

Säurebilanzmodellansatz Baden-Württemberg

Stand 2003*



Der vorliegende Beitrag beschreibt den ersten, einer Reihe geplanter Modellansätze für die Erstellung von Säurebilanzen in Baden-Württemberg. Der Beitrag dient der Abstimmung mit anderen Modellansätzen, als Informationsgrundlage für Mess- und Erhebungsprogramme sowie als methodische Grundlage für die Gesamteinschätzung der Säurebilanz für Baden-Württemberg.

Der Säurehaushalt der Umwelt und die Wechselwirkungen zwischen Atmo-, Bio-, Hydro- und Pedosphäre können derzeit nur in Bruchstücken modellhaft beschrieben werden. Säurebilanzen sind daher als Schätzungen zu verstehen.

Die säurebetreffenden Umweltprognosen, die Anfang der 80er Jahre erstellt wurden, haben sich im Rahmen der Waldschadensdiskussion bis heute stark relativiert. Beispielsweise werden heute die Stoffinteraktionen, der Einfluss der Waldnutzungsart und die Bedeutung der Umsetzungsprozesse im tieferen Untergrund anders eingeschätzt (SRU 2000, Tz 234 ff).

Während die SO_2 - und NO_x -Emissionen in den vergangenen 3 Dekaden um ca. 70% reduziert wurden, blieben die NH_3 -Emissionen, die ebenfalls an der Versauerung von Böden und Gewässern beteiligt sind, auf nahezu konstantem Niveau. 94% der NH_3 -Emissionen werden von der Landwirtschaft verursacht.

Die verkehrsbedingten NO_2 -Emissionen werden von 2000 bis 2010 nochmals um 50% sinken.

Anfang der 80er Jahre wurden im Niederschlag in Deutschland noch mittlere pH-

Inhalt

Einleitung	3
Exkurs	4
Säure-/Basequellen	6
1 Gasförmige Emissionen	6
2 Kohlensäure	7
3 Abbau organischer Substanz	8
4 Vegetation	9
5 Biologische N-Fixierung	10
6 Oxidation von NH_4^+ aus Düngern	10
7 Bodenverbesserungsmittel	10
Säure-/Basesenken (Pufferreaktionen)	11
1 Carbonate	11
2 Ionenaustauscher	11
3 Silikate	12
Erster Modellansatz: Säurebilanz	
Intensiv-Messstellen	17
1 Output Atmosphäre	17
2 Säurebilanz Biosphäre	17
3 Säurebilanz Pedosphäre	18
4 Input Hydrosphäre > 1 m	20
Kritik und Vergleich des Modellansatzes	21
Literatur	21

* Die Autoren danken Prof. Dr. W. R. Fischer (Universität Hannover, D) und Prof. Dr. Wim De Vries (Universität Wageningen, NL) für wertvolle Diskussionsbeiträge. Eine Fortschreibung des Modellansatzes ist geplant (siehe Impressum).

Werte von ca. pH 4,3 gemessen, bis 1999 stieg der pH auf 4,7 an (Grundlage: Tages- und Wochenwerte des UBA-Messnetzes; Ihle et al. 2001). Im Jahr 2002 wurden in Baden-Württemberg auf der Grundlage von 14-Tagesproben mittlere pH-Werte von 5,0 bis 5,6 ermittelt. Messtechnik- und standortbedingt ergeben sich gewisse Unschärfen. Dennoch kann gefolgert werden, dass der pH-Wert im Niederschlag zunehmend in die Nähe des CO₂-bedingten pH-Wertes rückt (pH 5,53). Für sich allein genommen sagt der pH-Wert im Niederschlag nur wenig aus über die versauernde Wirkung der Niederschläge. Die Modellansätze müssen daher den atmosphärischen Chemismus sehr viel differenzierter berücksichtigen. Auch die Prozesse in der Pedo-/Hydrosphäre müssen differenzierter betrachtet werden.

Auch heute noch wird der Säurehaushalt der Umwelt zu gewissen Anteilen anthropogen beeinflusst. Neben der anthropogenen Emission nimmt auch die waldbauliche Nutzung (Anteil der Nadelhölzer) und das Klima (z.B. Sturmereignisse) eine wichtige Rolle ein.

Mit abnehmenden anthropogenen Einträgen anorganischer Spurenstoffe in die Umwelt rückt die Elementfreisetzung durch natürliche Verwitterung aus dem Ausgangsgestein zunehmend in den Vordergrund. Dies steuert maßgeblich die Stoffumsätze in der Bio-, Hydro- und Pedosphäre.

Vor dem Hintergrund der natürlichen Versauerung der Pedo-/Hydrosphäre in europäischen Breiten und dem Einfluss der Waldnutzung ist es jedoch offen, ab wann die anthropogenen Emissionen insgesamt als Bagatellfrachten anzusehen sind. Es stellt sich konkret die Frage, welche Ziele von Emissionsminderungsmaßnahmen für potentielle Säuren (z.B. in der Tierhaltung) aus Sicht einer landesweiten Säurebilanz heute gerechtfertigt sind.

