithöchste Ca-Gehalt in der Feinerde, das zweitgrösste Feldspat/Quarz-Verhältnis und die zweitgrösste Summe basischer Elemente (Ca, K, Mg, Na) in der Feinerde. Nach 24 h dominierte die Pufferung durch basische Kationen. Unabhängig von der Säurezufuhr machte Ca²⁺ ca. 90 % der Basekationen aus. Der Horizont scheint, den Karbonatpufferbereich noch nicht vollständig verlassen zu haben. Austauschbares Ca macht in diesem Horizont 118.88 mmol_c/kg aus. Dies entspricht aufgrund der Zweiwertigkeit des Ca-Kations 59.44 mmol/kg. Mit der Freisetzung von austauschbarem Ca lässt sich somit das als Reaktion auf die Säurezufuhr gelöste Ca²⁺ vollständig erklären. Die Auflösung von Aluminiumverbindungen spielt noch keine Rolle. In keinem anderen Horizont wurde so viel Mn²⁺ gelöst. Dieser wie auch der Bv Horizont (1007) besitzen nebst dem (EA)B Horizont (897) am meisten austauschbares Mn. Genauso wurde in diesen drei Horizonten am meisten Mn²⁺ nach Säurezufuhr frei. Bei Mn handelt es sich zwar um ein Spurenelement, ab einer gewissen Konzentration kann es jedoch toxisch auf Pflanzen wirken, weshalb die Pufferung durch Freisetzung von Mn²⁺ ökologisch eher ungünstig ist (Brady & Weil, 2007). Weil die Pufferleistung nach einem Tag bereits sehr gut war, war die Verbesserung nach einem Monat geringer als in den schlechter gepufferten Horizonten.

AB Horizont Profil 1015

Dieser Horizont ist der am schlechtesten gepufferte. Er enthält am meisten organische Substanz (2.2 %) und ist derjenige, in welchem am meisten Fe³⁺ gelöst wurde. Bereits vor Säurezufuhr zeigte dieser Horizont die höchste Eisenkonzentration im Extrakt. Auch enthält er am meisten austauschbares Fe [2.42 mmol_c/kg] am Kationenaustauschkomplex. Der Eisenpuffer spielt typischerweise in Horizonten, die reich an organischer Substanz sind und sich nahe der Bodenoberfläche befinden, eine wichtige Rolle. Der Eisenpuffer puffert Säure oft weniger effizient als die Auflösung von Aluminiumverbindungen (Nätscher & Schwertmann, 1991; Blaser et al., 2008c; Zimmermann, 2011). Wie die Kationenanalyse nach einem Monat zeigte, steigerte sich die Pufferung durch Fe³⁺ nach der längeren Reaktionszeit. Organische Oberböden werden durch Streufall mit Nährstoffen versorgt, welche sich nach Abbauprozessen in mineralischer Form an den Kationenaustauscher binden. Dies erklärt, weshalb dieser Horizont „nur“ die drittiefste BS und KAK aufweist, aber eindeutig die kleinste Pufferleistung aufbrachte. Nebst dem Eisenpuffer agiert die Protonierung von organischer Substanz als Puffer. Dies ist jedoch in der Kationenanalyse nicht nachweisbar. Auch wenn in diesem Horizont so viel Fe³⁺ wie in keinem anderen Horizont freigelassen wurde, dominiert gelöstes Al³⁺. Je schwächer die zugeführte Säure, desto geringer ist die Bedeutung des Aluminiumpuffers. Eine mögliche Erklärung für die im Vergleich zu K⁺

und Mg^{2+} hohen Ca^{2+} Werte könnte die Auflösung organischer Salze bzw. die Freisetzung aus dem organischen Material sein (Nätscher & Schwertmann, 1991). Wie im Bv Horizont (1007) wurde nur nach Zufuhr der zwei stärksten Säurekonzentrationen mehr Al^{3+} als basische Kationen im Extrakt gemessen. In diesem Horizont wurde weder Vermiculit noch Smectit detektiert, was - zusammen mit der Abreicherung der Feldspatminerale und den geringen Gehalten an austauschbaren basischen Kationen - die tiefen Werte von freigelassenen basischen Kationen erklärt.

BC Horizont Profil 1015

Nach einem Monat neutralisierte dieser Horizont die schwächeren Säurezufuhren zu 100 %. Die Verbesserung der Pufferkraft über die Zeit war klein, weil bereits nach den kürzeren Intervallen ca. 99 % der Protonen neutralisiert wurden. So zeigte auch die Kationenanalyse nach einem Monat eine geringere Verbesserung als in den anderen Horizonten. Dieser Horizont weist die höchste BS, KAK, das grösste Feldspat/Quarz-Verhältnis sowie den höchsten Ausgangs-pH-Wert auf. Die Röntgenfluoreszenzanalyse der Feinerde zeigte die geringste Siliziumanreicherung sowie die höchsten Gehalte an basischen Elementen (insbesondere am meisten Ca von allen Horizonten). Nach Säurezufuhr (10 und 1 $cmol_c/kg$) war weniger Al^{3+} in der Bodenlösung als davor. Al^{3+} lagerte sich möglicherweise in Tonmineralien (in diesem Fall Smectit) ein und wurde deshalb nicht mehr als Kation im Extrakt gemessen (Moore & Reynolds, 1989). Eine andere Ursache könnte die Bildung von sekundären Ausfällungen sein. Auch bei stärkster Säurezufuhr ist dieser Horizont so gut gepuffert, dass nicht mit Aluminiumtoxizität durch Freisetzung von Al^{3+} gerechnet werden muss. Die Summe an freigelassenen basischen Kationen (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) überstieg jene aller anderen Profile. In diesem Horizont bilden die Silikatverwitterung und die Freisetzung basischer Kationen von den Austauscherplätzen die Hauptpufferprozesse. Innerhalb der basischen Kationen machte Ca^{2+} unabhängig von der Säurezufuhr mehr als 90 % aus, weshalb wohl auch die Auflösung von restlichem, durch kapillaren Aufstieg aus der karbonathaltigen Zone in diesen Horizont gelangtem Karbonat Säure pufferte. Fe^{3+} wurden nach Säurezufuhr in geringerer Menge nachgewiesen als zuvor. Es haben sich wohl pedogene Oxide gebildet (Scheffer & Schachtschabel, 2010). Verglichen mit dem ebenfalls sehr gut gepufferten (B)C Horizont (1007) zeichnet sich dieser dadurch aus, dass weniger Mn^{2+} , welches als saures Kation gilt, gelöst wurde.

Bt Horizont Profil 1001

Dieser Horizont besitzt mit weniger als 3 % die kleinste BS der untersuchten Horizonte. Dennoch pufferte er die Protoneneinträge von den drei obersten Horizonten am besten. Dies zeigt, dass aufgrund von einer tiefen BS nicht auf eine schnelle Versauerung geschlossen werden kann. Möglicherweise besteht in diesem Horizont ein Zusammenhang zwischen der Säurepufferung und der „reichhaltigen“ Tonmineralogie. Aufgrund der starken Aluminiumfreisetzung wird davon ausgegangen, dass nebst der Freisetzung von Al^{3+} von den Austauscherplätzen auch Zwischenschichtaluminium aus Aluminiumverbindungen und HIV-Mineralien herausgelöst wurde, und dass durch die Säurezufuhr auch die Tonzerstörung einsetzte. Aufgrund der Dominanz des Aluminiumpuffers muss bei weiteren Säureeinträgen mit einem ansteigenden Risiko für Aluminiumtoxizität gerechnet werden. Im Unterschied zu den anderen oberen Horizonten wurde kein Fe^{3+} gelöst, was zeigt, dass der durch geringe Effizienz charakterisierte Eisenpufferbereich noch nicht erreicht ist. Der Horizont enthält auch kein austauschbares Eisen. Das Verhältnis zwischen Al^{3+} und basischen Kationen ist sehr ähnlich wie im (EA)B Horizont (897). Anders als im Bv (1007) und AB (1015) wurde auch nach schwächerer Säurezufuhr mehr Al^{3+} als basische Nährstoffkationen frei.

SdC Horizont Profil 1001

Dieser Horizont besitzt das kleinste molare Verhältnis für Ca^{2+} . Der Grund dafür ist die sich auf unbekannter Bodentiefe befindende Entkarbonatisierungsgrenze sowie mit 19 $mmol_c/kg$ die geringste Menge an austauschbarem Ca verglichen mit den anderen unteren Horizonten. Dafür besitzt er das

grösste molare Verhältnis für Mg^{2+} . Die Begründung dazu liefert wohl das austauschbare Mg, das in diesem Horizont mit 24.82 mmol_c/kg höher ist als in allen anderen Horizonten. Unabhängig von der Säurestärke zeigt kein anderer der unteren Horizonte ein so ausgeglichenes Verhältnis zwischen der Freilassung von Al^{3+} und basischen Kationen. Wie im unteren Horizont des Profils 897 nimmt die Freilassung basischer Kationen mit abnehmender Säurestärke langsamer ab als jene von Al^{3+} , was dem Aluminiumpuffer bei stärkerer Säurebelastung eine höhere Bedeutung zuschreibt. Dieser Horizont enthält von den vier unteren Horizonten am meisten austauschbare Al, ebenso wurde am meisten Al^{3+} nach Säurezufuhr gelöst. Gerade in diesem tief gelegenen Horizont ist die Pufferung durch Al^{3+} ökologisch sehr ungünstig, weil hier keine organische Substanz vorhanden ist, welche Al^{3+} komplexieren und unschädlich machen könnte.

Alle Horizonte

In den unteren Horizonten der Profile 1007 und 1015 überstieg die Menge an freigelassenem Ca^{2+} jene von Mg^{2+} und K^+ um ein Vielfaches. Der Grund dafür ist die Entkarbonatisierungsgrenze, an welche diese Horizonte direkt angrenzen, und welche sich in geringerer Bodentiefe befindet als in den Profilen 897 und 1001. Auch besitzen diese Horizonte viel mehr austauschbares Ca sowie mehr Ca in der Feinerde als alle anderen Horizonte. Gross sind die Ca^{2+} -Freisetzungen in den unteren Horizonten der Profile 897 und 1001 unter Berücksichtigung der Ca-Gehalte der Feinerde. Während im Profil 897 der Ca-Gehalt in der Feinerde vom (EA)B zum (B)C Horizont von 1.03 g/kg auf 1.15 g/kg und im Profil 1001 vom Bt zum SdC Horizont von 0.49 g/kg auf 0.83 g/kg zunimmt, steigerte sich die Freilassung von Ca^{2+} in beiden Profilen zum unteren Horizont hin viel ausgeprägter. Aus diesem Grund ist das gelöste Ca^{2+} wohl auf die Freisetzung von den Austauscherplätzen (Tabelle 25, Anhang) zurückzuführen und nicht mit der Mineralogie begründbar. In den Horizonten (EA)B (897) und Bt (1001) wurde mehr K^+ als Ca^{2+} frei. Weil aber in beiden Horizonten praktisch gleich viel austauschbares K und Ca vorhanden ist (Tabelle 25, Anhang), verwitterten wohl mehr kaliumhaltige Mineralien wie Kalifeldspate als kalziumhaltige wie Anorthit. Die Feinerde dieser beiden Horizonte enthält sodann auch mehr K als bei jene der beiden oberen Horizonte der Profile 1007 und 1015. K wurde möglicherweise auch aus Vermiculiten freigelassen oder stammt vom Kationenaustauschkomplex.

Nicht nur die bessere Pufferkraft von Horizonten, welche mehr basische Kationen nach Säurezufuhr lösten, sondern auch die ökologische Bedeutung der die Protonen neutralisierenden Kationen ist essentiell. Während Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ Pflanzennährstoffe sind, hat Al^{3+} eine phytotoxische Wirkung und erschwert die Aufnahme von Ca^{2+} und Mg^{2+} , was zu Mangelerscheinungen in den Pflanzen und zu anderen in Kapitel 1.1.2 und 3.1 im Zusammenhang mit dem BC/Al-Verhältnis erwähnten Schäden führen kann (Blaser et al., 1999, Bouwman et al., 2002). Säurepufferung durch die Auflösung von Aluminiumverbindungen puffert zwar H^+ ab, gleichzeitig steigt das Risiko für Aluminiumtoxizität (vgl. Blaser et al., 1999; Graf Pannatier et al., 2004). Eine ökologisch günstigere Pufferwirkung hat somit die Verwitterung von Silikaten, welche kein oder nur wenig Al^{3+} frei lassen (Scheffer & Schachtschabel, 2010). Während in den oberen Horizonten eine Komplexierung von freiem Al^{3+} durch organische Substanz stattfinden kann und somit die toxische Wirkung reduziert wird, ist dies in den unteren Bodenhorizonten nicht möglich. Somit ist es ökologisch besonders ungünstig, wenn in den unteren Horizonten, wie es im Profil 897 und 1001 der Fall ist, viel Al^{3+} durch Säurepufferung gelöst wird.

Weil die Eisen- und Mangangehalte denselben Wertebereich umfassen und beide Elemente durch Reduktion ihrer Oxide für die Säurepufferung im pH-Bereich unter 8 (Mn^{2+}) bzw. 7 (Fe^{3+}) wesentlich sind (Schwertmann, 1987), wurden diese gemeinsam dargestellt. Beide gelten als saure Kationen (Zimmermann, 2011). Durch die Freilassung von Fe^{3+} aus Eisenoxiden findet bei pH-Werten unter 3.8 Säurepufferung ohne Reduktion statt. Weil die Löslichkeit von Eisenverbindungen unter aeroben Bedingungen gering und die Eintauschstärke von Fe^{3+} gegenüber Al^{3+} klein ist, nimmt Fe^{3+} viel tiefere Werte als Al^{3+} an. Mn^{2+} wird auch bei der Silikatverwitterung im pH-Bereich 4.6 bis 7 frei (Blaser et al., 2008c; Zim-

mermann, 2011). Nebst der geringeren Eintauschstärke gegenüber Al^{3+} ist die Reduktion dieser Metalle vorwiegend in organischen Horizonten ein bedeutender Pufferprozess (Nätscher & Schwertmann, 1991; Zimmermann, 2011), weshalb die Werte von gelöstem Fe^{3+} und Mn^{2+} in den untersuchten Horizonten, welche maximal 2 % organische Substanz (AB Horizont, 1015) aufweisen, viel tiefer sind als jene von Al^{3+} bei gleicher Säurezufuhr. Bei Nätscher und Schwertmann (1991), welche die Pufferprozesse von organischen Auflagehorizonten mittels pH-Stat Titrations untersuchten, sind so auch die Verhältnisse zwischen Al^{3+} oder den basischen Kationen zu Fe^{3+} oder Mn^{2+} kleiner.

Starr et al. (1996) bestimmten nur Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ sowie Al^{3+} . Nätscher und Schwertmann (1991) erweiterten diese um Fe^{3+} und Mn^{2+} . Mit diesen Kationen werden die wichtigsten Pufferprozesse abgedeckt. Si^{4+} gehört nicht zu den massgeblich an den Säurepufferprozessen beteiligten Kationen (Schwertmann, 1987, Nätscher & Schwertmann, 1991). Wenn jedoch Mineralien verwittern, wird nebst basischen Nährstoffkationen auch Si^{4+} in Form von Kieselsäure aus dem Mineralverbund gelöst. Transformiert sich Smectit unter Säurezufuhr zu Kaolinit (Sawhney, 1989; Scheffer & Schachtschabel, 2010), wird ebenfalls Si^{4+} frei. In einzelnen Horizonten wurde nach Zufuhr von 0.6 cmol_c/kg und 1 cmol_c/kg Säure weniger Si^{4+} gemessen als im Ausgangszustand. Dies deutet auf die Bildung von Festformen (Tonmineralien) mit gebundenem Si^{4+} hin (Sawhney, 1989). Stark versauerte Tropenböden weisen durch langanhaltende Verwitterung und Auswaschung tiefe Si^{4+} -Konzentrationen in der Bodenlösung auf. Werden die untersuchten Horizonte nach der Menge des freigelassenen Si^{4+} (nach stärkster Säurezugabe) sortiert, gleicht die Reihenfolge jener der Puffereffizienz (Tabelle 19). Am wenigsten Si^{4+} wurde in den beiden Horizonten, welche die Säure am schlechtesten pufferten, frei und am meisten in den beiden, welche die Säure am effizientesten pufferten. In den vier unteren Horizonten wurde mehr Si^{4+} frei als in den vier oberen. Je mehr Si^{4+} gelöst wurde, desto mehr Silikate verwitterten und mehr basische Kationen wurden gleichzeitig frei. In den stärker verwitterten Horizonten bzw. in jenen mit schlechterer Pufferkraft war bereits viel Kieselsäure verloren gegangen und die Kapazität der Silikatverwitterung war reduziert. Der sogenannte Prozess der Desilifizierung, welcher typisch für Tropenböden ist, beschreibt dieses Phänomen (Scheffer & Schachtschabel, 2010). Nicht verwechselt werden dürfen die hohen Werte von gelöstem Si^{4+} in den unteren Bodenhorizonten mit der Siliziumanreicherung in der Feinerde der oberen Horizonte. Letztere bildet einen Indikator für die Verwitterung und Abreicherung der anderen Elemente und hat nichts mit der im Bodenextrakt gemessenen Si^{4+} -Konzentration zu tun. Trotz intensiver Versauerung weisen die Irchelböden bessere Säureneutralisationskapazitäten auf als die von Starr et al. (1996)¹⁴ ermittelten. Bei Starr et al. (1996) neutralisierten C Horizonte bei Zufuhr von 10 cmol_c/kg teilweise weniger als 40 % der Protonen. Der Schnitt lag bei 60 %. In derselben Reaktionszeit (24 h) pufferten die Unterböden des Irchels durchschnittlich 79 %. Die Pufferprozesse unterscheiden sich ebenfalls: Basische Kationen wurden bei Starr et al. (1996) hauptsächlich aus den organischen Horizonten frei, was wohl mehr den Nährstoffen der Streu als der Silikatverwitterung zuzuschreiben ist. In den mineralischen Bodenhorizonten dominierte bei Starr et al. (1996) stets die Säurepufferung durch Lösung von Al^{3+} . Der Al^{3+} -Gehalt nach stärkster Säurezufuhr betrug bei Starr et al. (1996) 60 mmol/kg , was die Werte der Irchelböden bei weitem übersteigt (18.75 mmol/kg im (EA)B Horizont des Profils 897). Im C Horizont wurden bei Starr et al. (1996) maximal 9 mmol/kg basische Kationen gelöst, was weniger ist als in den Irchelböden (in den unteren beiden Horizonten der Profile 1007 und 1015 wurden über 30 mmol/kg basische Kationen gelöst). Am deutlichsten sind die Unterschiede der Pufferkraft zwischen den Irchelböden und den bei Starr et al. (1996) untersuchten Waldböden in den ans Ausgangsgestein angrenzenden Horizonten. Dies zeigt, dass sehr stark versauerte

¹⁴ Starr et al. (1996) untersuchten Waldböden (9500 Jahre alte Podsole aus Südfinnland), welche auf sauren Granit mit 9500 Jahren alten Ablagerungen entstanden sind. Die pH-Werte der Mineralbodenhorizonte lagen zwischen 4.0 und 4.2, die BS zwischen 13.6 und 36.6 %. Der Jahresniederschlag betrug 709 mm und die Durchschnittstemperatur 2.9 °C. Die Hauptunterschiede zu den Irchelböden sind das mind. um den Faktor zehn kleinere Bodenalter sowie das Ausgangsgestein, welches nie Karbonat enthielt und somit von Beginn der Bodenbildung an schlechter gepuffert war.

Böden, wenn sie ursprünglich Karbonat enthielten, eine bessere Pufferkraft aufweisen als auf granitischem Gestein entstandene. Böden auf karbonathaltigem Ausgangsgestein sind somit gegenüber weiterer schneller Versauerung weniger gefährdet. Weil die Irchelböden im Schnitt tiefere pH-Werte haben und (sehr) stark versauert sind, wird deutlich, wie wichtig die Unterscheidung zwischen der Bodenversauerung und der Pufferkraft eines Bodens ist.

4.5.1 Kinetik der Säurepufferung

Mittels pH-Stat Titrations wurde bei Nätscher und Schwertmann (1991) innert den ersten 16.5 h nach Säurezufuhr eine nicht lineare Zunahme des Protonenverbrauchs gemessen. Bei Süsser und Schwertmann (1991) stieg der Protonenverbrauch in den ersten 80 h an. Dies deutet darauf hin, dass die hier gewählten Intervalle zu kurz waren, da keine von der Zeit abhängige Protonenpufferrate berechnet werden konnte. In den kurzen Reaktionszeiten bildeten sich möglicherweise sekundäre Ausfällungen, welche Nährstoffe freisetzen, die Pufferkraft beeinflussten und zu den Schwankungen der pH-Werte führten (Grotzinger et al., 2008). Scheinbar setzte die Protonenneutralisierung ab einem für die einzelnen Puffersysteme spezifischen Zeitpunkt ein.

Die signifikante Verbesserung der Säurepufferung nach einer Reaktionszeit von einem Monat zeigte, dass eine längere Zeitspanne die Aktivierung weiterer Puffersubstanzen ermöglichte bzw. deren Effizienz steigerte. Während nach 24 h wohl grösstenteils die schnell wirksamen Kationenaustauschprozesse Säure pufferten, bekam die langsam wirksame Silikatverwitterung nach einem Monat eine grössere Bedeutung, was die Zunahme von gelöstem Si^{4+} als Bestandteil der durch die Verwitterung freigesetzten Kieselsäure zeigte. Auch wenn die Verbesserung nicht für jede Säurezufuhr statistisch signifikant war, wurden unabhängig von Horizont und Säure nach einem Monat so viele Protonen gepuffert wie nach keiner anderen Zeitspanne. Die erhöhte Pufferleistung wurde auch bei Nätscher und Schwertmann (1991) mit 300 Tage dauernden Batch Säure Experimenten in organischen Horizonten von sauren Waldböden nachgewiesen.

Die Reaktionszeit von einem Monat zeigte, welche Kationen nach dieser längeren Zeit gelöst wurden. Je höher die Al^{3+} Freilassung nach 24 h war, desto mehr Al^{3+} wurde nach einem Monat gelöst. Wie auch nach 24 h wurde nach einem Monat im BC Horizont (1015) kein Al^{3+} im Extrakt nachgewiesen. Dieser Horizont hat den Aluminiumpufferbereich noch nicht erreicht. In den anderen drei Horizonten steigerte sich die Pufferung durch die Auflösung von Aluminiumverbindungen langfristig. Basische Kationen wurden nach einem Monat teilweise weniger frei als nach 24 h. Dies deutet darauf hin, dass die typischerweise schnelle Säurepufferung durch einzelne Kationenaustauschprozesse früher ein Maximum erreicht hatte. Si^{4+} , das in Form von Kieselsäure nebst den basischen Kationen bei der Silikatverwitterung frei wurde, nahm prozentual in allen Horizonten am meisten zu. Die Verwitterung verschiedener Silikate steigerte sich insgesamt mit längerem Säurekontakt. In den beiden unteren Horizonten wurde von allen Kationen am meisten Si^{4+} gelöst. Je mehr Si^{4+} freigesetzt wurde, desto mehr trug die langsam wirkende Silikatverwitterung zur Säurepufferung bei. Die Zunahme schliesst jedoch die Erschöpfung der Verwitterung einzelner Minerale nicht aus. Der BC Horizont (1015) verdeutlicht dies am Beispiel von Ca^{2+} . Nach 24 h wurde in keinem anderen Horizont so viel Ca^{2+} gelöst. Weil das Potential der Pufferung durch (restliches) Karbonat und durch Kationenaustauschprozesse ausgeschöpft war, wurde nach einem Monat weniger Ca^{2+} nachgewiesen als nach 24 h. Fe^{3+} beteiligte sich nach 24 h nur im AB Horizont (1015) an der Säurepufferung, so war auch nur in diesem Horizont eine Steigerung messbar. Gemäss Starr et al. (1996) ist die Kapazität des Eisenpuffers langfristig limitiert. Das Maximum wurde im AB Horizont (1015) allerdings noch nicht erreicht.

4.6 Unsicherheiten

4.6.1 (Ton)mineralogie

Weil sich die vier Bodenprofile alle auf demselben Ausgangsgestein entwickelt haben und ähnlichen Umweltbedingungen bzw. Verwitterungsprozessen ausgesetzt waren, konnten zwischen den Horizonten kaum mineralogische Verschiedenheiten erkannt werden. Erschwert wurde die Bestimmung einzelner Mineralien durch die enorme Quarzanreicherung, welche dazu führte, dass primäre Mineralien nur noch in sehr geringen Mengen enthalten sind.

“There is no single way to prepare materials for X-ray diffraction analysis”, (Moore & Reynolds, 1989). Die Herstellung der Tonpräparate kann eine Fehlerquelle für die Mineralbestimmung darstellen. Falls die Tonminerale auf dem Glasplättchen nicht homogen angeordnet sind oder falls ein zu dicker oder zu dünner Tonfilm pipettiert wird, lässt sich nicht der gesamte Mineralbestand mit den Röntgenstrahlen nachweisen (Moore & Reynolds, 1989; Jasmund & Lagaly, 1993). Die Identifikation wird zusätzlich durch die für Tonminerale typische variable chemische und strukturelle Zusammensetzung erschwert (Scheffer & Schachtschabel, 2010). Schichten verschiedener Tonminerale können im selben Kristall koexistieren. Eine solche komplexe Mineralogie resultiert einerseits von einer heterogenen Zusammensetzung des Ausgangsgesteins. Andererseits führt eine Diversität an verschiedenen Verwitterungsprozessen zu nicht klar definierbaren Tonmineralien (Viennet et al., 2015). Verlagerungsprozesse können Verwitterungssequenzen überdecken und die Interpretation erschweren. In den Irchelböden muss davon ausgegangen werden, dass Tonminerale teilweise durch Säurezufuhr (unter Freisetzung von Al^{3+}) zerstört wurden (Veerhoff, 1992). Es war nicht möglich, für alle Horizonte Zusammenhänge zwischen der Bodentiefe und den Mineralien sowie zwischen der Versauerungsintensität eines Horizontes und der KAK der vorhandenen Tonminerale abzuleiten. „If quantitative analysis is achievable at all, it requires a great deal of experience, patience, luck, and skill“, (Moore & Reynolds, 1989). Aus diesem Grund und wegen oben genannter Problematik wurde auf eine quantitative Analyse verzichtet. Die Mehrheit der verwendeten Studien, die sich mit der Tonmineralogie von Böden befasste, legte den Fokus auf relative Bodenalter sowie Mineraltransformationen über die Zeit. Böden mit einem Alter von mehreren 100'000 Jahren, die stark bis sehr stark versauert und Zerstörung sowie Verlagerung der Tonminerale (Schwertmann et al., 1987; Veerhoff, 1992) ausgesetzt waren und sich nicht in den Tropen, wo ebenfalls langanhaltende Versauerungsprozesse und Auswaschungsprozesse ablaufen, befinden (vgl. Velde & Meunier, 2008), wurden ausser bei Veerhoff (1992) nie untersucht. Nur mit Verwitterungs- und Mineraltransmutationsprozessen alleine liessen sich die Vorkommnisse der Tonminerale in den Bodenhorizonten nicht abschliessend erklären. Wieso Reflexionspeaks bei 1.4 nm nach Sättigung mit Magnesium und mit Ethylenglykol nicht dieselbe Form annahmen bzw. teilweise nach der Behandlung mit Ethylenglykol schwächer ausgeprägt waren, konnte nicht begründet werden und erschwerte die Interpretation.

4.6.2 Batch Säure Experimente

In den Reaktionszeiten von 3 h und 10 h wechselten sich Zu- und Abnahme des Protonenkonsums je nach Horizont bei derselben Säurezufuhr stets ab, sodass keine Gesetzmässigkeiten im zeitlichen Verlauf erkannt wurden. Messfehler wurden ausgeschlossen, da die Schwankungen jeweils in allen drei Replikaten und in allen acht Horizonten auftraten. Ursachen für das Sinken der pH-Werte von 15 h zu 18 h zu 24 h konnten nicht abschliessend bestimmt werden. In diesen kurzen Zeitintervallen hat wohl die Bildung von sekundären Ausfällungen einen Einfluss auf die Wirkung der Säure bzw. auf die Pufferung. Möglicherweise hätten Zeitintervalle von einigen Tagen eher ermöglicht, eine von der Zeit abhängige Pufferrate zu berechnen. Dies war allerdings aufgrund von zeitlichen Ressourcen nicht umsetzbar. Es wurde keine Antwort auf die folgenden Fragen gefunden. Wie lange dauert es, bis die einzelnen Puffersysteme aktiviert werden? Weshalb nimmt der Protonenverbrauch zwischen der 18 h und der 24 h dauernden Reaktionszeit ab? Wann setzen langsam wirksame Silikatpufferprozesse ein?

5 Schlussfolgerungen

Die Gesamtbeurteilung der Bodenversauerung der 29 Bodenprofile der Region Irchel sowie Kyburg und Lindau zeigte, dass die Böden mehrheitlich (sehr) stark versauert sind. Eine kürzere Zeitspanne seit der letzten Vergletscherung führte jedoch zu weniger gravierender Versauerung einzelner Bodenprofile. Für die im Fokus stehenden Profile 897, 1001, 1007 wurde aufgrund von einem sich bereits im Aluminium- und Eisenpufferbereich befindenden pH-Wert kein Risiko für eine Abnahme des pH-Wertes nachgewiesen, während das Risiko des Profils 1015, dessen Feinerde teilweise durch Silikatverwitterung gepuffert wird, als gering eingestuft wurde. Das Risiko für die Abnahme der BS ist für das Profil 1015 mässig. Die anderen drei Profile besitzen aufgrund von Feinerde im schlecht gepufferten pH-Bereich und tiefer KAK ein grosses Risiko. Ein grosses Risiko für Aluminiumtoxizität weisen die Profile 897 und 1001 auf. In der Gesamtbeurteilung wurde das Profil 1015 mit Versauerungsgruppe 4 als das am schwächsten und das Profil 1001 mit Versauerungsgruppe 2 als das am stärksten versauerte bewertet. Für die vier Irchelböden scheint basierend auf diesen Beurteilungen zu gelten: Je tiefer die Entkarbonatisierungsgrenze im Profil, desto intensiver sind die Böden versauert.

Die Bestimmung des Mineralbestandes bestätigte, dass die vier untersuchten sich auf mehreren 100'000 Jahre altem Ausgangsgestein entwickelten Parabraunerden langanhaltender, tiefgründiger Verwitterung und Versauerung ausgesetzt waren und besonders die oberen Horizonte nur noch Restbestände an verwitterbaren primären Silikaten enthalten, welche Säureinträge puffern und basische Nährstoffkationen freisetzen können. Die Quarzgehalte betragen in den oberen Horizonten ca. 80 % und die Feinerde ist durch sehr viel Si gekennzeichnet. Je stärker die Quarzanreicherung ist, desto tiefer ist die KAK.

In allen Bodenhorizonten detektierter chemisch wenig reaktiver Kaolinit sowie „hydroxy-interlayered“ Vermiculit, beides typische Versauerungsprodukte, charakterisierten den Tonmineralbestand und begründeten die tiefe KAK. Letzterer konnte jedoch durch Freisetzung von Zwischenschichtaluminium einen Beitrag zur Säurepufferung leisten. Erschwert wurde das Erkennen von Verwitterungssequenzen der Tonmineralien innerhalb der Bodenprofile durch stattgefundene Tonzerstörung und –verlagerung. Mit Oxalat extrahierte schwach kristalline Bodenbestandteile bildeten ebenfalls das Muster der Tonverlagerung ab. Die Böden enthalten geringe Mengen dieser. Tendenziell besitzen die beiden tiefgründiger versauerten Profile höhere Gehalte.

Die Lage der Entkarbonatisierungsgrenze bestimmte nicht nur die Versauerungsintensität, sondern auch die Puffereffizienz, die dank den Batch Säure Experimenten quantitativ bestimmt wurde. So besitzen Horizonte, welche unmittelbar auf die Entkarbonatisierungsgrenze stossen, die beste Pufferkraft. Als Reaktion auf die Säurezufuhr gelöste basische Kationen, innerhalb welcher Ca^{2+} dominierte, zeigten nebst der Pufferung durch Kationenaustauschprozessen den Übergangsbereich vom Karbonat zum Silikatpufferbereich. Am effizientesten pufferte der BC Horizont (1015) und der (B)C Horizont (1007) die Säurezufuhr. Diese Horizonte besitzen die höchste BS, am meisten austauschbares Ca, den höchsten pH-Wert sowie die höchste KAK. Die Feinerde dieser Horizonte enthält am wenigsten Si, am meisten Ca sowie das grösste Feldspat/Quarz-Verhältnis. Diese Horizonte sind somit nicht nur am schwächsten verwittert und versauert, sondern zeigten auch den besten Versauerungswiderstand. Unterbodenhorizonte der Profile mit der Entkarbonatisierungsgrenze in viel grösserer Tiefe pufferten Säureinträge weniger effizient und ein grosser Teil der Pufferung fand durch die Freisetzung von Al^{3+} statt. Die daraus resultierende erhöhte Al^{3+} Konzentration in der Bodenlösung ist besonders in diesen tief gelegenen Bodenhorizonten ökologisch ungünstig. Folglich gilt: Je mehr verwitterbare Silikate ein Boden enthält und je höher das molare Ca^{2+} -Verhältnis nach Säurezufuhr, desto besser ist die Pufferkraft. Hohe Gehalte an austauschbaren basischen Kationen führen zur Pufferung durch basische Kationen. Für die vier untersten Horizonte wurde ein negativer Zusammenhang zwischen den Siliziumgehalten der Feinerde, der Puffereffizienz und der Pufferung durch Freisetzung basischer Kationen nachgewiesen.

In den oberen Bodenhorizonten, welche die Säure ineffizienter als die unteren Horizonte pufferten, dominierte der Aluminiumpuffer mengenmässig. Basische Kationen wurden vernachlässigbar wenig frei gesetzt. Die Pufferung durch Lösung von Eisenverbindungen hatte im am schlechtesten gepufferten Horizont die grösste Bedeutung.

Im Vergleich zu einer Reaktionszeit von einem Tag verbesserte sich die Pufferleistung nach einem Monat Säurekontakt signifikant. Trotz der sehr starken Verwitterung und Versauerung erreichten die Bodenhorizonte nach einem Monat eine gute Puffereffizienz. Nach Säurezufuhr von $0.6 \text{ cmol}_c/\text{kg}$, welche die reale Säuredeposition am besten abbildet, pufferten die Horizonte im Schnitt 97 % der eingetragenen Protonen. Die lange Reaktionszeit zeigte, dass sich das Potential des Aluminiumpuffers steigerte und die Verwitterung von Silikaten besonders in tief liegenden Horizonten zunahm.

6 Ausblick

Würden alle Analysen zusätzlich mit einem, auf demselben Ausgangsgestein entstandenen, jedoch nicht versauerten Bodenprofil durchgeführt werden, hätte man Kenntnisse eines „Referenzzustandes“ und könnte Versauerungsindikatoren und Pufferprozesse noch besser verstehen. Besonders für die Bestimmung des Tonmineralbestandes wäre dies hilfreich. Methodisch stellte sich das Verfahren als zeitintensiv und die Interpretation der Diffraktogramme als komplex heraus. Trotz mehrmaligen Herstellen der mit der Tonfraktion überzogenen Glasplättchen und wiederholten Messungen mittels XRD zeigten die Diffraktionskurven nicht immer eindeutige Peaks. Ob die Ursache dessen unsorgfältiges Pipettieren, Fehler bei der Abtrennung der Tonfraktion, zu wenig intensive Sättigungen oder Mängel im Röntgengerät war, konnte nicht geklärt werden. Stünden mehr (zeitliche) Ressourcen zur Verfügung, könnte das Verfahren, inklusive der Tonextraktion, zweimal durchgeführt werden und wenn möglich mit zwei verschiedenen Röntgengeräten gemessen werden. Eine Variante wäre auch die Auftrennung nach Grob-, Mittel- und Feinton, da sich einzelne Tonminerale bevorzugt in den einen Fraktionen aufhalten.

Es wurden keine Studien gefunden, welche Zusammenhänge zwischen mit Oxalat gelösten amorphen Bodenbestandteilen und Bodenversauerung nachwiesen. Möglicherweise hätte eine Dithionitextraktion und die aus beiden Messungen berechneten Oxide mehr zum Verständnis der Puffersysteme beigetragen (vgl. Vorgehen bei McGahan et al., 2003; Zanelli, 2007).