In der EU belaufen sich die Kosten der Maßnahmen, die ausschließlich der Versauerungsminderungsstrategie anzurechnen sind, auf jährlich 2,9 Mrd €. (SRU 2000, Tz. 732; Stand 2000 bis 2010). Der Umweltrat Deutschlands geht davon aus, dass der wirtschaftliche Nutzen der Versauerungsminderungsstrategie derzeit über den Kosten liegt (Stand 2000).

Einleitung

Die Pedo- und Lithosphäre (im folgenden verkürzt Pedosphäre) ist der maßgebliche Regulator des Säure-/Basehaushalts zwischen Atmosphäre, Biosphäre und Hydrosphäre. Das Niederschlagswasser durchläuft dort vielfältige Filter- und Pufferreaktionen und steuert so maßgeblich den Säurehaushalt von Oberflächengewässern und Grundwasser. Auch bei den atmosphärischen Stoffumsetzungen scheinen pedogene Stäube, die durch Winderosion (z.B. bei Ackerbau) in die Luft gelangen, eine maßgebliche Rolle einzunehmen.

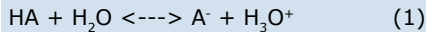
Ein Großteil des Landes Baden-Württemberg verfügt über praktisch unendlich große Pufferkapazitäten (z.B. Jura-Kalksteine der Schäbischen Alb), wo die anthropogene Versauerung mit Blick auf eine Umweltbilanz völlig unbedeutend ist. Anders ist die Situation in den pufferarmen Gesteinslandschaften des Oden- und Schwarzwaldes oder anderer Sand- und Sandsteinlandschaften (z.B. Dünensande, Keupersandstein), aber auch nur dann, wenn die Fließwege im Untergrund bis zur Quelle pufferarm sind. Diesen säureempfindlichen Landschaften gilt das eigentliche Augenmerk einer Säurebilanz für Baden-Württemberg.

Die Erstellung einer medienübergreifenden Säurebilanz hat unter anderem das Ziel, die Veränderung der Acidität (vereinfacht pH) in der Pedo-/Hydrosphäre von der Streuauflage bis tief in das Grundwasser hinein zu quantifizieren und zu prognostizieren. Das Hauptaugenmerk ist auf die „Versauerungsfront“ gerichtet, ob in 0,5 m, 2 m oder über 20 m Tiefe.

Exkurs

Der pH-Wert ist zu verstehen als Antwort eines komplexen offenen Puffersystems auf eine Säureeinwirkung. Gleichzeitig ist der pH-Wert die zentrale Größe bei der Steuerung einer Vielzahl von Reaktionen, die z. B. den Nährstoffstatus oder die Mobilität vorhandener Schadstoffvorräte bestimmen.

Säure-Base-Reaktionen (Protonenabgabe/Protonenaufnahme) lassen sich wie jede andere chemische Reaktion auch als Gleichgewichtsreaktion auffassen und mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes quantifizieren. Die schematische Gleichgewichtsreaktion für Säure-Base-Reaktionen in wässrigen Systemen lautet:



Die Gleichgewichtskonstante zu dieser Reaktion ist definiert als:

$$K_s = \frac{cA^- \times cH_3O^+}{cHA} \quad (2)$$

K_s = Säurekonstante oder Dissoziationskonstante (mol/l)

c = Konzentration (mol/l)

(die näherungsweise Konstanz der Konzentration des Wassers mit 55,3 mol/l ist konventionsgemäß in den Säurekonstanten mit enthalten)

Für mehrprotonige Säuren wie z. B. die Kohlensäure existiert für jede Dissoziationsstufe eine zugehörige Konstante (K_{s1}, K_{s2}).

(Diese Gesetzmäßigkeit gilt jedoch nur für einfache Laborsysteme in grosser Verdünnung, wie sie in natürlichen Systemen selten vorkommen. Bei zunehmender Ionenstärke kommt es zunehmend zu Abweichungen, die durch Multiplikation der Konzentrationen mit sogenannten Aktivitätskoeffizienten in Gleichung 2 formell korrigierbar sind. Da es von vorne herein klar ist, dass Säurebilanzen für komplexe Gebilde wie z. B. dem Boden ohnehin nur Näherungen sein können, wird im folgenden diese Komplikation übergangen und weiterhin mit den (intuitiveren und messbaren) Konzentrationen argumentiert).

Da die Säurekonstanten in der Regel sehr kleine Zahlenwerte aufweisen, verwendet man aus praktischen Gründen analog zu den pH-Werten auch den negativen Logarithmus der Säurekonstanten.

$$pK_s = -\log(K_s) \quad (3)$$

Die nebenstehende Tabelle zeigt die pK_s -Werte der in Zusammenhang mit der Bodenversauerung wichtigen Säuren. Je kleiner dieser Wert, desto stärker die Säure, d. h. desto stärker ihr Bestreben, ein Proton abzugeben.

Allerdings ist das Bestreben, ein Proton abzugeben nur die eine Seite, denn es muss andererseits ja auch (von einer Base) aufgenommen werden können. In Gleichung (1) ist die Base das Wasser. Das bei dieser Reaktion entstehende Hydroxonium-Ion (=konjugierte Säure) hat nun seinerseits das Bestreben, Protonen abzugeben, so dass sich das Gleichgewicht gemäß Gleichung (2) einstellt. Die Lage des Gleichgewichtes hängt dabei von den Konzentrationen der Reaktionspartner ab (sowie zusätzlich von Temperatur und Druck). So läßt sich beispielsweise das Gleichgewicht der Gleichung (1) nach links verschieben, indem die

pK_s -Werte von für die Bodenversauerung wichtigen Säuren bei 25 °C

	pK_{s1}	pK_{s2}	Quelle
HCl	-7		5
H ₂ SO ₄	-3	1,92	6/1
H ₂ SO ₃	1,78	6,99	5
H ₃ O ⁺	-1,74		6
HNO ₃	-1,34		5
HNO ₂	3,15		5
H ₃ PO ₄	2,16	7,20	2
Citronensäure (C ₆ H ₈ O ₇)	3,14	4,77	5
Essigsäure CH ₃ COOH	4,75		1
H ₂ CO ₃ * (CO ₂ + H ₂ CO ₃)	6,35	10,33	2
H ₂ S	6,92		6
(Al(OH) ₂) ₆ ³⁺	4,85	9,3	6/7
(Fe(OH) ₂) ₆ ³⁺	2,22	5,7	6/7
-COOH-Gruppen an Huminstoffen	3 - 8		3
H ₄ SiO ₄	9,51		2
Amine			
NH ₄ ⁺	9,25		1
CH ₃ NH ₃ ⁺	10,62		4
Aminosäuren			
Glycin (als -hydrochlorid-Salz) +H ₃ NCH ₂ COOH --> +H ₃ NCH ₂ COO ⁻ Glycin +H ₃ NCH ₂ COO ⁻ --> H ₂ NCH ₂ COO ⁻	2,35	9,78	4

*effektive pK_s -Werte (nur ca. 0,2 % des gelösten CO₂ liegen als H₂CO₃ vor)

Quellen

- 1 Atkins (1987)
- 2 Holleman-Wiberg (1976)
- 3 Scheffer/Schachtschabel (1992)
- 4 Streitwieser/Heathcock (1986)
- 5 D'ans Lax (1967)
- 6 Bliefert C. (1988)
- 7 Martell, Smith (1976)

Konzentration von H_3O^+ erhöht wird (durch Zugabe einer anderen Säure). Die Umkehrreaktion wird gestärkt und der Dissoziationsgrad der Säure (Verhältnis dissoziierte zu undissoziierter Säure bzw. $c\text{A}^-/c\text{HA}$) sinkt .

Auf praktische Art läßt sich dieser Zusammenhang verdeutlichen, indem man Gleichung (2) in (negativ-) logarithmierter Form darstellt:

$$\text{pK}_s = \text{pH} - \log (c\text{A}^-/c\text{HA})$$

bzw. nach Umstellen (Henderson-Hasselbalch-Gleichung):

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log (c\text{A}^-/c\text{HA}) \quad (4)$$

oder

$$c\text{A}^-/c\text{HA} = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_s)} \quad (5)$$

Ist der pH einer wässrigen Lösung gleich dem pK_s -Wert einer betreffenden Säure, ist das Verhältnis dissoziierter zu undissoziierter Säure gleich $10^0 = 1$. Liegt der pH-Wert um 1 niedriger, so beträgt dieses Verhältnis $10^{-1} = 0,1$. Ist die Lösung um 2 Einheiten saurer nur noch 1:100 (Dissoziationsgrad = 1%).

Es lassen sich auf diesem Wege relativ leicht die Verhältnisse der in Lösungen vorliegenden Komponenten berechnen. Um von den Verhältnissen zu echten Quantitäten zu kommen, muss zusätzlich mindestens von einer Komponente (A^- oder HA) die aktuell im System herrschende Konzentration bekannt sein. Nur so kann die tatsächlich abgegebene Menge an Protonen und damit der Beitrag zur Versauerung in einem bestimmten Puffersystem berechnet werden.

Dies ist vergleichsweise einfach zu bewerkstelligen bei den starken Säuren, die selbst bei dem geringsten bei natürlichen Böden zu erwartenden pH-Wert von 3 noch zu mehr als 99% dissoziiert sind. Eingesetzt in Gleichung (5) sind das Säuren, die folgender Bedingung genügen:

$$\text{pH} - \text{pK}_s < 2$$

$$\text{bzw. } \text{pK}_s < \text{pH} - 2 \text{ und damit } \text{pK}_s < 1$$

Dieser strengen Bedingung genügen nur die sehr starken Säuren HCl , H_2SO_4 (1. Dissoziationsstufe), H_3O^+ und HNO_3 . Hier ist der Säurebeitrag einfach durch die Ausgangskonzentration der Säure gegeben.