Die Batch Säure Experimente generierten quantitative Informationen zu den Pufferfähigkeiten und ermöglichten die Charakterisierung der Pufferprozesse und deren Effizienz. Sie widerspiegeln allerdings keine natürlichen Umweltbedingungen: In der Natur trifft Säure auf die Bodenoberfläche und fliesst durch die Horizonte. Je nach Fließwegen im Profil hat die Säure andere Auswirkungen. Eine bessere Annäherung daran bilden Perkolationsexperimente, welche bei Nätcher und Schwertmann (1991) oder Süsser und Schwertmann (1991) durchgeführt wurden. Die Übertragbarkeit der Batch Säure Experimente auf die Natur ist auch aufgrund folgender Faktoren beschränkt: Pro Profil wurden zwei Horizonte untersucht, was nur punktuelle Aussagen erlaubte. Dank den Resultaten können zwar die Pufferfähigkeiten von ähnlichen Horizonten abgeleitet werden. Für eine profulumfassende Berechnung der Pufferkraft wären die Analyse aller Horizonte und die Hochrechnung auf die Feinerdemenge notwendig. Stünde mehr Zeit zur Verfügung, würden längere Reaktionszeiten zusätzliches Wissen über die langfristig ablaufenden Pufferprozesse generieren. Eine Reaktionszeit von einem oder gar mehreren Jahren mit einer der realen Säuredeposition entsprechenden Säurezufuhr könnte in Betracht gezogen werden, wobei dann die in den abgeschlossenen Gefässen stattfindenden (mikrobiellen) Prozesse (vgl. Nätcher & Schwertmann, 1991) berücksichtigt werden müssten.

Welche Standortfaktoren verantwortlich sind, dass sich die vier Bodenprofile in der Lage der Entkarbonatisierungsgrenze unterscheiden, wurde nicht abschliessend herausgefunden. Das der Versauerungsgruppe 2 zugeordnete Profil 1001 befindet sich in grösster Meereshöhe und ist gegen Norden exponiert, während das Profil 1015 mit Versauerungsgruppe 4 gegen Süden exponiert ist und sich auf geringster Meereshöhe befindet. Die Beurteilung aller 29 Profile zeigte jedoch, dass nicht von einem für die Mehrheit der Profile geltendem Zusammenhang zwischen der Versauerungsgruppe und der Lage im Gelände gesprochen werden darf. Weitere Studien könnten gezielt darauf fokussieren oder auch den Einfluss der Vegetation (des dominierenden Waldtypus) untersuchen.

Von den Irchelböden besitzen Horizonte mit grösseren Vorräten an primären verwitterbaren Silikaten eine bessere Pufferkraft. Eine praktische Anwendung, die auf die Verbesserung des Bodenzustandes stark versauerter Böden abzielt, könnte die Melioration mittels silikatischen „Gesteinsmehlen“, ein Nebenprodukt der Zuschlagstoff- und Schotterindustrie, sein. Gemäss Korcak et al. (2000) soll dies bei sehr alten, tiefgründig versauerten Böden, wo Feldspate und teilweise auch Tonminerale verloren gegangen sind, Verwendung finden. Durch eine Erhöhung der KAK bei Meliorationen mit Tonmineralen kann eine ausgeglichene Nährstoffversorgung erreicht werden. Gemäss Verhagen (2004) werden in Europa

jährlich ca. 200'000 t sogenannte Substrattone (Tone in Gartensubstraten) verwendet, deren Ziel eine erhöhte Nährstoffspeicherung, eine Verbesserung der Benetzbarkeit und Bindigkeit des Substrates sowie eine gezielte Spurenelementversorgung ist. In den Irchelböden könnte somit mittels Zufuhr von Tonmineralien mit einer hohen KAK wie Vermiculit oder Smectit eine Verbesserung des Nährstoffgehalts erzielt und mit der Zufuhr von verwitterbaren primären Mineralien (besonders in den oberen Bodenhorizonten) eine Steigerung der Pufferkraft erreicht werden. Wie diese Applikation konkret aussehen soll, sprengt den Rahmen dieser Arbeit.

7 Literatur

ALEWELL, C., MANDERSCHIED, B., GERSTBERGER, P., MATZNER, E., 2000. Effects of reduced atmospheric deposition on soil solution chemistry and elemental contents of spruce needles in NE-Bavaria, Germany. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163, 509-516.

BAILEY, S.W., HORSLEY, S.B., LONG, R.P., 2005. Thirty years of change in forest soils of the Allegheny Plateau, Pennsylvania. *Soil Science Society of American Journal*, 69, 681-690.

BAIN, D.C., MELLOR, A., WILSON, M.J., 1990. Nature and origin of an aluminous vermiculite weathering product in acid soils from upland catchments in Scotland. *Clay Minerals*, 25, 467-475.

BINI, C., BRESOLIN, F., 1998. Soil acidification by acid rain in forest ecosystems: A case study in northern Italy. *The Science of the Total Environment*, 222, 1-15.

BLAKE, L., GOULDING, K.W.T., 2002. Effects of atmospheric deposition, soil pH and acidification on heavy metal contents in soils and vegetation of semi-natural ecosystems at Rothamsted experimental station, UK. *Plant and Soil*, 240, 235-251.

BLASER, P., ZYSSET, M., ZIMMERMANN, S., LUSTER, J., 1999. Soil acidification in southern Switzerland between 1987 and 1997: A case study based on the critical load concept. *Environmental Science and Technology*, 33, 2383-2389.

BLASER, P., GRAF PANNATIER, E., WALTHERT, L., 2008a. The base saturation in acidified Swiss forest soils on calcareous and noncalcareous parent material. A pH-base saturation anomaly. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171, 155-162.

BLASER, P., WALTHERT, L., GRAF PANNATIER, E., 2008b. The sensitivity of Swiss forest soils to acidification and the risk of aluminium toxicity. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171, 605-612.

BLASER, P., WALTHERT, L., ZIMMERMANN, S., GRAF PANNATIER, E., LUSTER, J., 2008c. Classification schemes for the acidity, base saturation, and acidification status of forest soils in Switzerland. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171, 163-170.

BOUWMAN, A.F., VAN VUUREN, D.P., DERWENT, R.G., POSCH, M., 2002. A global analysis of acidification and eutrophication of terrestrial ecosystems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 141, 349-382.

BRADY, N.C., WEIL, R.R., 2007. *The nature and properties of soils*, 14th Edition. Pearson New International Edition. Pearson Prentice Hall. London.

BRAUN, S., SCHINDLER, C., FLÜCKIGER, W., 2009. 25 Jahre Walddauerbeobachtung in der Schweiz. *Forum für Wissen*, S. 111.

BRINDLEY, G.W., BROWN, G., 1980. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society. London.

BUNDESAMT FÜR LANDWIRTSCHAFT BLW, METEOTEST, 2012. *Minimales Geodatenmodell, Klimaeignungskarte für die Landwirtschaft*. Schweizerische Eidgenossenschaft, Eidgenössisches Volkswirtschaftsdepartement EDV, Fachbereich Agrarinformation.

BUNDESAMT FÜR UMWELT, BAFU, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, EMPA, 2014. NABEL – Luftbelastung 2013. Messresultate des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe.

BUNDESAMT FÜR UMWELT, BAFU, 2015. Luftreinhalteung in Kürze. <<http://www.bafu.admin.ch/luft/00575/00576/index.html?lang=de>> Zugriff: 19.01.2015.

DEL CAMPILLO, M.C., TORRENT, J., 1992. A rapid acid-oxalate extraction procedure for the determination of active Fe-oxides forms in calcareous soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 155, 437-440.

DOUGLAS, L.A., 1989. Vermiculites. Kapitel 13. *Minerals in Soil Environments*, Hrsg. Dixon, J.B., Weed, S.B., 1989. Soil Science Society of America. Madison. 2nd Edition.

DULTZ, S., 2002. Böden als Naturkörper. Silikate Kapitel 2.1.1.1. Hrsg. Blume, H.P., Felix-Henningsen, P., Fischer, W.R., Frede, H.-G., Guggenberger, G., Horn, R., Stahr, K., 2002. *Handbuch der Bodenkunde*. Wiley-VCH Verlag Weinheim.

EGLI, M., MIRABELLA, A., FITZE, P., 2001. Clay mineral formation in soils of two different chronosequences in the Swiss Alps. *Geoderma*, 104, 145-175.

EGLI, M., MIRABELLA, A., SARTORI, G., FITZE, P., 2003. Weathering rates as a function of climate: results from a climosequence of the Val Genova (Trentino, Italian Alps). *Geoderma*, 111, 99-121.

EGLI, M., MIRABELLA, A., SARTORI, G., ZANELLI, R., BISCHOF, S., 2006. Effect of north and south exposure on weathering rates and clay mineral formation in Alpine soils. *Catena*, 67, 155-174.

EGLI, M., MIRABELLA, A., SATORI, G., GIACCAI, D., ZANELLI, R., PLÖTZE, M., 2007. Effect of slope aspect on transformation of clay minerals in Alpine soils. *Clay Minerals*, 42, 373-398.

EGLI, M., MIRABELLA, A., SARTORI, G., 2008a. The role of climate and vegetation in weathering and clay mineral formation in the late Quaternary soils of the Swiss and Italian Alps. *Geomorphology*, 102, 307-324.

EGLI, M., NATER, M., MIRABELLA, A., RAIMONDI, S., PLÖTZE, M., ALIOTH, L., 2008b. Clay minerals, oxyhydroxide formation, element leaching and humus development in volcanic soils. *Geoderma*, 143, 101-114.

EGLI, M., MERKLI, C., SARTORI, G., MIRABELLA, A., PLÖTZE, M., 2008c. Weathering, mineral evolution and soil organic matter along a Holocene soil toposequence developed on carbonate rich materials. *Geomorphology*, 97, 675-696.

FALKENGREN-GRERUP, U., 1987. Long-term changes in pH of forest soils in southern Sweden. *Environmental Pollution*, 43, 79-90.

FARMER, V.C., 1968. Infrared spectroscopy in clay mineral studies. *Clay Minerals*, 7, 373-386.

FORSIUS, M., KLEEMOLA, S., STARR, M., 2005. Proton budgets for a monitoring network of European forested catchments: impacts of nitrogen and Sulphur deposition. *Ecological Indicators*, 5, 73-83.

- GRAF PANNATIER, E., WALTHERT, L., BLASER, P., 2004. Solution chemistry in acid forest soils: Are the BC:Al ratios as critical as expected in Switzerland? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 167, 160-168.
- GRAF PANNATIER, E., LUSTER, J., ZIMMERMANN, S., BLASER, P., 2005. Acidification of soil solution in a chestnut forest stand in southern Switzerland: Are there signs of recovery? *Environmental Science and Technology*, 39, 7761-7767.
- GRAF PANNATIER, E., THIMONIER, A., SCHMITT, M., WALTHERT L., WALDNER, P., 2011. A decade of monitoring at Swiss long-term forest ecosystem research (LWF) sites: Can we observe trends in atmospheric acid deposition and soil solution acidity? *Environmental Monitoring and Assessment*, 174, 3-30.
- GROTZINGER, J., JORDAN, T.H., PRESS, F., SIEVER, R., 2008. *Allgemeine Geologie*, 5. Auflage. Springer Spektrum. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- HAHN-WEINHEIMER, P., HIRNER, A., WEBER-DIEFENBACH, K., 1995. *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden. Grundlagen und praktische Anwendungen in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften*. Springer Verlag 2. Auflage. Berlin.
- JASMUND, K., LAGALY, G., 1993. *Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Steinkopff Verlag Darmstadt.
- KARATHANASIS, A.D., 1988. Compositional and solubility relationships between aluminium-hydroxyinter-layered soil-smectites and vermiculites. *Soil Science Society American Journal*, 52, 1500-1508.
- KORCAK, R.F., MEININGER, R., YOST, P.A., 2000. Beneficial reuse of aggregate mineral fines and scarp new construction wallboard. Hrsg. Power, J.F., Dick W.A., 2000. *Land application of agricultural, industrial, and municipal by-products*. Kapitel 21. Soil Science Society of America Book Series no. 6. Madison.
- LUDWIG, B., KHANNA, P., PRENZEL, J., 1998. Use of coupled equilibrium model to describe the buffering of protons and hydroxyl ions in some acid soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 161, 547-554.
- MAVRIS, C., PLÖTZE, M., MIRABELLA, A., GIACCAI, D., VALBOA, G., EGLI, M., 2011. Clay mineral evolution along a chronosequence in an Alpine proglacial area. *Geoderma*, 165, 106-117.
- MAVRIS, C., FURRER, G., DAHMS, D., ANDERSON, S.P., BLUM, A., GOETZE, J., WELLS, A., EGLI, M., 2015. Decoding potential effects of climate and vegetation change on mineral weathering in alpine soils: An experimental study in the Wind River Range (Wyoming, USA). *Geoderma*, 255-256, 12-26.
- MCGAHAN, D.G., SOUTHARD, R.J., ZASOSKI, R.J., 2003. Mineralogical comparison of agriculturally acidified and naturally acidified soils. *Geoderma*, 114, 355-368.
- MOORE, D. M., REYNOLDS, R.C., 1989. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press. Oxford.
- NÄTSCHER, L., SCHWERTMANN, U., 1991. Proton buffering in organic horizons of acid forest soils. *Geoderma*, 48, 93-106.

- PERTUSATTI, J., PRADO, A.G.S., 2007. Buffer capacity of humic acid: Thermodynamic approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 484-489.
- REGIERUNGSRAT DES KANTONS ZÜRICH, 2013. Auszug aus dem Protokoll des Regierungsrates des Kantons Zürich. 622. Bodenkundliche Kartierung der Wälder mit sauren Böden, Sitzung vom 5. Juni 2013.
- SAWHNEY, B.L., 1989. Interstratification in layer silicates. Kapitel 16. *Minerals in Soil Environments*, Hrsg. Dixon, J.B., Weed, S.B., 1989. Soil Science Society of America. Madison. 2nd Edition.
- SCHEFFER, F., SCHACHTSCHABEL, P., 2010. *Lehrbuch der Bodenkunde*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg.
- SCHWERTMANN, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 105, 194-201.
- SCHWERTMANN, U., 1973. Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 53, 244-246.
- SCHWERTMANN, U., FISCHER, W.R., 1982. pH Verteilung und Pufferung von Böden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 145, 221-223.
- SCHWERTMANN, U., SÜSSER, P., NÄTSCHER L., 1987. Protonenpuffersubstanzen in Böden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 150, 174-178.
- SRODON, J., 2013. Identification and quantitative analysis of clay minerals. Kapitel 2.2. Hrsg. Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*, Vol. 5.
- STARR, M., WESTMAN, C. J., ALA-REINI, J., 1996. The acid buffer capacity of some Finnish forest soils: results of acid addition laboratory experiments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 89, 147-157.
- SÜSSER, P., SCHWERTMANN, U., 1991. Proton buffering in mineral horizons of some acid forest soils. *Geoderma*, 49, 63-76.
- ULRICH, B., 1981. Ökologische Gruppierung von Böden nach ihrem chemischen Bodenzustand. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 144, 289-305.
- VEERHOFF, M., 1992. Silicatverwitterung und Veränderung des Tonmineralbestandes in Waldböden als Folge von Versauerungsprozessen. *Bonner Bodenkundliche Abhandlungen*, 8, 1-249.
- VELDE, B., MEUNIER, A., 2008. *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- VERHAGEN, J.B.G.M., 2004. Effectiveness of clay in peat based growing media. *Acta Horticulturae*, 644, 115-122.
- VIENNET, J.C., HUBERT, F., FERRAGE, E., TERTRE, E., LEGOUT, A., TURPAULT, M.P., 2015. Investigation of clay mineralogy in a temperate acidic soil of a forest using X-ray diffraction profile modeling: Beyond the HIS and HIV description. *Geoderma*, 241-242, 75-86.

WALDNER, P., SCHAUB, M., GRAF PANNATIER, E., SCHMITT, M., THIMONIER, A., WALTHERT, L., 2007. Atmospheric deposition and ozone levels in Swiss forests: Are critical values exceeded? *Environmental Monitoring and Assessment*, 128, 5-17.

WALTHERT, L., ZIMMERMANN, S., BLASER, P., LUSTER, J., LÜSCHER, P., 2004. *Waldböden der Schweiz. Grundlagen und Region Jura*. Hep Verlag Bern.

WEINDORF, D.C., BAKR, N., YUANDA, Z., 2014. Advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological and agronomic applications. *Advances in Agronomy*, 128, 1-44

WEISSERT, H., STÖSSEL, I., 2010. *Der Ozean im Gebirge. Eine geologische Zeitreise durch die Schweiz*. Vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich. 2. Auflage. Zürich.

ZANELLI, R., 2007. Effects of pedogenic processes and vegetation on soil organic matter, Fe, Al, Si and clay mineralogy in the Southern Alps. *Schriftenreihe Physische Geographie*, 53. Zürich.

ZIMMERMANN, S., LUSTER, J., BLASER, P., WALTHERT, L., LÜSCHER, P., 2006. *Waldböden der Schweiz. Regionen Mittelland und Voralpen*. Hep Verlag Bern.

ZIMMERMANN, S., 2011. Säurestatus und Versauerungszustand von Waldböden in den Zentralschweizer Kantonen. Eidg. Forschungsanstalt WSL, Gruppe Bodenfunktionen und Bodenschutz. Im Auftrag der Fachstelle Bodenschutz (FABO), Dienststelle Umwelt und Energie Kanton Luzern im Namen der Zentralschweizer Umweltdirektion (ZUDK).

ZIMMERMANN, S., LUSTER, J., 2013. Sind Waldbodenfunktionen nachhaltig gewährleistet? Beispiel Säurepufferung. *Forum für Wissen*, 47-53.