Bei den schwachen Säuren ist dies weniger einfach aufgrund ihrer nur teilweisen Dissoziation. So ist oft nur die Gesamtkonzentration einer Säure bekannt:

$$c\text{HA}_{\text{tot}} = c\text{HA} + c\text{A}^- \quad (6)$$

Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Ladungsbilanz und dem Ionenprodukt des Wassers ergeben sich Gleichungen, die nur noch iterativ zu lösen sind. Es wird deshalb bei schwachen Säuren zur Klärung ganz bestimmter Fragestellungen auf vereinfachende Näherungslösungen zurückgegriffen, deren Annahmen sich gerade auf die geringe Dissoziation der schwachen Säuren gründen:

$$1. \quad c\text{HA}_{\text{tot}} = c\text{HA}$$

$$2. \quad c\text{A}^- = c\text{H}_3\text{O}^+$$

Einsetzen in Gleichung (2) ergibt:

$$\text{K}_s = (c\text{H}_3\text{O}^+)^2 / c\text{HA}_{\text{tot}}$$

bzw. in (negativ-) logarithmierter Form:

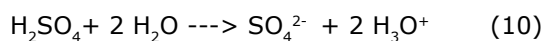
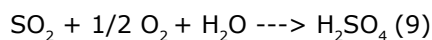
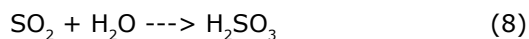
$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_s - \log(c\text{HA}_{\text{tot}})) \quad (7)$$

Mit dieser Formel lässt sich in guter Näherung berechnen, welcher pH-Wert sich bei Zugabe einer bestimmten Menge einer schwachen Säure in reinem Wasser einstellt. (Beispiel siehe Kohlensäure, Tabelle der erwarteten pH-Werte).

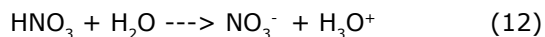
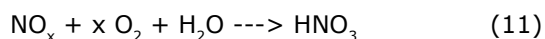
Säure-/Basequellen

1 Gasförmige Emissionen

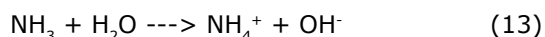
Das säurebildende Gas SO_2 wird hauptsächlich durch Verbrennungsprozesse aber auch durch Vulkane emittiert. Die anthropogenen Emissionen konnten durch Luftreinhaltungsmassnahmen im vergangenen Jahrzehnt stark reduziert werden. SO_2 reagiert mit Wasser größtenteils schon in der Atmosphäre zu schwefeliger Säure, die photokatalytisch zu Schwefelsäure weiteroxidiert werden kann.



Stickstoffoxide (Sauerstoffverbindungen des Stickstoff mit Oxidationsstufen +2, +3, +4, +5, allgemein als NO_x zusammengefasst) entstammen im wesentlichen anthropogenen Verbrennungsprozessen, werden aber auch durch Blitze in der Atmosphäre gebildet und biogen als Lachgas (N_2O) emittiert. Atmosphärisch unterliegen sie weitgehend der photokatalytischen Oxidation zur stabilen Oxidationsstufe +5 des Stickstoffs bzw. in der Verbindung mit Wasser zu Salpetersäure, einer starken Säure, die über die Niederschläge als Nitrat und Hydroxoniumion aus der Atmosphäre ausgetragen wird.

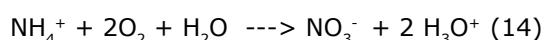


Als reduzierte Stickstoffverbindung (Oxidationsstufe -3, allgemein NH_x) ist in der gasförmigen Emission Ammoniak von Bedeutung. Es entsteht beim mikrobiellen Abbau von Harnstoff oder ähnlicher Ausscheidungsprodukte sowie von Proteinen, aber auch durch Zersetzung ammoniumhaltiger Dünger. Bei den Ammoniak-Emissionen ist keine Reduktion festzustellen, sie blieben in der vergangenen Dekade annähernd konstant. Mengenmäßig dominierend sind nach wie vor die Emissionen aus der Tierhaltung.



Ammoniak ist eine Base, die im Kontakt mit Wasser (in der Atmosphäre oder z. B. an feuchten Blättern) basisch bzw. gegenüber vorhandenen Säuren puffernd wirkt. Es wird in der Regel als Ammonium aus der Atmosphäre ausgetragen. (Bei $\text{pH} = 6$ beträgt das Verhältnis $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+ = 10^{-3,25}$ (Gleichung 4), d. h. in wässriger Lösung mit $\text{pH} < 6$ liegt praktisch nur noch NH_4^+ vor.

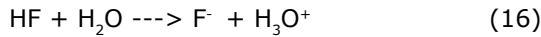
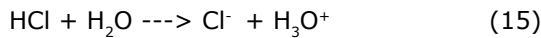
In Bezug auf die Atmosphäre wirkt Ammoniak also basisch. Erst bei der Oxidation des Ammoniums, der Nitrifikation entsteht Säure. Diese Oxidation verläuft mikrobiell durch spezielle Nitrifikanten vornehmlich in den oberen Bodenhorizonten ab.



Netto liefert die Oxidation von Ammoniak also 1 Proton, die Oxidation von Ammonium 2 Protonen (siehe auch Punkt 4).

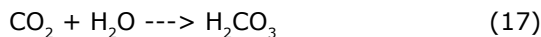
Weitere versauernd wirkende Gase sind HCl und HF , die aber mengenmäßig bei der Emission nur von untergeordneter Bedeutung sind. Sie entstehen bei der

Verbrennung chlor- bzw. fluoridhaltiger Stoffe wie z. B. PVC.



2 Kohlensäure

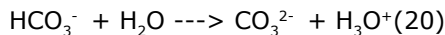
Kohlensäure zählt zu den schwachen Säuren. Sie entsteht zum einen atmosphärisch und wird über die Niederschläge in Böden eingetragen, sie wird aber in noch viel stärkerem Maße in Böden produziert durch Atmungsprozesse (Wurzelatmung der Pflanzen, mikrobieller Abbau organischer Substanz, Bodenfauna)



Diese Reaktion verläuft träge. Unter Gleichgewichtsbedingungen liegt pro ca. 500 CO₂-Molekülen nur 1 Molekül H₂CO₃ vor bzw. nur ca. 0,2% (Holleman-Wiberg 1976). In wässriger Lösung fällt die Unterscheidung zwischen gelöstem CO₂ und dem eigentlichen Kohlensäuremolekül schwer, weshalb in der Regel die scheinbare Dissoziationskonstante verwendet wird, bei der als undissoziierter Säureanteil (HA) die Summe aus c(CO₂) und c(H₂CO₃) eingesetzt wird.

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = c(\text{CO}_2) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) \quad (18)$$

Kohlensäure ist 2-protonig:



Der Beitrag der Kohlensäure zur Versauerung ist vom Partialdruck des CO₂ (Henry'sches Gesetz) sowie vom herrschenden pH abhängig gemäß Gleichung (2).

$$x = p/E \quad (21)$$

x = Molenbruch des Gases am Lösemittel (-)

p = Partialdruck des Gases (hPa)

E = Henry-Molabsorptionskoeffizient in hPa

Die starke Temperaturabhängigkeit der CO₂-Löslichkeit zeigt nebenstehende Tabelle anhand der Konstanten E (Vauck, Müller 1989). Eine weitere Tabelle zeigt die CO₂-Löslichkeit in Abhängigkeit vom Partialdruck bei 10 °C (Jahresmitteltemperatur) sowie die pH-Werte, die sich unter Gleichgewichtsbedingungen jeweils in reinem Wasser nach Gleichung 7 ergeben würden.

Niederschläge ohne den Einfluss anderer Säuren hätten demnach einen pH-Wert von ca. 5,5. Die CO₂-Gehalte der Bodenluft liegen in der Regel zwischen 1 % und 5 % (Scheffer/Schachtschabel 1992), sie können aber auch noch höher liegen. Wiederum

Henry-Molabsorptionskoeffizient E für CO₂ in Wasser bei verschiedenen Temperaturen bezogen auf hPa (Vauck, Müller 1989)

Temperatur	E (hPa)
0°C	7.35E+05
10°C	1.06E+06
20°C	1.44E+06
25°C	1.67E+06

CO₂-Löslichkeit und erwartete pH-Werte (nach Gleichung 7) in reinem Wasser bei verschiedenen CO₂-Gehalten in der Gasphase sowie 10 °C und 1013 hPa

CO ₂ -Gehalt	pCO ₂	cH ₂ CO ₃ *	cH ₂ CO ₃ *	pH
Atmo.	hPa	mol/l	cm ³ /l	-
0,036%	0.365	1.91E-05	0.4	5.53
Boden				
1%	10	5.31E-04	11.9	4.81
2%	20	1.06E-03	23.8	4.66
3%	30	1.59E-03	35.7	4.57
4%	41	2.12E-03	47.6	4.51
5%	51	2.65E-03	59.5	4.46
10%	101	5.31E-03	118.9	4.31
Technisch				
100%	1013	5.31E-02	1189	3.81

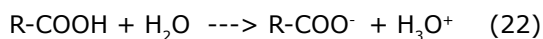
ohne den Einfluss anderer Säuren oder Pufferreaktionen wäre die Kohlensäure in Böden imstande, pH-Werte ungefähr zwischen 4,8 und 4,5 zu erzeugen. Sie ist dann nur noch zu 3 % bzw. 1,5 % dissoziiert. Bei einer Temperaturabnahme um 10 °C sinken die resultierenden pH-Werte jeweils um ca. 0,1 pH-Einheiten.

Es läßt sich hieraus ableiten, dass die Kohlensäure in Böden mit pH-Werten < 4,5 keine Rolle mehr bei der Versauerung spielt, im Niederschlag bzw. in Bezug auf eine gasförmige Deposition bei pH-Werten < 5,5.

3 Abbau organischer Substanz

Organische Substanz gelangt in Böden über organische Dünger sowie über die Laub-, Nadel- und Wurzelstreu. Bei ihrem mikrobiellen Abbau entstehen als Zwischenprodukte auf dem Wege zur vollständigen Oxidation eine Vielzahl organischer Säuren wie Citronensäure, Essigsäure usw. aber auch sekundär gebildete höhermolekulare Säuren wie Fulvo- und Huminsäuren mit längeren Halbwertszeiten.