8 Anhang

Tabelle 24: Standorteigenschaften der 29 Bodenprofile

Profil Nr.	X Koordinate	Y Koordinate	Gemeinde	Höhe [m ü.M.]	Exposition	Neigung [%]
897	687438	266617	Buch am Irchel	679	W	6
904	687293	266276	Freienstein-Teufen	659	E	7
1013	687057	266803	Freienstein-Teufen	585	NW	6
1011	686888	267197	Freienstein-Teufen	578	SW	13
908	686102	267911	Berg am Irchel	676	-	0
1008	686796	267735	Berg am Irchel	656	N	2
1007	687149	267116	Berg am Irchel	668	-	2
1015	687121	267059	Freienstein-Teufen	647	S	44
1012	687723	266959	Buch am Irchel	650	E	62
1003	688213	265842	Buch am Irchel	692	NW	2
1004	687900	266291	Buch am Irchel	694	-	0
1002	688864	265554	Dättlikon	694	S	44
1014	689060	265947	Buch am Irchel	652	E	18
1001	688784	265948	Buch am Irchel	681	N	3
403/4	694130	257525	Lindau	572	NW	4
402/5	694310	257675	Lindau	569	WNW	4
401/10	695115	257885	Lindau	528	NE	1
400/11	696585	257655	Kyburg	576	W	4
398/2	696810	257050	Kyburg	614	-	0
399/3	696647	257372	Kyburg	616	-	0
397/1	696989	256860	Kyburg	617	N	2
396/14	698120	255635	Kyburg	683	W	7
394/28	698365	255640	Kyburg	676	-	0
393/27	698542	255283	Kyburg	674	-	2
392/26	698781	255284	Kyburg	666	-	0
391/25	698798	255713	Kyburg	669	-	0
389/23	698871	255555	Kyburg	669	-	0
390/16	699395	256040	Kyburg	686	-	3
395/17	699309	256526	Kyburg	673	W	12

Anhang

Tabelle 25: Chemische und physikalische Parameter der 29 Bodenprofile

	pH [CaCl ₂]	Tiefe [cm]	Feinerde [kg/m ²]	Al [mmol _c /kg]	Ca [mmol _c /kg]	Fe [mmol _c /kg]	K [mmol _c /kg]	Mg [mmol _c /kg]	Mn [mmol _c /kg]	Na [mmol _c /kg]	Pb [mmol _c /kg]	Zn [mmol _c /kg]	CEC [mmol _c /kg]	BS [%]	H [mmol _c /kg]	N _{tot} [%]	C _{tot} [%]	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]	Dichte FE [t/cm ³]	Skelett [%]
Profil 897																						
F	3.08	0	1.50	14.18	136.03	2.65	9.47	21.03	45.57	0.00	0.07	0.68	280.20	59.43	50.51	1.52	34.02	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00
Ah	2.87	2	13.06	36.69	30.86	7.74	1.72	5.91	13.43	0.00	0.15	0.20	133.78	28.77	37.07	0.55	11.97	64.50	27.65	7.85	0.77	19.16
(E)A	3.44	10	52.24	38.90	5.58	1.44	0.85	1.13	10.89	0.00	0.08	0.04	75.16	10.05	16.25	0.20	4.66	48.90	35.20	15.90	0.77	19.16
(EA)B	3.75	25	136.10	31.28	0.58	0.09	0.47	0.35	3.04	0.00	0.00	0.00	41.46	3.38	5.65	0.06	1.04	45.20	35.40	19.40	1.01	12.58
Bcn	3.64	55	272.19	38.46	0.60	0.00	0.58	0.43	2.63	0.00	0.00	0.03	48.95	3.29	6.22	0.04	0.41	44.35	35.70	19.95	1.01	12.58
Bt,cn	3.60	70	147.04	55.07	0.67	0.00	0.98	0.60	1.94	0.14	0.02	0.04	63.56	3.76	4.11	0.04	0.23	42.65	32.45	24.90	1.15	18.69
BCv	3.62	120	198.78	94.93	12.65	0.00	2.63	17.31	1.15	0.31	0.00	0.03	135.43	24.30	6.41	0.04	0.00	48.70	20.20	31.10	1.07	24.11
(B)C	3.78	210	314.36	34.22	23.43	0.00	1.90	21.23	0.69	0.19	0.00	0.02	84.67	55.22	2.99	0.03	0.00	61.20	13.90	24.90	0.94	22.99
IIcGr	4.21	310	349.29	11.53	119.90	0.00	4.10	19.20	1.40	0.27	0.01	0.00	159.48	89.96	3.08	0.04	0.00	23.55	40.80	35.65	0.94	22.99
IIc	7.51	315	17.46	0.00	208.25	0.00	2.62	2.89	0.00	0.23	0.00	0.00	213.99	100.00	0.00	0.00	3.81	33.90	42.10	24.00	0.94	22.99
Profil 904																						
Ah	3.68	4	43.36	14.67	26.98	1.68	2.50	5.64	20.92	0.19	0.04	0.14	86.51	40.81	13.77	0.45	7.38	68.00	23.60	8.40	1.28	13.24
Eah	3.43	14	108.40	37.70	3.04	1.17	0.73	1.15	6.67	0.00	0.04	0.06	62.50	7.87	11.94	0.16	2.29	49.70	33.55	16.75	1.28	13.24
(EA)B	3.55	30	138.88	35.85	1.31	0.20	0.45	0.59	3.17	0.00	0.03	0.04	48.47	4.85	6.84	0.08	1.15	51.30	32.70	16.00	1.02	13.33
Sw	3.72	75	504.86	39.35	13.76	0.00	1.37	8.72	1.70	0.00	0.00	0.03	69.19	34.47	4.26	0.00	0.00	50.90	31.00	18.10	1.37	13.51
Sd	4.35	120	403.31	4.11	62.64	0.00	2.40	31.74	0.53	0.22	0.00	0.00	104.43	92.89	2.78	0.00	0.00	43.70	28.90	27.40	1.45	16.58
SdC	4.64	190	374.40	1.86	58.41	0.00	2.18	26.89	1.89	0.40	0.00	0.00	94.32	93.16	2.69	0.00	0.00	51.70	26.20	22.10	1.45	16.58
IIc		230	474.14												0.00	0.00	37.50	38.80	23.70	1.45	16.58	
Profil 1013																						
Aa	5.65	10	83.02	0.00	218.76	0.00	1.80	13.49	0.44	0.16	0.00	0.00	237.71	98.52	3.06	0.35	4.87	57.75	20.90	21.35	0.84	0.17
A(a)	5.87	50	414.61	0.00	195.14	0.95	0.00	9.18	0.80	0.00	0.00	0.00	208.83	97.84	2.76	0.26	3.09	56.90	21.85	21.25	1.05	0.48
(A)Gr	6.81	75	310.70	0.00	149.53	0.00	1.41	14.41	0.02	0.00	0.00	0.00	165.36	99.99		0.11	1.26	57.65	24.35	18.00	1.26	0.80
Gr,ca	7.20	95	254.37	0.00	145.02	0.00	0.66	5.43	0.02	0.00	0.00	0.00	151.14	99.99		0.00	1.53	80.00	14.15	5.85	1.28	2.05
Gr,o	7.56	120	317.96	0.00	225.75	0.00	3.21	18.48	0.02	0.14	0.00	0.00	247.60	99.99		0.00	4.23	3.35	66.70	29.95	1.28	2.05
AfGf	7.44	160	483.04	0.00	170.38	0.00	0.69	9.14	0.00	0.00	0.00	0.00	180.21	100.00		0.07	3.07	71.40	16.75	11.85	1.28	2.05

Anhang

Profil 1011																						
Ah	5.29	8	93.43	0.21	140.80	0.07	2.61	40.38	2.18	0.19	0.00	0.00	189.40	97.14	2.96	0.18	2.97	53.70	22.70	23.60	1.18	0.49
AB	6.15	30	256.94	0.00	128.13	0.00	2.07	42.45	0.57	0.00	0.00	0.00	175.45	98.40	2.23	0.09	1.31	52.05	23.35	24.60	1.18	0.49
Bv	6.69	50	251.02	0.00	111.39	0.00	2.48	37.79	0.12	0.00	0.00	0.00	151.77	99.92		0.05	0.55	56.40	21.95	21.65	1.27	1.02
BS1	6.83	70	264.96	0.00	98.43	0.00	2.29	33.88	0.00	0.00	0.00	0.00	134.60	100.00		0.03	0.27	51.80	25.65	22.55	1.34	0.98
BS2	6.78	105	488.06	0.00	136.93	0.00	3.98	48.14	0.00	0.00	0.00	0.00	189.04	100.00		0.00	0.00	47.80	24.20	28.00	1.41	0.94
IIGr	7.27	135	435.46	0.00	247.98	0.00	6.89	88.24	0.02	0.43	0.00	0.00	343.56	99.99		0.03	0.29	5.95	47.25	46.80	1.47	0.01
II Cca1	7.36	160	362.88	0.00	257.73	0.00	6.51	75.41	0.08	0.51	0.00	0.00	340.24	99.98		0.00	1.03	1.95	56.80	41.25	1.47	0.01
II Cca2		225	943.49													0.00	2.70	3.05	64.45	32.50	1.47	0.01
Profil 908																						
Ah	3.96	6	58.94	17.13	20.34	0.43	2.19	4.02	15.94	0.00	0.03	0.05	69.48	38.22	9.35	0.24	4.46	73.20	18.75	8.05	0.99	4.36
(A)B	3.84	25	186.63	31.45	1.92	0.14	0.69	0.79	4.21	0.00	0.02	0.00	46.47	7.32	7.25	0.06	0.99	54.70	27.50	17.80	0.99	4.36
(S)B	3.68	65	529.45	41.89	3.54	0.00	1.10	3.98	1.40	0.00	0.03	0.05	57.81	14.93	5.81	0.03	0.23	56.30	25.10	18.60	1.41	2.19
Sw1	3.72	90	289.26	34.19	31.53	0.00	2.31	30.34	0.90	0.00	0.03	0.03	103.96	61.74	4.63	0.00	0.00	39.05	31.65	29.30	1.41	7.05
Sw2	3.87	160	624.15	17.27	41.63	0.00	2.00	32.15	0.68	0.24	0.02	0.03	98.18	77.44	4.16	0.00	0.00	32.35	40.05	27.60	1.44	13.67
Sd	4.10	225	579.57	8.28	61.70	0.00	2.16	36.12	1.08	0.55	0.02	0.03	113.59	88.52	3.64	0.00	0.00	33.35	35.60	31.05	1.44	13.67
Profil 1008																						
Ah	3.00	2	13.81	33.95	17.60	6.73	1.50	4.67	4.74	0.00	0.18	0.15	99.61	23.85	30.10	0.70	13.49	68.75	21.50	9.75	0.84	13.43
(E)AB	3.56	12	69.04	35.89	2.10	0.96	0.46	1.01	8.03	0.00	0.05	0.03	61.79	5.77	13.26	0.16	2.96	65.45	22.70	11.85	0.84	13.43
(E)B	3.88	35	235.39	28.01	0.00	0.10	0.00	0.28	1.62	0.00	0.00	0.00	33.73	0.82	3.72	0.05	0.73	52.35	32.35	15.30	1.14	8.92
(E)Bcn	3.85	60	293.90	22.82	0.44	0.00	0.00	0.20	0.71	0.00	0.00	0.00	26.98	2.38	2.81	0.03	0.29	55.30	32.30	12.40	1.31	9.41
Sw	3.69	110	638.39	35.69	11.59	0.00	0.85	8.66	0.90	0.00	0.01	0.00	62.60	33.70	4.91	0.00	0.00	39.25	43.95	16.80	1.42	11.42
CSw	3.82	160	638.39	25.36	29.99	0.00	1.32	15.14	1.68	0.18	0.00	0.00	78.32	59.53	4.66	0.00	0.00	39.90	35.35	24.75	1.42	11.42
Sd		170	127.68																		1.42	11.42
Profil 1007																						
Ah	4.38	6	21.81	4.08	50.54	0.10	2.73	6.96	15.16	0.00	0.00	0.09	85.63	70.34	5.96	0.29	5.58	69.20	21.40	9.40	0.59	29.85
AB	4.26	15	32.72	6.22	37.53	0.09	1.83	5.10	12.14	0.00	0.00	0.08	68.91	64.53	5.91	0.22	3.92	62.15	25.90	11.95	0.59	29.85
Bv	3.76	40	131.77	28.30	5.95	0.15	0.00	1.20	3.22	0.00	0.01	0.04	44.08	16.21	5.20	0.05	0.92	55.95	29.35	14.70	0.85	22.28
CBv	3.77	60	79.78	32.45	20.18	0.00	0.54	5.67	2.76	0.00	0.00	0.03	67.57	39.05	5.95	0.04	0.39	61.50	21.60	16.90	1.08	21.75
(B)C	4.31	100	53.91	10.38	118.88	0.00	1.89	10.72	2.72	0.00	0.00	0.00	148.69	88.43	4.10	0.04	0.31	54.60	15.40	30.00	1.08	21.75

Anhang

Rcca	7.55	140	53.91	0.00	171.05	0.00	0.71	0.88	0.00	0.00	0.00	0.00	172.64	100.00		0.00	2.37	81.75	8.15	10.10	1.08	21.75
Profil 1015																						
F	3.34	0	0.00	9.30	104.27	2.32	9.48	19.42	1.20	0.00	0.08	0.58	174.53	76.30	27.88	0.96	23.43					
Ahh	3.05	2	5.25	23.89	17.96	3.78	0.81	4.22	0.09	0.00	0.10	0.13	66.33	34.64	15.37	0.24	5.80				0.42	15.65
AB	3.46	15	34.12	28.82	4.29	2.42	0.00	1.55	0.09	0.00	0.04	0.06	45.56	12.82	8.28	0.09	2.21	59.20	29.00	11.80	0.42	15.65
Bv	3.76	30	55.51	21.59	4.65	0.81	0.00	1.81	0.10	0.00	0.02	0.06	34.35	18.79	5.32	0.05	1.30	55.55	31.95	12.50	0.60	26.98
B(cn)	3.93	60	147.08	16.98	10.82	0.21	0.00	2.80	0.22	0.00	0.02	0.03	34.84	39.10	3.76	0.00	0.49	55.45	30.55	14.00	0.70	31.42
BC	4.90	80	98.06	0.00	243.88	0.00	1.98	12.72	0.10	0.00	0.00	0.00	260.34	99.33	1.65	0.04	0.62	43.30	15.35	41.35	0.70	31.42
Cca	7.40	100	98.06	0.00	228.63	0.00	1.17	2.20	0.03	0.00	0.00	0.00	232.03	99.99		0.05	3.37	54.85	22.25	22.90	0.70	31.42
Profil 1012																						
Ah1	5.35	20	110.70	0.00	132.88	0.00	1.70	8.73	4.83	0.00	0.00	0.00	150.96	94.93	2.82	0.21	2.42	45.90	26.50	27.60	0.68	19.96
Ah2	5.87	40	144.06	0.00	142.15	0.00	1.63	5.75	1.87	0.00	0.00	0.00	153.58	97.36	2.18	0.13	1.44	50.15	32.50	17.35	0.88	19.22
BA1	6.24	50	88.70	0.00	137.80	0.00	2.21	2.65	0.12	0.00	0.00	0.00	144.64	98.64	1.86	0.07	0.66	51.60	27.05	21.35	1.08	18.47
BA2	6.50	90	412.97	0.00	155.64	0.00	2.68	1.49	0.10	0.00	0.00	0.00	162.03	98.63	2.13	0.07	0.69	46.85	28.40	24.75	1.10	14.03
B	6.65	160	722.69	0.00	159.64	0.00	2.74	1.25	0.00	0.00	0.00	0.00	165.00	99.17	1.37	0.07	0.59	50.15	24.05	25.80	1.10	14.03
Profil 1003																						
Ah	3.38	6	35.28	27.12	31.46	3.43	1.74	4.00	23.09	0.00	0.08	0.18	112.70	33.02	21.58	0.49	8.94	66.95	24.75	8.30	0.72	13.41
(EA)B	3.61	16	58.80	35.51	2.01	0.22	0.53	0.62	8.80	0.00	0.00	0.04	58.27	5.43	10.53	0.10	1.86	43.50	38.70	17.80	0.72	13.41
(E)Bcn1	3.66	35	161.74	36.57	0.82	0.06	0.54	0.40	4.48	0.00	0.00	0.04	50.57	3.50	7.65	0.06	0.97	41.45	39.15	19.40	1.04	14.45
(E)Bcn2	3.65	50	127.69	43.17	1.26	0.00	0.61	0.37	1.72	0.00	0.00	0.04	52.59	4.27	5.42	0.04	0.49	43.50	36.45	20.05	1.04	14.45
B(t),cn	3.51	65	138.26	61.63	3.02	0.00	1.40	1.56	1.00	0.00	0.00	0.07	75.01	7.97	6.34	0.03	0.18	42.95	35.20	21.85	1.12	12.42
Sw	3.60	95	297.65	116.67	31.92	0.00	3.95	17.65	1.26	0.00	0.02	0.18	180.93	29.58	9.29	0.03	0.12	21.60	37.30	41.10	1.21	10.38
Sd	3.68	130	385.86	99.70	49.89	0.00	3.75	29.44	0.67	0.00	0.00	0.11	191.42	43.40	7.86	0.03	0.13	26.35	34.20	39.45	1.34	11.74
SdC	3.90	160	149.23	32.33	47.00	0.00	2.11	20.43	1.93	0.00	0.00	0.06	107.92	64.44	4.06	0.03	0.11	52.35	23.10	24.55	1.34	11.74
Profil 1004																						
Ahh	3.26	1.5	7.29	35.34	25.31	4.86	4.75	8.47	11.35	0.00	0.08	0.57	114.13	33.76	23.40	0.70	13.46				0.59	7.54
(E)AB	3.54	10	41.31	53.67	1.77	1.33	0.75	0.78	5.19	0.00	0.05	0.03	76.15	4.33	12.58	0.18	3.79	61.75	20.60	17.65	0.59	7.54
(E)B	3.78	35	188.26	40.18	0.73	0.30	0.00	0.28	1.38	0.00	0.02	0.00	48.47	2.08	5.58	0.07	1.34	41.65	34.75	23.60	0.92	9.92
(Bt)Sw	3.56	70	357.03	62.49	0.60	0.00	0.88	0.49	0.56	0.00	0.03	0.02	70.73	2.77	5.68	0.04	0.19	46.15	31.70	22.15	1.24	12.31
Sw	3.57	100	306.14	66.03	2.75	0.00	1.33	8.51	0.65	0.00	0.03	0.03	84.98	14.81	5.65	0.03	0.14	38.50	41.15	20.35	1.24	12.28

Anhang

Sd1	3.62	190	720.63	53.83	9.98	0.00	1.64	19.88	0.62	0.32	0.03	0.04	91.41	34.81	5.08	0.03	0.09	50.30	31.50	18.20	1.29	13.40
Sd2	3.93	270	640.56	19.02	23.35	0.00	1.29	22.70	0.44	0.44	0.00	0.03	71.02	67.28	3.74	0.03	0.06	50.50	28.95	20.55	1.29	13.40
Profil 1002																						
Ah	3.37	2	11.28	29.43	9.71	3.51	1.34	2.74	3.68	0.12	0.11	0.10	64.45	21.60	13.70	0.34	6.07	74.30	18.85	6.85	0.69	19.30
(A)B	3.76	15	73.31	28.60	1.09	0.12	0.55	0.53	2.77	0.00	0.01	0.02	39.43	5.52	5.73	0.08	1.66	53.05	31.20	15.75	0.69	19.30
B	3.70	35	110.22	25.10	0.59	0.05	0.00	0.33	2.21	0.00	0.00	0.03	32.90	2.81	4.59	0.04	0.82	55.70	29.95	14.35	0.89	15.29
CB	3.49	70	207.51	93.75	2.66	0.00	1.48	1.18	1.53	0.23	0.02	0.06	109.79	5.06	8.88	0.02	0.21	57.45	16.70	25.85	0.96	18.35
BC	3.65	110	120.30	64.48	12.62	0.00	1.58	16.44	3.10	0.34	0.02	0.06	106.77	29.01	8.15	0.03	0.16	55.70	17.60	26.70	0.81	27.10
C1	3.83	150	120.30	28.37	29.25	0.00	1.76	27.52	2.22	0.36	0.00	0.00	93.69	62.86	4.22	0.02	0.15	56.80	18.70	24.50	0.81	27.10
C2	5.30	190	120.30	0.73	140.56	0.00	2.43	14.79	1.15	0.44	0.00	0.00	161.88	97.75	1.76	0.03	0.21	53.20	19.10	27.70	0.81	27.10
Profil 1014																						
Ahh	3.21	1	7.49	9.65	122.36	3.48	5.51	14.87	12.00	0.33	0.07	0.41	186.98	76.52	18.28	0.89	19.21				0.91	10.87
Ah	3.40	10	67.39	42.14	13.23	2.59	1.09	2.89	2.38	0.16	0.08	0.09	75.45	23.02	10.81	0.14	1.96	52.90	29.80	17.30	0.91	10.87
AB	3.82	30	111.10	22.90	31.41	0.23	1.20	5.67	1.84	0.00	0.03	0.04	68.49	55.90	5.16	0.10	1.29	48.10	33.60	18.30	0.90	27.49
SB	5.33	60	191.47	0.81	102.45	0.00	1.70	16.70	0.25	0.27	0.00	0.00	124.43	97.34	2.26	0.04	0.37	62.80	20.60	16.60	1.03	13.82
llGo,r	6.87	100	455.82	0.67	364.89	0.00	7.64	56.28	0.00	0.74	0.00	0.00	430.23	99.84		0.04	0.16	4.85	27.70	67.45	1.16	0.14
Gr,ca	7.64	130	341.86	0.00	207.16	0.00	2.53	19.52	0.00	0.26	0.00	0.00	229.48	100.00		0.02	6.48	10.95	67.25	21.80	1.16	0.14
Profil 1001																						
Ah	3.31	3	18.32	22.62	14.81	1.46	2.27	3.10	10.81	0.00	0.11	0.12	71.08	28.37	15.80	0.43	8.39	71.90	21.75	6.35	0.74	24.15
EAB	3.70	10	42.74	34.64	6.84	0.21	0.83	0.86	5.66	0.00	0.05	0.03	58.15	14.67	9.02	0.12	2.80	56.95	28.50	14.55	0.74	24.15
EB	3.96	35	218.57	26.75	1.84	0.05	0.00	0.23	0.99	0.00	0.00	0.00	33.11	6.27	3.25	0.04	0.84	49.80	34.50	15.70	1.07	13.57
Bt	3.66	60	249.67	93.92	1.04	0.00	1.27	0.48	0.83	0.20	0.02	0.02	104.78	2.84	7.01	0.03	0.15	45.30	27.95	26.75	1.22	19.97
Sw	3.58	90	245.98	106.79	3.29	0.00	2.06	1.74	1.31	0.23	0.03	0.04	124.22	5.90	8.73	0.03	0.14	42.15	32.50	25.35	1.32	12.65
Sd	3.68	120	351.06	63.71	8.11	0.00	1.66	13.59	0.50	0.27	0.02	0.03	93.80	25.18	5.92	0.02	0.10	23.10	57.25	19.65	1.43	5.33
SdC	3.77	150	265.44	64.04	19.99	0.00	2.09	24.87	1.11	0.33	0.02	0.03	118.59	39.87	6.12	0.03	0.15	45.55	23.10	31.35	1.43	5.33
Profil 403/4																						
Ah	3.56	5	54.37	32.69	24.93	4.97	1.68	4.42	4.03	0.20	0.11	0.17	87.71	35.60	14.52	0.26	4.33	58.50	29.15	12.35	1.10	6.91
AB	3.97	15	108.74	28.28	17.68	0.49	0.80	3.26	2.68	0.23	0.03	0.09	58.62	37.46	5.10	0.07	1.04	45.45	39.10	15.45	1.10	6.91
(E)B	4.40	40	325.78	6.80	43.64	0.00	1.02	7.17	1.60	0.37	0.00	0.00	63.90	81.68	3.31	0.06	0.65	42.55	38.05	19.40	1.32	10.07
(S)B(t)	5.30	80	515.95	0.33	141.25	0.00	3.55	24.72	0.39	0.56	0.00	0.00	173.05	98.28	2.25	0.05	0.40	40.95	26.05	33.00	1.37	9.02

Anhang

B	6.27	105	310.93	0.13	160.52	0.00	3.14	23.45	0.11	0.55	0.00	0.00	189.78	98.88	1.90	0.04	0.34	49.70	22.35	27.95	1.32	7.02
Cca	7.62	130	271.24	0.15	181.58	0.00	1.60	7.10	0.02	0.33	0.00	0.00	190.78	99.91		0.02	5.23	41.00	38.40	20.60	1.32	7.02
Profil 402/5																						
Ah	6.13	10	83.36	0.17	177.92	0.00	3.25	21.04	1.84	0.69	0.00	0.00	207.51	97.78	2.60	0.25	3.89	32.85	36.20	30.95	0.89	1.00
AB	6.19	20	99.20	0.12	143.34	0.00	2.51	16.15	0.31	0.47	0.00	0.00	164.76	98.60	1.87	0.07	0.85	37.35	34.20	28.45	1.06	5.35
B	7.13	40	200.69	0.13	284.47	0.00	3.76	19.00	0.04	0.54	0.00	0.00	307.94	99.95		0.06	1.01	26.80	31.00	42.20	1.22	9.71
Ccn	7.52	55	120.88	0.00	227.61	0.00	2.67	12.46	0.02	0.39	0.00	0.00	243.14	99.99		0.04	4.42	33.45	38.00	28.55	1.30	16.71
Cca	7.69	90	282.05	0.00	194.06	0.00	2.01	9.57	0.02	0.31	0.00	0.00	205.96	99.99		0.02	6.23	32.10	44.15	23.75	1.30	16.71
Profil 401/10																						
Ah	6.08	10	86.55	0.20	167.20	0.00	1.58	20.41	1.36	0.49	0.00	0.00	194.04	97.75	2.81	0.30	4.52	31.50	41.45	27.05	0.87	0.24
(A)B	6.21	25	148.99	0.12	120.11	0.00	1.71	15.32	0.38	0.41	0.00	0.00	140.20	98.12	2.15	0.10	1.03	35.70	38.30	26.00	1.00	5.72
B	6.29	50	280.25	0.14	134.06	0.00	1.96	17.17	0.24	0.48	0.00	0.00	156.16	98.41	2.11	0.10	0.89	30.65	39.05	30.30	1.13	11.20
Bcn	6.62	70	219.34	0.00	147.38	0.00	2.36	20.73	0.10	0.00	0.00	0.00	172.44	98.86	1.88	0.09	0.78	34.80	37.45	27.75	1.11	15.53
Bca	6.91	100	321.72	0.00	147.94	0.00	2.35	19.77	0.03	0.14	0.00	0.00	170.23	99.98		0.07	0.60	40.90	32.70	26.40	1.08	19.85
Cca	7.55	120	214.48	0.00	238.70	0.00	3.11	19.55	0.00	0.20	0.00	0.00	261.55	100.00		0.03	2.13	24.60	41.05	34.35	1.08	19.85
Profil 400/11																						
Ah	3.98	12	70.13	23.28	60.38	0.23	1.91	14.93	5.48	0.00	0.05	0.09	113.26	68.18	6.91	0.23	3.20	42.80	34.15	23.05	0.62	6.25
AB	4.16	25	114.90	18.11	87.75	0.00	2.52	23.85	2.29	0.00	0.00	0.00	139.10	82.04	4.58	0.08	0.81	36.85	33.40	29.75	0.94	7.93
Bcn	4.56	45	206.43	5.85	135.61	0.00	3.62	30.44	1.14	0.37	0.00	0.00	180.32	94.30	3.29	0.05	0.38	33.85	31.90	34.25	1.26	9.61
CBcn	5.58	70	197.90	0.00	177.31	0.00	3.62	27.22	0.45	0.31	0.00	0.00	210.96	98.82	2.04	0.05	0.42	36.25	28.40	35.35	1.28	10.54
(B)Cca	7.59	100	141.72	0.00	202.20	0.00	1.80	10.36	0.02	0.00	0.00	0.00	214.39	99.99		0.03	4.70	59.10	22.45	18.45	1.28	10.54
Cca	7.69	110	47.24	0.00	205.83	0.00	2.02	10.29	0.02	0.00	0.00	0.00	218.16	99.99		0.02	5.33	43.05	36.90	20.05	1.28	10.54
Profil 398/2																						
Ah	4.20	15	134.04	13.39	76.76	0.60	2.92	19.09	2.97	0.00	0.04	0.09	121.50	81.29	5.64	0.25	3.74	35.35	39.55	25.10	0.95	0.40
AB	4.18	35	199.40	19.74	87.16	0.07	2.12	24.16	1.63	0.00	0.01	0.00	139.95	81.05	5.07	0.08	1.04	35.05	36.45	28.50	1.06	6.32
Bcn	4.50	60	239.96	9.26	129.20	0.00	3.57	33.28	1.42	0.17	0.00	0.00	180.75	91.96	3.86	0.04	0.39	35.55	30.50	33.95	1.17	12.24
(C)Bcn	5.83	85	213.96	0.00	174.40	0.00	3.56	33.97	0.18	0.14	0.00	0.00	214.51	98.86	2.27	0.05	0.42	37.45	27.05	35.50	1.38	9.60
Cca,cn	7.58	100	76.61	0.00	208.60	0.00	1.87	13.66	0.02	0.00	0.00	0.00	224.16	99.99		0.03	5.13	36.60	40.25	23.15	1.38	9.60
Profil 399/3																						
Ah	6.55	15	116.57	0.00	233.02	0.00	4.36	46.36	1.09	0.00	0.00	0.00	287.44	98.71	2.62	0.38	5.97	23.70	34.10	42.20	0.83	1.13
AB	7.14	30	117.73	0.00	265.26	0.00	3.44	34.91	0.16	0.00	0.00	0.00	303.77	99.95		0.13	1.97	29.45	30.25	40.30	0.96	9.73

Anhang

(B)Cca	7.58	50	178.37	0.00	229.01	0.00	2.70	19.06	0.05	0.00	0.00	0.00	250.82	99.98		0.04	5.20	29.65	41.25	29.10	1.09	18.32
Cca,cn	7.69	90	368.36	0.00	213.50	0.00	2.59	14.95	0.03	0.00	0.00	0.00	231.07	99.99		0.02	5.89	32.65	42.00	25.35	1.49	13.84
Profil 397/1																						
Ah	3.54	5	42.35	63.51	43.54	2.93	2.74	12.06	4.10	0.00	0.08	0.21	143.03	40.79	13.86	0.25	4.31	29.35	43.10	27.55	0.86	1.16
(Al)B	3.79	25	169.40	42.47	49.56	0.11	1.76	16.79	2.70	0.00	0.03	0.04	119.63	56.94	6.16	0.11	1.35	30.60	42.15	27.25	0.86	1.16
Sw	5.27	65	524.62	0.73	165.60	0.00	4.75	57.74	0.11	0.27	0.00	0.00	231.22	98.76	2.02	0.04	0.27	18.50	38.60	42.90	1.32	4.52
Sd	7.02	90	336.44	0.22	248.11	0.00	4.60	50.53	0.00	0.26	0.00	0.00	303.73	99.93		0.04	0.70	17.80	40.15	42.05	1.36	0.76
SdCca	7.63	130	445.87	0.21	189.89	0.00	2.73	17.81	0.21	0.00	0.00	0.00	210.86	99.80		0.03	5.00	30.50	43.60	25.90	1.36	0.76
Profil 396/14																						
Ah	3.75	15	135.45	8.50	117.04	0.09	2.61	12.17	10.42	0.00	0.02	0.17	161.51	81.61	10.49	0.27	3.76	40.45	32.70	26.85	0.96	6.44
(Al)B	3.85	30	139.14	52.65	48.94	0.09	1.55	9.00	2.53	0.00	0.03	0.05	121.38	49.01	6.53	0.13	1.36	37.00	31.80	31.20	0.99	10.10
B(t)	3.96	60	285.66	51.18	82.04	0.00	2.97	20.15	1.13	0.18	0.02	0.00	162.14	64.97	4.48	0.07	0.53	30.25	33.15	36.60	1.01	13.75
Bt	5.59	80	123.08	0.97	165.32	0.00	3.04	24.32	0.54	0.32	0.00	0.00	196.25	98.34	1.74	0.07	0.55	37.20	29.70	33.10	0.99	11.62
(B)C(ca)	7.58	95	122.09	0.33	227.95	0.00	2.66	11.45	0.00	0.13	0.00	0.00	242.53	99.86		0.04	3.42	41.55	33.70	24.75	0.99	11.62
Cca	7.63	120	203.48	0.33	249.01	0.00	3.41	11.87	0.00	0.16	0.00	0.00	264.77	99.88		0.03	4.62	17.80	46.15	36.05	0.99	11.62
Profil 394/28																						
Ah	4.00	5	51.17	26.43	75.64	2.38	1.83	17.15	2.64	0.16	0.04	0.10	133.57	70.96	7.19	0.32	5.39	40.05	35.50	24.45	1.09	2.93
AB	4.52	25	204.68	11.37	56.58	0.05	1.20	15.75	0.85	0.18	0.00	0.00	89.54	82.33	3.55	0.09	1.07	36.85	39.55	23.60	1.09	2.93
[A]Sw	5.06	60	377.72	1.88	108.90	0.00	2.50	34.67	0.76	0.39	0.00	0.00	151.57	96.63	2.47	0.06	0.53	34.35	34.25	31.40	1.32	4.14
Sd	6.74	90	287.47	0.33	232.60	0.00	3.43	41.15	0.00	0.31	0.00	0.00	278.75	99.55	0.93	0.05	0.34	26.60	32.00	41.40	1.17	10.48
Cca	7.62	120	287.47	0.00	190.82	0.00	2.13	12.73	0.05	0.00	0.00	0.00	205.73	99.98		0.03	4.96	36.60	40.00	23.40	1.17	10.48
Profil 393/27																						
Ah	6.02	8	64.21	0.12	206.32	0.00	5.57	82.78	1.17	0.00	0.00	0.00	297.96	98.90	2.00	0.39	6.13	15.20	34.30	50.50	0.81	0.09
(S)Ah	5.81	15	56.18	0.16	187.93	0.00	3.58	77.99	0.70	0.17	0.00	0.00	273.09	98.75	2.56	0.19	2.26	11.25	37.15	51.60	0.81	0.09
(A)S	6.92	40	290.18	0.15	281.32	0.00	5.99	96.54	0.04	0.30	0.00	0.00	385.55	99.64	1.22	0.11	1.35	15.00	21.70	63.30	1.17	1.27
SC1	7.63	65	349.78	0.17	237.54	0.00	3.72	43.51	0.02	0.17	0.00	0.00	285.12	99.93		0.04	6.31	2.95	49.05	48.00	1.41	0.10
SC2	7.69	90	349.78	0.15	231.15	0.00	3.37	39.59	0.03	0.16	0.00	0.00	274.44	99.94		0.03	6.28	1.90	45.40	52.70	1.41	0.10
Profil 392/26																						
F	3.52	0	0.00	14.87	116.02	3.56	17.81	27.45	4.97	1.43	0.00	0.64	221.82	73.35	35.07	1.76	34.87					
Ah	3.35	3	30.55	70.52	18.43	15.96	1.89	13.56	0.25	0.28	0.08	0.34	146.65	23.29	25.33	0.24	5.24	56.80	24.35	18.85	1.08	2.00
SAB	3.83	15	106.60	38.03	25.49	2.04	1.13	11.80	1.06	0.19	0.04	0.03	85.64	45.09	5.82	0.10	1.36	41.00	38.40	20.60	1.08	2.00

Anhang

SB	4.44	50	434.04	10.39	60.88	0.06	1.17	22.95	0.57	0.24	0.00	0.00	98.42	86.61	2.16	0.06	0.61	40.75	36.20	23.05	1.32	3.51
S	5.93	75	43.68	0.30	146.18	0.00	2.97	52.24	0.18	0.50	0.00	0.00	204.18	98.88	1.80	0.04	0.29	51.90	21.35	26.75	1.40	3.91
IIIRca	7.83	80	8.74	0.25	156.50	0.00	1.09	17.29	0.26	0.27	0.00	0.00	175.66	99.71		0.00	5.57	76.95	18.00	5.05	1.40	3.91
Profil 391/25																						
Ah	3.61	6	62.06	24.65	54.65	3.52	2.17	19.07	4.09	0.49	0.04	0.13	120.43	63.42	11.62	0.43	7.18	56.70	30.00	13.30	1.10	1.77
(A)B	3.56	15	81.21	43.50	11.79	3.13	0.77	5.45	0.36	0.45	0.05	0.06	75.40	24.48	9.84	0.13	1.90	36.35	45.10	18.55	1.10	1.77
(B)Sw	4.14	35	187.33	22.34	27.31	0.23	0.85	10.26	0.97	0.34	0.00	0.00	65.87	58.85	3.57	0.06	0.64	41.30	39.60	19.10	1.14	19.67
Sw	5.08	100	613.36	1.27	144.83	0.00	3.06	46.70	0.30	0.45	0.00	0.00	199.31	97.86	2.71	0.05	0.33	35.20	29.55	35.25	1.15	11.44
SdC	6.89	140	377.45	0.39	174.20	0.00	2.82	45.41	0.03	0.61	0.00	0.00	223.44	99.81		0.05	0.78	40.85	27.20	31.95	1.15	11.44
IIICca	7.69	160	188.73	0.36	173.67	0.00	1.51	13.72	0.15	0.46	0.00	0.00	189.87	99.73		0.03	6.00	45.75	36.65	17.60	1.15	11.44
Profil 389/23																						
Ah	3.45	3	24.52	67.87	25.80	8.37	2.21	8.10	2.48	0.58	0.11	0.13	139.63	26.28	23.98	0.28	4.96	60.50	25.30	14.20	0.83	8.16
BAe	3.42	15	93.13	81.96	2.42	2.68	0.93	3.01	2.25	0.56	0.06	0.09	107.52	6.43	13.56	0.12	1.64	42.00	36.00	22.00	0.83	8.16
AeB	3.61	40	286.81	89.41	5.42	0.31	1.11	3.78	1.93	0.24	0.03	0.05	111.64	9.46	9.36	0.06	0.67	35.45	36.85	27.70	1.22	9.09
SBt	4.07	75	398.40	37.06	85.51	0.00	2.76	34.22	1.21	0.22	0.00	0.00	165.29	74.24	4.31	0.05	0.30	34.30	29.00	36.70	1.21	9.83
SB(t)	5.65	95	237.30	0.00	193.72	0.00	3.77	51.09	0.52	0.20	0.00	0.00	250.41	99.35	1.11	0.06	0.43	27.55	31.80	40.65	1.26	11.44
Cca	7.59	130	377.00	0.00	209.35	0.00	2.58	16.19	0.02	0.00	0.00	0.00	228.15	99.99		0.03	5.03	35.30	40.10	24.60	1.31	13.05
Profil 390/16																						
Ah	3.93	10	84.75	30.63	37.63	0.07	1.53	6.64	8.16	0.00	0.03	0.10	93.27	49.10	8.47	0.21	2.84	43.35	34.45	22.20	0.90	12.09
AeB	3.78	30	180.20	50.04	18.45	0.12	0.82	3.57	4.53	0.00	0.00	0.05	86.62	26.36	9.05	0.10	1.27	45.30	33.45	21.25	1.10	7.71
B(t)	3.83	60	205.32	66.49	40.13	0.09	1.74	9.51	1.34	0.00	0.00	0.00	125.99	40.78	6.70	0.05	0.44	41.85	28.40	29.75	1.10	11.91
BC	5.11	80	136.88	0.52	125.98	0.00	1.98	16.33	0.83	0.00	0.00	0.00	148.20	97.37	2.56	0.06	0.49	47.65	24.05	28.30	1.10	11.91
Cca	7.63	110	205.32	0.00	174.48	0.00	1.35	5.46	0.03	0.00	0.00	0.00	181.32	99.98		0.03	4.43	50.85	32.15	17.00	1.10	11.91
Profil 395/17																						
Ah	4.30	10	92.40	6.93	54.63	0.08	3.58	10.67	3.75	0.00	0.00	0.07	83.83	82.17	4.12	0.23	3.31	39.20	42.15	18.65	0.98	1.37
AB	3.94	20	107.26	16.69	32.31	0.12	1.83	7.08	5.16	0.00	0.03	0.08	68.67	60.02	5.38	0.13	1.83	43.30	39.35	17.35	1.14	9.64
(Ae)Bcn	4.40	40	244.26	6.49	49.00	0.00	1.32	11.85	1.55	0.00	0.00	0.00	73.45	84.64	3.23	0.05	0.45	41.85	37.30	20.85	1.30	17.91
Bt,cn	4.98	80	510.51	0.72	140.83	0.00	2.65	33.82	0.66	0.00	0.00	0.00	181.24	97.82	2.56	0.05	0.34	37.80	29.05	33.15	1.36	7.82
Cca	7.52	105	277.37	0.00	206.49	0.00	2.46	13.68	0.03	0.00	0.00	0.00	222.66	99.99		0.04	3.98	37.90	37.35	24.75	1.35	8.41
CGca	7.39	130	277.37	0.00	169.83	0.00	1.39	12.13	1.86	0.00	0.00	0.00	185.22	99.00		0.05	3.66	43.70	34.80	21.50	1.35	8.41