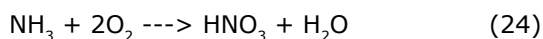
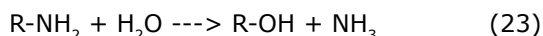
Der Beitrag dieser Säuren zur Versauerung kann aufgrund ihrer Vielfalt, ihrer zeitlichen Variabilität und Milieuabhängigkeit nur geschätzt werden. Aus Titrationsversuchen leiten sich beispielsweise für die Huminstoffe pKs-Werte von 3 - 8 ab (Scheffer/Schachtschabel 1992). Liegen Stoffflussmessungen vor, ist eine quantitative Schätzung in Summa aus dem Restglied der Ionenbilanz möglich.



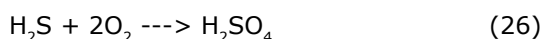
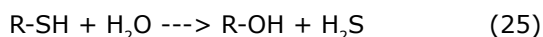
Das entstehende organische Anion R-COO⁻ besitzt potentiell Puffervermögen, das sich bei seinem mikrobiellen Abbau letztlich zu HCO₃⁻ entfaltet.

Neben ihren direkten sauren Eigenschaften durch saure Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen ist auch ihr Vermögen, Metallionen zu komplexieren für die Versauerung von Bedeutung. So werden Al- und Fe-Hydroxide durch Komplexbildung schon bei höheren pH-Werten löslich. Da die Oxide Puffervermögen gegenüber weiterer pH-Absenkung besitzen, geht dieses durch Auswaschung an tiefere Bodenhorizonte verloren (in drastischer Form als Podsolierung bekannt).

Organische Substanz enthält des weiteren N und in geringerem Umfang S (von den 20 natürlichen Aminosäuren enthalten nur Cystein und Methionin ein Schwefelatom) in reduzierter Form, die ebenfalls mikrobiell oxidiert werden. Dabei entstehen starke Säuren:



Für Schwefel:



Dieser Säurebeitrag lässt sich bei Kenntnis des N- und S-Gehalt der organischen Substanz sowie der Abbaurate berechnen (1 Proton pro N_{org} bzw. 2 pro S_{org}). Dieser Prozess der Versauerung läuft im wesentlichen im Oberboden ab, untergeordnet auch in tieferen Bodenschichten an der Wurzelstreu. Nun nimmt die Pflanze aber das entstehende Nitrat und Sulfat als Nährstoffe wieder über die Wurzeln auf. Pflanzenintern dienen sie schließlich der Proteinsynthese, für

die sie wieder reduziert werden müssen. Bei dieser Umkehrreaktion wird äquivalent Säure verbraucht. Sofern der Kreislauf geschlossen ist, gleichen sich die beiden Vorgänge (Oxidation im Boden, Reduktion in der Pflanze) in Bezug auf die Säurebilanz gerade aus. Aufgrund der strikten räumlichen Trennung aber ist der Boden dennoch mit der Säurewirkung konfrontiert.

4 Vegetation

1. Physiologisch bedingt benötigen Pflanzen mehr kationische Nährstoffe als anionische (Kationenüberschuss). Dies umso mehr, wenn sie ihren Stickstoffbedarf aus NH_4^+ statt aus NO_3^- decken. Wegen der Elektroneutralität muss sie den Kationenüberschuss durch Abgabe äquivalenter Protonenmengen ausgleichen (Protonen sind die einzigen positiv geladenen Ionen, die die Pflanze selbst herstellen kann). Pflanzenintern wird die Elektroneutralität durch organische Anionen (RCOO^-) hergestellt.

Zur Quantifizierung des Kationenüberschusses können die in einer Vollanalyse ermittelten Gesamtgehalte verwendet werden. Die Berechnung erfolgt über die Ionenbilanz. Die Summe der positiven Ladungsäquivalente minus der aus den N-, S- und P- Gesamtgehalten (org. gebunden plus gelöst) berechneten NO_3^- -, SO_4^{2-} -, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ - sowie der Cl^- - Ladungsäquivalente ist gleich dem Kationenüberschuss. Da hierzu nur schwer durch Messungen verifizierbare Annahmen getroffen werden müssen, insbesondere über die Art der N-Ernährung (NH_4^+ oder NO_3^- bzw. zu welchen Anteilen, NH_4^+ -Aufnahme auch über das Blatt?), können die Ergebnisse nur Näherungen sein.

Jungk (1968) gibt ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des Kationenüberschusses aus der Alkalität der Pflanzenasche an:

$$\text{Kat.-überschuss} = \text{Alkalität}_{\text{Asche}} - \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$$

Bei diesem Ansatz steht allerdings die aktuelle Ernährungslage von Pflanzen im Vordergrund, so dass nur die Ionen-Verhältnisse im aktuellen Pflanzenextrakt gemeint sind und die organisch gebundenen (z. B. als Aminosäure) Anteile unberücksichtigt bleiben.

In der Literatur finden sich die in nebenstehender Tabelle gezeigten Schätzgrößen zum Kationenüberschuss.

2. Die Kationen sind in der Regel im Mangel. Durch Säureabgabe werden sie erst freigesetzt, sei es von Austauschplätzen oder aus silikatischer Bindung. Die Pflanze hat demnach ein vitales Interesse an der Bodenversauerung und ihr steht deshalb sicherlich ein ganzes Arsenal an aktiven Regulierungsmechanismen zur Verfügung. (Um in Böden bei $\text{pH} = 4$ noch einen Kationenüberschuss aufrecht zu erhalten, muss die Pflanze beispielsweise fähig sein, auch starke Säuren herzustellen bzw. sie muss in der Lage sein, entgegen einem pH -Gradienten Protonen aktiv unter Energieverbrauch zu transportieren (pH intrazellulär ca. 6)).

Mittlerer jährlicher Kationenüberschuss im Erntegut verschiedener Pflanzen (LfU 1997)

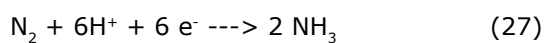
Art	Teil	Ertrag dt/ha	Kationen-überschuss kmol/ha a
Wintergetreide	Korn	50	0,05-0,2
	Stroh	50	1,8-2,3
Zucker- rüben	Rüben	100	3,0
	Blatt	70	15,0
Wiese 1. Schnitt		30	2,3
Rotklee		60	7,8
Buche	ges. Biomasse	-	0,2-0,7
	Holz/Rinde		0,1-0,3
Fichte	ges. Biomasse	-	0,4-1,3
	Holz/Rinde		0,2-0,5
Jung- bestand	ges. Biomasse	-	5

Aufgrund der aktiven Steuerung durch die Pflanzen und insbesondere wegen der Bindung des Vorgangs an organische Säuren ist dieser Teil der Versauerung durch Pflanzenwurzeln wohl nicht getrennt von der Versauerung durch andere Faktoren erfassbar.

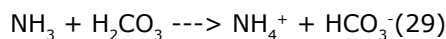
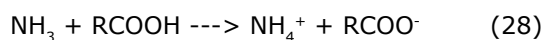
Schätzungen der N-Fixierung bei verschiedenen Bodennutzungen (Scheffer/Schachtschabel 1992)

5 Biologische N-Fixierung

Mikroorganismen (frei- oder in Symbiose mit höheren Pflanzen lebend) besitzen die Fähigkeit, über das Enzym Nitrogenase den Luftstickstoff zu spalten und somit für die Proteinsynthese benötigtes NH₃ direkt herzustellen:



Bei dieser Reaktion werden netto keine Protonen umgesetzt. Bei pH-Werten im Zellinneren von ca. 6 liegt NH₃ als NH₄⁺ vor, so dass deswegen ein Proton konsumiert wird, das durch zellinterne Puffersysteme zur Verfügung gestellt wird (Kohlensäure oder organische Säure).



Erst nach Absterben der aus dem NH₄⁺ aufgebauten organischen Substanz tritt die versauernde Wirkung durch 2 Protonen aus der Nitrifikation des Ammoniums ein, wobei die zugehörigen Anionen ein Proton davon puffern. Der Säureeintrag durch biologische N-Fixierung kommt deshalb im Netto mit 1 Proton dem Eintrag durch organisch gebundenen Stickstoff gleich. Der Ort der Säurewirkung ist dabei sehr wahrscheinlich nur bei den freilebenden Fixierern gleichzusetzen mit dem Ort der N-Fixierung (vorausgesetzt, sie wandern nicht). Bei Symbiose dagegen gelangen die N-Verbindungen hauptsächlich über die Laub- und Wurzelstreu in die Böden.

Die N-Fixierung lässt sich messtechnisch nur mit hohem Aufwand erfassen, kann aber aus der Literatur grob über die Kenntnis der Artenzusammensetzung und deren mittlere Fixierleistungen geschätzt werden (siehe Tabelle).

Fixierungstyp	Nutzung	N-Fixierung kg N/ha a
nicht symbiotisch	Weizen	max. 23-29
symbiotisch	Erbsen und Bohnen	70-100
	Klee und Luzerne	bis 300
	Erle Gagelstrauch Ölweide	bis 60

6 Oxidation von NH₄⁺ aus Düngern

Bei der Ammonium-Düngung wird NH₄⁺ direkt eingetragen z. B. als Ammoniumsulfat oder -nitrat. Das Ammonium, das nicht von den Pflanzen aufgenommen wird, unterliegt im Boden vergleichsweise rasch der mikrobiellen Oxidation nach Gleichung 14.

(Bsp.: 0,1 m NH₄NO₃ gelöst in reinem Wasser nach Gleichung (7) ergibt pH = (pKs - log 0,1)/2 = (9,25+1)/2 = 5,1 (schwach sauer). Nach Oxidation: pH = -log (2 x 0,1) = 0,7).

In der Landwirtschaft wird dieser versauernde Effekt durch Mischung mit Kalk ausgeglichen (Mischdünger gewährleistet auch ex-Schutz und Rieselfähigkeit).

7 Bodenverbesserungsmittel

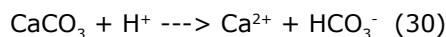
(Kalkung: siehe Ziffer 1. Carbonate bei Säure-/Basesenken)

Säure-/Basesenken (Pufferreaktionen)

1 Carbonate

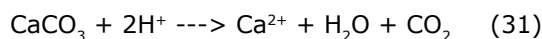
Carbonate finden sich als natürliche oder auch technogene Stäube in der Atmosphäre (z.B. Abrieb von Mineralbetonwegen) und als Carbonatgestein oder auch Kalkstaub in der Pedo- und Lithosphäre (z.B. Jura-Kalkstein, Löß). Carbonate werden in der Landwirtschaft seit Jahrhunderten und zunehmend auch in der Forstwirtschaft zur Bodenverbesserung eingesetzt.