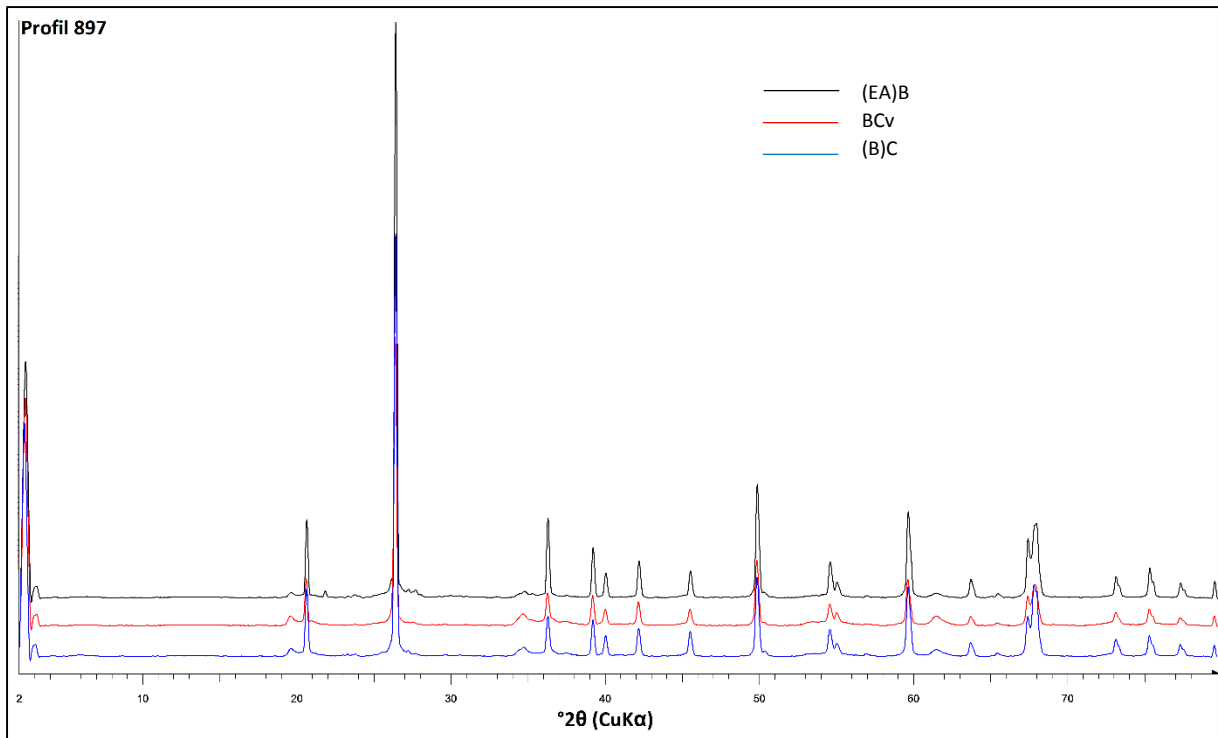


Abb. 44: Gesamtmineralogie-Diffraktogramm des Profils 897

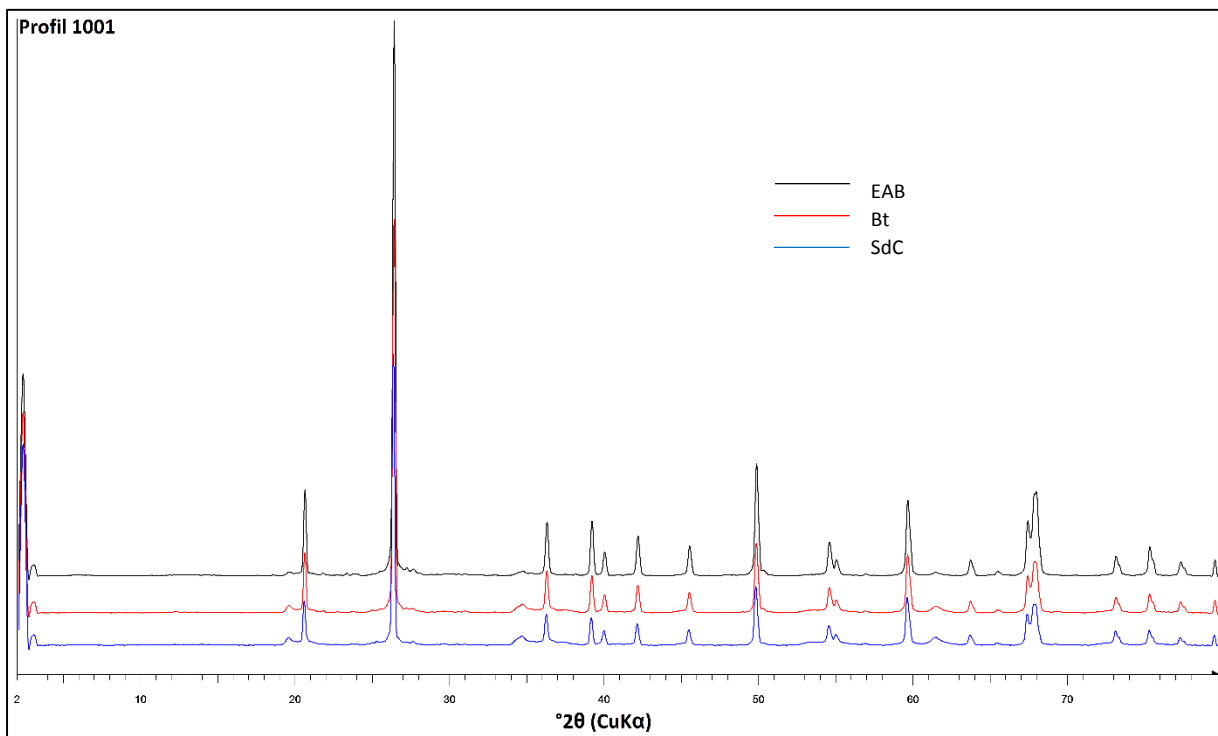


Abb. 45: Gesamtmineralogie-Diffraktogramm des Profils 1001

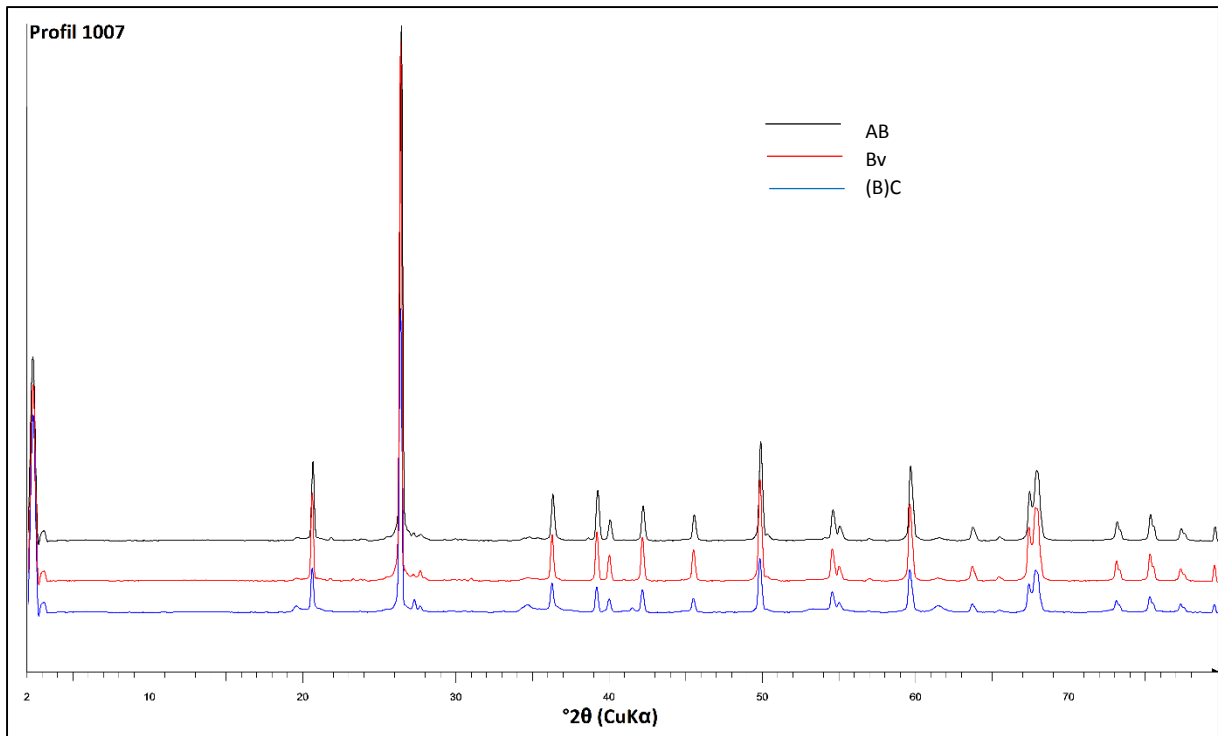


Abb. 46: Gesamtmineralogie-Diffraktogramm des Profils 1007

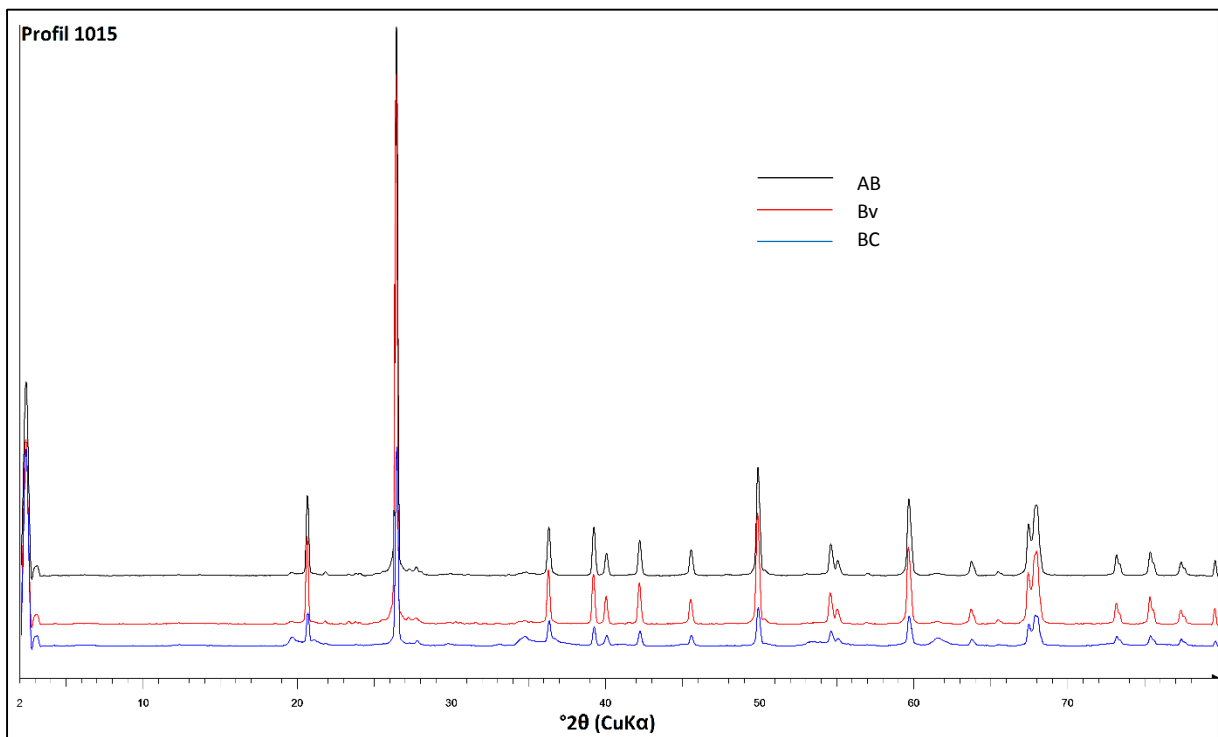


Abb. 47: Gesamtmineralogie-Diffraktogramm des Profils 1015

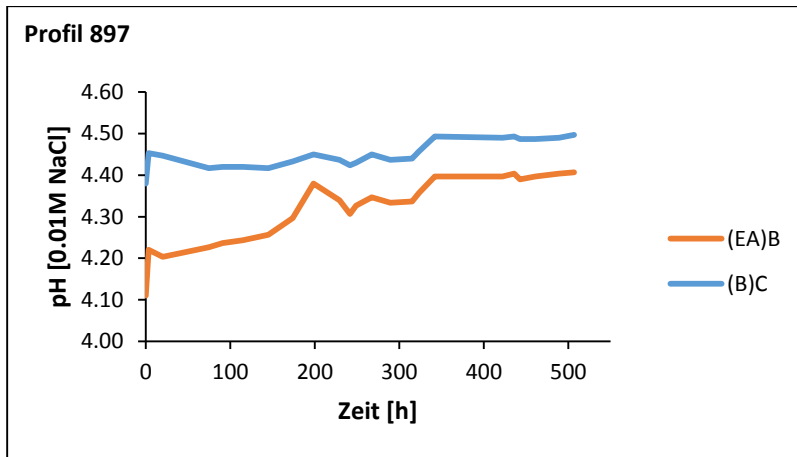


Abb. 48: Zeitlicher Verlauf der pH-Werte (Durchschnitt der drei Replikate) des Profils 897 ohne Säurezufuhr

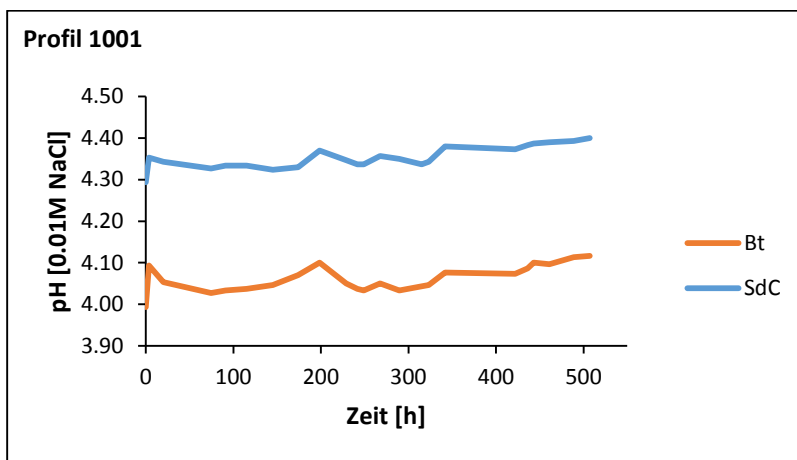


Abb. 49: Zeitlicher Verlauf der pH-Werte (Durchschnitt der drei Replikate) des Profils 1001 ohne Säurezufuhr

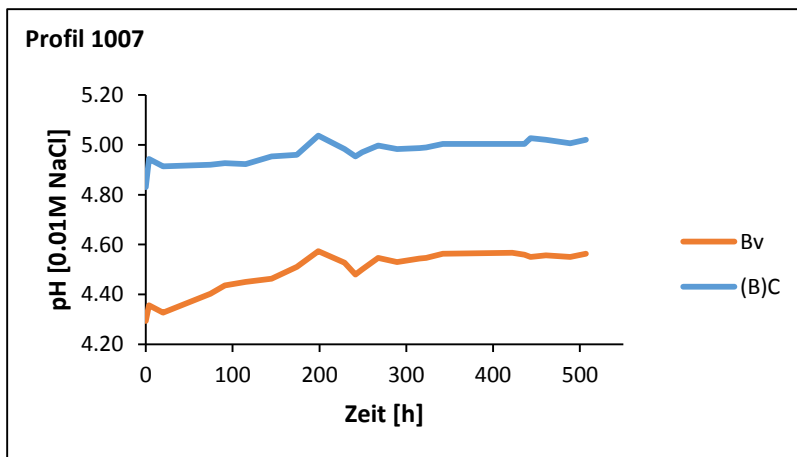


Abb. 50: Zeitlicher Verlauf der pH-Werte (Durchschnitt der drei Replikate) des Profils 1007 ohne Säurezufuhr

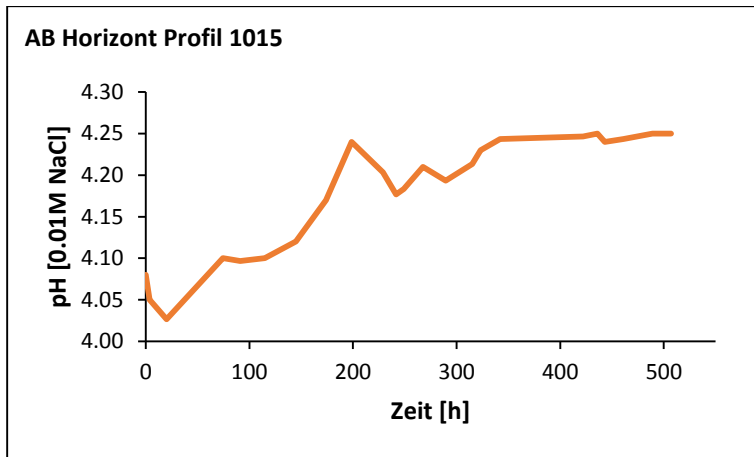


Abb. 51: Zeitlicher Verlauf der pH-Werte (Durchschnitt der drei Replikate) des AB Horizonts (Profil 1015) ohne Säurezufuhr

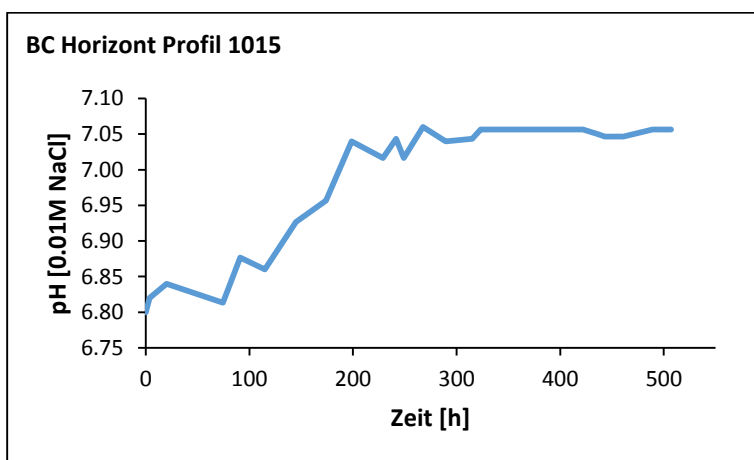


Abb. 52: Zeitlicher Verlauf der pH-Werte (Durchschnitt der drei Replikate) des BC Horizonts (Profil 1015) ohne Säurezufuhr

Anhang

Tabelle 26: pH-Werte in 0.01M NaCl vor Säurezufuhr, Durchschnitt der drei Replikate, Standardabweichung in Klammern

Profil/Horizont	897 (EA)B	897 (B)C	1001 Bt	1001 SdC	1007 Bv	1007 (B)C	1015 AB	1015 BC
pH-Wert [0.01M NaCl] ohne Säurezufuhr	4.11 [0.026]	4.38 [0.01]	3.99 [0.015]	4.29 [0.006]	4.29 [0.023]	4.83 [0.01]	4.08 [0.017]	6.80 [0.036]

Tabelle 27: pH-Werte in 0.01M NaCl nach Säurezufuhr, Durchschnitt der drei Replikate, Standardabweichung in Klammern

3 h					10 h				
Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg	Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg
897 (EA)B	3.93 [0.030]	3.80 [0.017]	3.28 [0.006]	2.48 [0.017]	897 (EA)B	3.74 [0.026]	3.62 [0.021]	3.14 [0.021]	2.30 [0.006]
897 (B)C	4.10 [0.010]	3.96 [0.012]	3.31 [0.015]	2.37 [0.010]	897 (B)C	4.18 [0.006]	4.10 [0.015]	3.36 [0.006]	2.45 [0.035]
1007 Bv	3.80 [0.012]	3.56 [0.010]	2.88 [0.025]	2.26 [0.012]	1007 Bv	3.89 [0.021]	3.66 [0.021]	3.02 [0.015]	2.39 [0.006]
1007 (B)C	4.62 [0.026]	4.52 [0.012]	3.95 [0.015]	3.02 [0.015]	1007 (B)C	4.54 [0.025]	4.42 [0.021]	3.92 [0.023]	2.91 [0.021]
1015 AB	3.54 [0.012]	3.32 [0.036]	2.83 [0.010]	2.25 [0.015]	1015 AB	3.62 [0.006]	3.42 [0.021]	2.90 [0.025]	2.33 [0.030]
1015 BC	6.45 [0.025]	6.24 [0.036]	5.18 [0.017]	3.84 [0.038]	1015 BC	6.47 [0.026]	6.26 [0.017]	5.44 [0.015]	3.75 [0.02]
1001 Bt	3.87 [0.006]	3.74 [0.021]	3.36 [0.031]	2.48 [0.035]	1001 Bt	3.79 [0.026]	3.69 [0.025]	3.31 [0.057]	2.42 [0.026]
1001 SdC	4.14 [0.031]	4.04 [0.020]	3.44 [0.025]	2.52 [0.020]	1001 SdC	4.11 [0.026]	4.02 [0.032]	3.50 [0.006]	2.50 [0.006]
15 h					18 h				
897 (EA)B	3.90 [0.010]	3.77 [0.025]	3.41 [0.012]	2.46 [0.017]	897 (EA)B	3.88 [0.012]	3.74 [0.042]	3.31 [0.047]	2.44 [0.010]
897 (B)C	4.22 [0.015]	4.12 [0.017]	3.42 [0.026]	2.52 [0.021]	897 (B)C	4.14 [0.010]	4.06 [0.017]	3.41 [0.031]	2.45 [0.035]
1007 Bv	4.01 [0.023]	3.80 [0.017]	3.17 [0.000]	2.44 [0.021]	1007 Bv	3.91 [0.012]	3.72 [0.020]	3.09 [0.010]	2.38 [0.015]
1007 (B)C	4.73 [0.025]	4.60 [0.044]	4.10 [0.026]	3.11 [0.015]	1007 (B)C	4.61 [0.026]	4.47 [0.035]	4.00 [0.031]	2.96 [0.038]
1015 AB	3.62 [0.020]	3.43 [0.012]	2.90 [0.010]	2.29 [0.010]	1015 AB	3.65 [0.023]	3.48 [0.021]	2.98 [0.012]	2.38 [0.026]
1015 BC	6.43 [0.029]	6.27 [0.026]	5.27 [0.032]	3.79 [0.021]	1015 BC	6.53 [0.026]	6.45 [0.029]	5.63 [0.052]	3.92 [0.032]
1001 Bt	3.85 [0.010]	3.73 [0.006]	3.44 [0.012]	2.52 [0.006]	1001 Bt	3.82 [0.015]	3.71 [0.015]	3.35 [0.020]	2.47 [0.017]
1001 SdC	4.19 [0.012]	4.06 [0.010]	3.58 [0.010]	2.59 [0.006]	1001 SdC	4.16 [0.006]	4.10 [0.020]	3.57 [0.015]	2.57 [0.015]
24 h					1 Monat				
897 (EA)B	3.80 [0.012]	3.66 [0.032]	3.30 [0.023]	2.39 [0.010]	897 (EA)B	4.09 [0.010]	4.00 [0.017]	3.72 [0.017]	3.15 [0.017]
897 (B)C	4.13 [0.026]	4.04 [0.026]	3.38 [0.015]	2.44 [0.015]	897 (B)C	4.27 [0.006]	4.19 [0.010]	3.68 [0.060]	2.72 [0.035]
1007 Bv	3.90 [0.021]	3.71 [0.015]	3.06 [0.020]	2.28 [0.006]	1007 Bv	4.23 [0.036]	4.08 [0.021]	3.58 [0.012]	2.76 [0.021]
1007 (B)C	4.54 [0.029]	4.47 [0.035]	3.92 [0.032]	2.85 [0.017]	1007 (B)C	4.81 [0.017]	4.78 [0.015]	4.36 [0.006]	3.47 [0.01]
1015 AB	3.57 [0.030]	3.43 [0.025]	2.94 [0.015]	2.33 [0.021]	1015 AB	3.83 [0.017]	3.70 [0.015]	3.24 [0.012]	2.60 [0.010]
1015 BC	6.49 [0.038]	6.35 [0.026]	5.44 [0.061]	3.88 [0.036]	1015 BC	6.98 [0.070]	6.87 [0.030]	6.28 [0.060]	4.39 [0.051]
1001 Bt	3.75 [0.031]	3.67 [0.010]	3.34 [0.021]	2.45 [0.025]	1001 Bt	3.89 [0.006]	3.80 [0.006]	3.54 [0.020]	2.90 [0.000]
1001 SdC	3.98 [0.020]	3.91 [0.023]	3.45 [0.017]	2.49 [0.023]	1001 SdC	4.18 [0.006]	4.12 [0.012]	3.76 [0.026]	2.94 [0.010]

Tabelle 28: Protonenverbrauch [cmol_c/kg], Durchschnitt der drei Replikate, Standardabweichung in Klammern

3 h					10 h				
Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg	Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg
897 (EA)B	0.561 [0.007]	0.919 [0.006]	2.557 [0.007]	6.765 [0.134]	897 (EA)B	0.495 [0.011]	0.839 [0.012]	2.358 [0.035]	5.027 [0.067]
897 (B)C	0.562 [0.002]	0.931 [0.003]	2.548 [0.017]	5.775 [0.098]	897 (B)C	0.576 [0.001]	0.963 [0.003]	2.602 [0.006]	6.486 [0.277]
1007 Bv	0.491 [0.004]	0.775 [0.006]	1.741 [0.075]	4.596 [0.146]	1007 Bv	0.521 [0.006]	0.830 [0.010]	2.103 [0.033]	5.945 [0.055]
1007 (B)C	0.591 [0.001]	0.985 [0.001]	2.903 [0.004]	9.052 [0.034]	1007 (B)C	0.586 [0.002]	0.977 [0.002]	2.894 [0.007]	8.774 [0.059]
1015 AB	0.392 [0.008]	0.603 [0.040]	1.604 [0.034]	4.500 [0.195]	1015 AB	0.441 [0.003]	0.697 [0.019]	1.813 [0.074]	5.398 [0.323]
1015 BC	0.600 [0.000]	1.000 [0.000]	2.994 [0.000]	9.854 [0.012]	1015 BC	0.600 [0.000]	1.000 [0.000]	2.997 [0.000]	9.822 [0.008]
1001 Bt	0.566 [0.002]	0.921 [0.009]	2.668 [0.031]	6.783 [0.270]	1001 Bt	0.539 [0.010]	0.899 [0.012]	2.613 [0.066]	6.295 [0.228]
1001 SdC	0.579 [0.005]	0.960 [0.004]	2.685 [0.021]	7.029 [0.139]	1001 SdC	0.573 [0.005]	0.956 [0.007]	2.737 [0.004]	6.913 [0.042]
15 h					18 h				
Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg	Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg
897 (EA)B	0.552 [0.003]	0.909 [0.010]	2.685 [0.010]	6.608 [0.137]	897 (EA)B	0.547 [0.004]	0.894 [0.018]	2.590 [0.054]	6.446 [0.084]
897 (B)C	0.581 [0.002]	0.966 [0.003]	2.661 [0.023]	6.996 [0.144]	897 (B)C	0.569 [0.002]	0.955 [0.003]	2.649 [0.027]	6.486 [0.290]
1007 Bv	0.552 [0.005]	0.892 [0.006]	2.375 [0.000]	6.389 [0.174]	1007 Bv	0.529 [0.003]	0.860 [0.009]	2.238 [0.019]	5.912 [0.145]
1007 (B)C	0.596 [0.001]	0.990 [0.003]	2.935 [0.005]	9.244 [0.027]	1007 (B)C	0.590 [0.002]	0.981 [0.003]	2.914 [0.007]	8.924 [0.097]
1015 AB	0.443 [0.011]	0.709 [0.010]	1.824 [0.029]	4.954 [0.118]	1015 AB	0.461 [0.012]	0.754 [0.016]	2.044 [0.028]	5.909 [0.258]
1015 BC	0.600 [0.000]	1.000 [0.000]	2.995 [0.000]	9.839 [0.008]	1015 BC	0.600 [0.000]	1.000 [0.000]	2.998 [0.000]	9.881 [0.009]
1001 Bt	0.560 [0.003]	0.914 [0.003]	2.741 [0.010]	7.105 [0.040]	1001 Bt	0.549 [0.005]	0.905 [0.007]	2.655 [0.021]	6.711 [0.137]
1001 SdC	0.586 [0.002]	0.964 [0.002]	2.788 [0.006]	7.461 [0.035]	1001 SdC	0.582 [0.001]	0.971 [0.004]	2.784 [0.009]	7.379 [0.093]
24 h					1 Monat				
Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg	Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg
897 (EA)B	0.518 [0.004]	0.857 [0.017]	2.580 [0.026]	6.003 [0.094]	897 (EA)B	0.596 [0.002]	0.978 [0.004]	2.887 [0.008]	9.369 [0.029]
897 (B)C	0.567 [0.004]	0.950 [0.006]	2.621 [0.015]	6.381 [0.129]	897 (B)C	0.588 [0.001]	0.977 [0.001]	2.833 [0.029]	8.117 [0.156]
1007 Bv	0.526 [0.006]	0.857 [0.007]	2.179 [0.040]	4.762 [0.071]	1007 Bv	0.592 [0.005]	0.967 [0.004]	2.786 [0.007]	8.325 [0.084]
1007 (B)C	0.586 [0.002]	0.981 [0.003]	2.893 [0.009]	8.601 [0.057]	1007 (B)C	0.599 [0.001]	0.998 [0.001]	2.971 [0.001]	9.676 [0.008]
1015 AB	0.414 [0.019]	0.708 [0.022]	1.926 [0.041]	5.438 [0.225]	1015 AB	0.535 [0.006]	0.882 [0.007]	2.512 [0.015]	7.571 [0.058]
1015 BC	0.600 [0.000]	1.000 [0.000]	2.997 [0.000]	9.868 [0.011]	1015 BC	0.600 [0.000]	1.000 [0.000]	3.000 [0.000]	9.959 [0.005]
1001 Bt	0.525 [0.013]	0.888 [0.005]	2.641 [0.022]	6.577 [0.203]	1001 Bt	0.572 [0.002]	0.942 [0.002]	2.813 [0.013]	8.843 [0.000]
1001 SdC	0.546 [0.005]	0.929 [0.006]	2.696 [0.014]	6.787 [0.176]	1001 SdC	0.585 [0.001]	0.974 [0.002]	2.877 [0.011]	8.903 [0.026]

Tabelle 29: Anteil verbrauchter an zugeführten Protonen [%], Durchschnitt der drei Replikate, Standardabweichung in Klammern

3 h					10 h				
Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg	Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg
897 (EA)B	93.484 [1.120]	91.905 [0.625]	85.227 [0.230]	67.645 [1.336]	897 (EA)B	82.571 [1.876]	83.939 [1.153]	78.606 [1.161]	50.268 [0.674]
897 (B)C	93.707 [0.249]	93.117 [0.238]	84.931 [0.475]	57.751 [0.802]	897 (B)C	96.020 [0.145]	96.283 [0.276]	86.726 [0.196]	64.861 [2.768]
1007 Bv	81.858 [0.702]	77.542 [0.634]	58.042 [2.514]	45.962 [1.461]	1007 Bv	86.830 [1.027]	83.026 [1.046]	70.094 [1.105]	59.455 [0.548]
1007 (B)C	98.462 [0.247]	98.482 [0.080]	96.780 [0.130]	90.520 [0.340]	1007 (B)C	97.616 [0.282]	97.703 [0.183]	96.451 [0.218]	87.741 [0.588]
1015 AB	65.414 [1.278]	60.343 [4.042]	53.460 [1.135]	45.005 [1.952]	1015 AB	73.572 [0.538]	69.681 [1.870]	60.438 [2.466]	53.984 [3.234]
1015 BC	99.968 [0.003]	99.958 [0.005]	99.785 [0.009]	98.541 [0.124]	1015 BC	99.970 [0.003]	99.961 [0.002]	99.885 [0.004]	98.222 [0.082]
1001 Bt	94.267 [0.302]	92.083 [0.875]	88.922 [1.028]	67.831 [2.705]	1001 Bt	89.861 [1.672]	89.871 [1.168]	87.089 [2.184]	62.950 [2.283]
1001 SdC	96.481 [0.853]	95.963 [0.420]	89.487 [0.711]	70.288 [1.391]	1001 SdC	95.529 [0.777]	95.595 [0.689]	91.236 [0.139]	69.126 [0.416]
15 h					18 h				
Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg	Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg
897 (EA)B	91.952 [0.483]	90.891 [0.972]	89.516 [0.345]	66.084 [1.367]	897 (EA)B	91.129 [0.584]	89.368 [1.797]	86.321 [1.811]	64.462 [0.836]
897 (B)C	96.824 [0.358]	96.579 [0.306]	88.701 [0.761]	69.962 [1.444]	897 (B)C	94.872 [0.278]	95.454 [0.343]	88.300 [0.910]	64.859 [2.898]
1007 Bv	92.054 [0.887]	89.232 [0.625]	79.160 [0.000]	63.894 [1.736]	1007 Bv	88.130 [0.545]	86.021 [0.878]	74.597 [0.624]	59.124 [1.447]
1007 (B)C	99.334 [0.182]	98.959 [0.259]	97.842 [0.164]	92.442 [0.270]	1007 (B)C	98.369 [0.253]	98.083 [0.277]	97.129 [0.234]	89.239 [0.972]
1015 AB	73.854 [1.842]	70.869 [0.988]	60.801 [0.966]	49.537 [1.181]	1015 AB	76.801 [1.940]	75.432 [1.592]	68.127 [0.928]	59.093 [2.579]
1015 BC	99.964 [0.004]	99.962 [0.003]	99.825 [0.014]	98.391 [0.078]	1015 BC	99.977 [0.003]	99.981 [0.002]	99.927 [0.009]	98.806 [0.087]
1001 Bt	93.378 [0.542]	91.389 [0.250]	91.372 [0.322]	71.045 [0.397]	1001 Bt	91.494 [0.899]	90.498 [0.695]	88.485 [0.686]	67.113 [1.367]
1001 SdC	97.636 [0.286]	96.378 [0.201]	92.927 [0.202]	74.605 [0.346]	1001 SdC	97.039 [0.152]	97.141 [0.366]	92.790 [0.312]	73.788 [0.935]
24 h					1 Monat				
Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg	Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg
897 (EA)B	86.313 [0.702]	85.676 [1.665]	85.994 [0.868]	60.031 [0.938]	897 (EA)B	99.388 [0.312]	97.757 [0.394]	96.233 [0.256]	93.693 [0.286]
897 (B)C	94.578 [0.742]	95.037 [0.564]	87.381 [0.495]	63.814 [1.294]	897 (B)C	98.065 [0.118]	97.711 [0.149]	94.434 [0.974]	81.173 [1.564]
1007 Bv	87.645 [1.009]	85.732 [0.677]	72.644 [1.338]	47.621 [0.706]	1007 Bv	98.645 [0.829]	96.701 [0.398]	92.859 [0.233]	83.251 [0.835]
1007 (B)C	97.614 [0.316]	98.057 [0.278]	96.447 [0.305]	86.015 [0.570]	1007 (B)C	99.882 [0.104]	99.806 [0.059]	99.049 [0.019]	96.759 [0.078]
1015 AB	68.932 [3.102]	70.836 [2.183]	64.190 [1.364]	54.380 [2.249]	1015 AB	89.198 [0.972]	88.203 [0.711]	83.733 [0.510]	75.708 [0.578]
1015 BC	99.973 [0.005]	99.971 [0.003]	99.884 [0.017]	98.680 [0.108]	1015 BC	100.009 [0.003]	100.002 [0.001]	99.988 [0.002]	99.589 [0.050]
1001 Bt	87.464 [2.094]	88.771 [0.492]	88.020 [0.729]	65.766 [2.030]	1001 Bt	95.287 [0.289]	94.183 [0.213]	93.765 [0.443]	88.426 [0.000]
1001 SdC	91.018 [0.804]	92.869 [0.640]	89.863 [0.466]	67.869 [1.761]	1001 SdC	97.554 [0.145]	97.443 [0.202]	95.897 [0.358]	89.025 [0.264]

Anhang

Tabelle 30: Protonenverbrauch bezogen auf die Feinerdemenge [mol/m²]

3 h					10 h				
Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg	Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg
897 (EA)B	0.763	1.251	3.480	9.206	897 (EA)B	0.674	1.142	3.209	6.841
897 (B)C	1.767	2.927	8.010	18.155	897 (B)C	1.811	3.027	8.179	20.390
1007 Bv	0.647	1.022	2.294	6.056	1007 Bv	0.686	1.094	2.771	7.834
1007 (B)C	0.318	0.531	1.565	4.880	1007 (B)C	0.316	0.527	1.560	4.730
1015 AB	0.134	0.206	0.547	1.536	1015 AB	0.151	0.238	0.619	1.842
1015 BC	0.588	0.980	2.935	9.662	1015 BC	0.588	0.980	2.938	9.631
1001 Bt	1.412	2.299	6.660	16.936	1001 Bt	1.346	2.244	6.523	15.717
1001 SdC	1.537	2.547	7.126	18.657	1001 SdC	1.521	2.537	7.265	18.349
15 h					18 h				
Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg	Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg
897 (EA)B	0.751	1.237	3.655	8.994	897 (EA)B	0.744	1.216	3.524	8.773
897 (B)C	1.826	3.036	8.365	21.993	897 (B)C	1.789	3.001	8.327	20.389
1007 Bv	0.728	1.176	3.129	8.419	1007 Bv	0.697	1.134	2.949	7.791
1007 (B)C	0.321	0.533	1.582	4.983	1007 (B)C	0.318	0.529	1.571	4.811
1015 AB	0.151	0.242	0.622	1.690	1015 AB	0.157	0.257	0.697	2.016
1015 BC	0.588	0.980	2.936	9.648	1015 BC	0.588	0.980	2.939	9.688
1001 Bt	1.399	2.282	6.844	17.738	1001 Bt	1.371	2.259	6.628	16.756
1001 SdC	1.555	2.558	7.400	19.803	1001 SdC	1.545	2.578	7.389	19.586
24 h					1 Monat				
Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg	Profil/Horizont	0.6 cmol _c /kg	1 cmol _c /kg	3 cmol _c /kg	10 cmol _c /kg
897 (EA)B	0.705	1.166	3.511	8.170	897 (EA)B	0.812	1.330	3.929	12.751
897 (B)C	1.784	2.988	8.241	20.061	897 (B)C	1.850	3.072	8.906	25.518
1007 Bv	0.693	1.130	2.872	6.275	1007 Bv	0.780	1.274	3.671	10.970
1007 (B)C	0.316	0.529	1.560	4.637	1007 (B)C	0.323	0.538	1.602	5.216
1015 AB	0.141	0.242	0.657	1.855	1015 AB	0.183	0.301	0.857	2.583
1015 BC	0.588	0.980	2.938	9.676	1015 BC	0.588	0.981	2.941	9.765
1001 Bt	1.310	2.216	6.593	16.420	1001 Bt	1.427	2.351	7.023	22.078
1001 SdC	1.393	2.356	7.009	17.457	1001 SdC	1.554	2.586	7.636	23.630

Tabelle 31: Kationen im Extrakt [mmol/kg] in 0.01M NaCl vor Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit, Durchschnitt der drei Replikate, Standardabweichung in Klammern

Profil / Horizont	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Si
897 (EA)B	0.44 [0.00]	0.27 [0.02]	0.00 [0.00]	0.21 [0.01]	0.12 [0.00]	1.51 [0.01]	0.02 [0.00]	0.83 [0.01]	0.41 [0.00]
897 (B)C	0.03 [0.00]	1.78 [0.03]	- [-]	0.62 [0.01]	1.85 [0.02]	0.08 [0.00]	- [-]	0.05 [0.00]	0.98 [0.01]
1007 Bv	0.32 [0.02]	1.16 [0.08]	0.02 [0.00]	0.20 [0.01]	0.28 [0.01]	0.77 [0.03]	0.02 [0.00]	0.30 [0.01]	0.25 [0.02]
1007 (B)C	0.01 [0.00]	7.06 [0.06]	- [-]	0.33 [0.01]	0.69 [0.01]	0.21 [0.01]	- [-]	0.23 [0.00]	1.20 [0.01]
1015 AB	0.76 [0.02]	0.96 [0.03]	0.29 [0.01]	0.24 [0.00]	0.44 [0.01]	0.03 [0.00]	0.02 [0.01]	0.25 [0.01]	0.16 [0.01]
1015 BC	0.11 [0.01]	11.16 [0.10]	0.09 [0.01]	0.08 [0.01]	0.75 [0.01]	0.01 [0.00]	0.03 [0.00]	0.08 [0.00]	1.07 [0.04]
1001 Bt	0.49 [0.01]	0.26 [0.01]	- [-]	0.55 [0.01]	0.14 [0.00]	0.31 [0.00]	- [-]	0.34 [0.01]	0.65 [0.00]
1001 SdC	0.06 [0.00]	1.57 [0.04]	- [-]	0.57 [0.01]	2.47 [0.07]	0.14 [0.01]	- [-]	0.07 [0.00]	1.36 [0.05]

Anhang

Tabelle 32: Kationen im Extrakt [mmol/kg] in 0.01M NaCl nach Säurezufuhr und 24 h Reaktionszeit, Durchschnitt der drei Replikate, Standardabweichung in Klammern

Profil/Horizont	Säure	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Si
897 (EA)B	10 cmol _c /kg	19.20 [0.19]	0.35 [0.10]	0.11 [0.00]	0.39 [0.02]	0.16 [0.01]	2.48 [0.06]	0.02 [0.00]	0.29 [0.01]	1.33 [0.03]
	3 cmol _c /kg	7.04 [0.29]	0.31 [0.02]	0.02 [0.00]	0.31 [0.01]	0.15 [0.00]	1.99 [0.06]	- [-]	0.41 [0.01]	0.76 [0.01]
	1 cmol _c /kg	2.18 [0.05]	0.27 [0.01]	0.01 [0.00]	0.28 [0.01]	0.14 [0.01]	1.72 [0.05]	- [-]	0.49 [0.01]	0.48 [0.01]
	0.6 cmol _c /kg	1.39 [0.03]	0.28 [0.00]	0.01 [0.00]	0.26 [0.02]	0.14 [0.00]	1.75 [0.00]	- [-]	0.59 [0.03]	0.47 [0.01]
897 (B)C	10 cmol _c /kg	5.73 [0.19]	8.55 [0.28]	0.04 [0.00]	1.24 [0.04]	7.87 [0.25]	0.40 [0.02]	- [-]	- [-]	2.08 [0.05]
	3 cmol _c /kg	0.48 [0.01]	5.64 [0.16]	- [-]	0.95 [0.02]	5.52 [0.09]	0.25 [0.01]	- [-]	- [-]	1.42 [0.03]
	1 cmol _c /kg	0.08 [0.00]	2.77 [0.07]	<0.15 [-]	0.70 [0.01]	2.85 [0.06]	0.12 [0.00]	- [-]	0.03 [0.00]	1.02 [0.04]
	0.6 cmol _c /kg	0.05 [0.00]	2.45 [0.04]	<0.15 [-]	0.70 [0.01]	2.51 [0.04]	0.11 [0.00]	- [-]	0.04 [0.01]	1.03 [0.02]
1007 Bv	10 cmol _c /kg	13.46 [0.26]	2.54 [0.10]	0.17 [0.01]	0.35 [0.01]	0.56 [0.02]	1.93 [0.07]	- [-]	0.16 [0.00]	0.66 [0.02]
	3 cmol _c /kg	4.99 [0.12]	2.42 [0.09]	0.05 [0.00]	0.32 [0.00]	0.53 [0.01]	1.68 [0.05]	- [-]	0.19 [0.01]	0.41 [0.00]
	1 cmol _c /kg	1.02 [0.01]	1.96 [0.10]	0.02 [0.00]	0.26 [0.00]	0.44 [0.02]	1.28 [0.05]	- [-]	0.22 [0.01]	0.29 [0.01]
	0.6 cmol _c /kg	0.62 [0.04]	1.73 [0.08]	0.02 [0.00]	0.24 [0.00]	0.40 [0.01]	1.09 [0.09]	- [-]	0.24 [0.01]	0.27 [0.02]
1007 (B)C	10 cmol _c /kg	0.60 [0.02]	34.25 [0.42]	0.00 [0.00]	0.97 [0.01]	3.23 [0.02]	1.39 [0.02]	0.04 [0.00]	0.05 [0.01]	2.43 [0.02]
	3 cmol _c /kg	0.02 [0.00]	14.63 [0.51]	- [-]	0.54 [0.02]	1.43 [0.06]	0.52 [0.01]	0.03 [0.00]	0.10 [0.01]	1.57 [0.08]
	1 cmol _c /kg	0.01 [0.00]	8.80 [0.05]	- [-]	0.36 [0.01]	0.84 [0.00]	0.26 [0.00]	0.03 [0.00]	0.16 [0.00]	1.22 [0.01]
	0.6 cmol _c /kg	0.01 [0.01]	7.69 [0.05]	- [-]	0.35 [0.02]	0.75 [0.04]	0.25 [0.02]	0.02 [0.00]	0.19 [0.02]	1.19 [0.05]
1015 AB	10 cmol _c /kg	13.98 [0.08]	2.05 [0.03]	1.35 [0.02]	0.36 [0.01]	0.72 [0.02]	0.06 [0.00]	0.04 [0.00]	0.19 [0.00]	0.27 [0.00]
	3 cmol _c /kg	5.19 [0.08]	1.92 [0.05]	0.86 [0.00]	0.37 [0.08]	0.69 [0.01]	0.05 [0.00]	0.03 [0.00]	0.20 [0.00]	0.18 [0.02]
	1 cmol _c /kg	1.65 [0.01]	1.57 [0.04]	0.54 [0.01]	0.29 [0.01]	0.64 [0.02]	0.05 [0.01]	0.02 [0.00]	0.21 [0.00]	0.15 [0.00]
	0.6 cmol _c /kg	1.18 [0.01]	1.41 [0.02]	0.45 [0.00]	0.27 [0.01]	0.60 [0.01]	0.04 [0.00]	- [-]	0.22 [0.00]	0.14 [0.00]
1015 BC	10 cmol _c /kg	0.04 [0.00]	42.73 [0.20]	- [-]	0.34 [0.01]	2.71 [0.03]	0.32 [0.01]	0.03 [0.00]	- [-]	4.71 [0.08]
	3 cmol _c /kg	- [-]	19.57 [0.12]	0.01 [0.00]	0.14 [0.00]	1.34 [0.01]	0.04 [0.00]	0.02 [0.00]	0.05 [0.00]	2.16 [0.03]
	1 cmol _c /kg	0.07 [0.01]	13.15 [0.17]	0.05 [0.01]	0.08 [0.01]	0.90 [0.01]	0.01 [0.00]	0.03 [0.00]	0.07 [0.00]	1.27 [0.01]
	0.6 cmol _c /kg	0.13 [0.05]	12.43 [0.09]	0.09 [0.03]	0.06 [0.01]	0.85 [0.01]	0.01 [0.00]	0.03 [0.00]	0.08 [0.00]	1.20 [0.08]
1001 Bt	10 cmol _c /kg	19.35 [0.59]	0.44 [0.01]	0.06 [0.00]	0.83 [0.02]	0.24 [0.01]	0.55 [0.01]	- [-]	0.11 [0.00]	1.45 [0.05]
	3 cmol _c /kg	7.23 [0.07]	0.43 [0.01]	0.00 [0.0]	0.73 [0.02]	0.23 [0.01]	0.50 [0.02]	- [-]	0.19 [0.01]	0.85 [0.02]
	1 cmol _c /kg	2.16 [0.05]	0.35 [0.02]	- [-]	0.61 [0.02]	0.19 [0.01]	0.40 [0.02]	- [-]	0.23 [0.01]	0.61 [0.02]
	0.6 cmol _c /kg	1.41 [0.01]	0.32 [0.00]	- [-]	0.59 [0.02]	0.18 [0.00]	0.36 [0.01]	- [-]	0.25 [0.00]	0.58 [0.01]
1001 SdC	10 cmol _c /kg	7.63 [0.09]	7.03 [0.06]	0.03 [0.00]	1.20 [0.03]	9.59 [0.07]	0.70 [0.03]	- [-]	- [-]	2.41 [0.02]

Anhang

3 cmol _c /kg	0.68 [0.02]	4.54 [0.08]	- [-]	0.89 [0.01]	6.33 [0.14]	0.41 [0.01]	- [-]	- [-]	1.67 [0.03]
1 cmol _c /kg	0.13 [0.00]	2.45 [0.01]	- [-]	0.67 [0.01]	3.53 [0.02]	0.22 [0.01]	- [-]	0.05 [0.00]	1.34 [0.02]
0.6 cmol _c /kg	0.10 [0.00]	2.07 [0.02]	- [-]	0.65 [0.01]	3.03 [0.03]	0.19 [0.00]	- [-]	0.06 [0.00]	1.30 [0.02]

Tabelle 33: Kationen im Extrakt [mmol/kg] in 0.01M NaCl nach Säurezufuhr und 1 Monat Reaktionszeit, Durchschnitt der drei Replikate, Standardabweichung in Klammern

Profil/Horizont	Säure	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Si
1015 AB	10 cmol _c /kg	19.02 [0.02]	2.39 [0.03]	5.14 [0.09]	0.36 [0.01]	1.11 [0.00]	0.09 [0.01]	0.02 [0.00]	0.25 [0.00]	1.75 [0.01]
	3 cmol _c /kg	4.98 [0.08]	2.16 [0.04]	2.42 [0.23]	0.31 [0.01]	0.84 [0.03]	0.08 [0.02]	- [-]	0.24 [0.00]	0.73 [0.01]
	1 cmol _c /kg	1.25 [0.12]	1.66 [0.09]	1.04 [0.48]	0.26 [0.02]	0.67 [0.03]	0.07 [0.01]	- [-]	0.26 [0.01]	0.60 [0.01]
	0.6 cmol _c /kg	0.80 [0.07]	1.62 [0.10]	0.32 [0.17]	0.26 [0.01]	0.67 [0.03]	0.06 [0.01]	- [-]	0.28 [0.02]	0.61 [0.01]
1015 BC	10 cmol _c /kg	0.02 [0.01]	41.96 [0.19]	- [-]	0.27 [0.01]	3.01 [0.04]	1.02 [0.03]	- [-]	- [-]	6.54 [0.06]
	3 cmol _c /kg	0.01 [0.00]	20.42 [0.50]	0.01 [0.00]	0.09 [0.01]	1.46 [0.04]	0.07 [0.01]	- [-]	0.09 [0.00]	1.65 [0.14]
	1 cmol _c /kg	0.04 [0.00]	14.86 [0.19]	0.05 [0.00]	0.06 [0.01]	1.02 [0.02]	0.03 [0.00]	- [-]	0.11 [0.01]	1.12 [0.05]
	0.6 cmol _c /kg	0.04 [0.01]	15.16 [0.22]	0.05 [0.01]	0.06 [0.00]	1.01 [0.01]	0.02 [0.00]	0.02 [0.01]	0.11 [0.01]	1.04 [0.06]
1001 Bt	10 cmol _c /kg	25.11 [0.10]	0.52 [0.01]	0.03 [0.00]	0.85 [0.01]	0.37 [0.00]	1.01 [0.03]	- [-]	0.26 [0.01]	4.80 [0.02]
	3 cmol _c /kg	7.43 [0.02]	0.46 [0.01]	- [-]	0.75 [0.01]	0.26 [0.00]	0.70 [0.01]	- [-]	0.23 [0.00]	1.61 [0.01]
	1 cmol _c /kg	2.28 [0.02]	0.39 [0.02]	- [-]	0.64 [0.00]	0.22 [0.00]	0.54 [0.02]	- [-]	0.25 [0.00]	1.21 [0.01]
	0.6 cmol _c /kg	1.44 [0.02]	0.35 [0.00]	- [-]	0.61 [0.02]	0.20 [0.01]	0.51 [0.02]	- [-]	0.29 [0.00]	1.13 [0.02]
1001 SdC	10 cmol _c /kg	11.55 [0.11]	8.20 [0.32]	0.02 [0.00]	1.28 [0.01]	11.58 [0.25]	1.29 [0.02]	- [-]	- [-]	6.73 [0.07]
	3 cmol _c /kg	0.77 [0.01]	4.93 [0.07]	- [-]	0.91 [0.02]	6.95 [0.09]	0.61 [0.03]	- [-]	0.03 [0.00]	3.03 [0.02]
	1 cmol _c /kg	0.15 [0.00]	2.55 [0.02]	- [-]	0.65 [0.02]	3.74 [0.03]	0.29 [0.00]	- [-]	0.05 [0.00]	2.26 [0.02]
	0.6 cmol _c /kg	0.15 [0.00]	2.55 [0.02]	- [-]	0.62 [0.01]	3.71 [0.04]	0.29 [0.00]	- [-]	0.05 [0.00]	2.28 [0.02]

Persönliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und die den verwendeten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ottenbach, 15. September 2015

Maëlle Mühlethaler