Die Pufferreaktion des Carbonats lautet:



Der pH-Wert von Böden, die noch CaCO_3 (bzw. MgCO_3) enthalten, sinkt unabhängig von der Säurebelastung nicht unter 7. Das bedeutet, die Reaktion gemäß Gleichung (30) verläuft rasch und quantitativ. Das entstehende $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ist gut löslich und wird über das Sickerwasser aus dem (in humiden Gebieten) offenen System Boden irreversibel ausgetragen.

Bei $\text{pH}=7$ beträgt das Verhältnis $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3^*$ gemäß Gleichung 5 ca. 4,5, das heißt, die Kohlensäure liegt überwiegend dissoziiert vor. Deshalb ist bezüglich des Angriffs auf den Carbonatpuffer die Kohlensäure von dominanter Bedeutung. Eine Weiterprotonierung des HCO_3^- zu H_2CO_3^* ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$) findet erst bei pH-Werten < 5 statt.



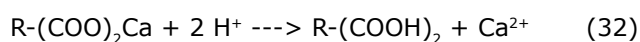
Dann aber ist unter natürlichen Bedingungen der Carbonatpuffer nach Gleichung (30) längst aufgelöst und ausgetragen. Die Reaktion nach Gleichung (31) spielt hingegen bei der Kalkung saurer Waldböden bzw. dem Eintrag carbonatischer Stäube eine Rolle. Der Carbonatpuffer wird hierbei irreversibel durch Ausgasung von CO_2 aufgebraucht.

Die jeweilige Pufferkapazität (mol_e/kg Boden) wird aus dem Carbonatgehalt ermittelt (Gleichung 30 und 31).

2 Ionenaustauscher

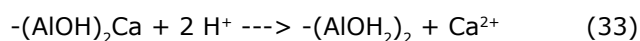
Hierunter sind voll reversible und reaktionsschnelle Ionenaustauschprozesse an pH-abhängigen (variablen) Austauscherplätzen zu verstehen. Diese werden in der Atmo- und Pedosphäre von Huminstoffen, Tonmineralen und Oxiden durch funktionelle Gruppen unterschiedlicher Säurestärke bereitgestellt, die je nach pH-Wert verschieden stark dissoziiert und damit unterschiedlich stark geladen sind.

Huminstoff (Bsp. hier: Carboxylgruppe, analog Acetatpuffer):



$\text{pKs} = 3 - 8$, d.h. Protonierung im pH-Bereich 3 - 8, da sehr heterogen.

Tonmineral-Oberfläche:



Protonierung zwischen $\text{pH} = 5,5$ und $\text{pH} = 8$ (Scheffer/Schachtschabel 1992). Möglich ist auch eine weitere Protonierung bei tieferen pH-Werten,

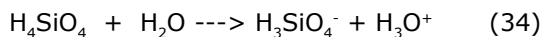
die zu positiv geladenen Gruppen führt (zu beobachten als Zunahme der Anionenadsorption).

Aufgrund der Schnelligkeit der Reaktion lassen sich die zugehörigen Pufferkapazitäten innerhalb bestimmter pH-Bereiche über Titrationsversuche und die Erstellung von Pufferkurven ermitteln. Stehen diese nicht zur Verfügung, kann eine Abschätzung über die KAK_{pot} und die aktuelle Belegung mit Neutralkationen erfolgen.

Aufgrund ihrer weiten Wirkungsspanne zwischen $pH = 8$ und $pH = 3$ sind diese schnell verlaufenden Pufferreaktionen in natürlichen Böden verzahnt mit anderen kinetisch langsamer reagierenden Puffern wie dem Silikatpuffer. Sie werden deshalb nur soweit in Anspruch genommen, wie es sich aus dem gegenseitigen Zusammenspiel jeweils ergibt. Dies erschwert ihre dynamische Quantifizierung. Die Gesamtkapazität des Austauscherpuffers lässt sich dagegen auf praktikable Weise aus einer gemessenen Austauschkapazität abschätzen. Hier werden unterschiedliche Messverfahren eingesetzt, die entsprechend berücksichtigt werden müssen.

3 Silikate

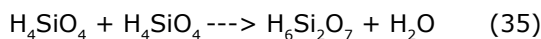
Silikate können vereinfacht als ionare Verbindungen von unterschiedlich stark kondensierten Kieselsäureanionen mit Metallkationen angesehen werden (Beispiele siehe Tabelle). Z. B. ist die Orthokieselsäure H_4SiO_4 ($Si(OH)_4$) mit $pK_s = 9,51$ eine sehr schwache Säure.



Schon bei $pH = 9,51 - 2 = 7,51$ liegt das Gleichgewicht zu 99% auf der linken Seite.

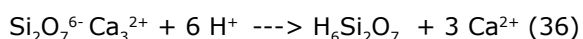
Silikate entstammen dem Ausgangsgestein und lösen sich allein schon in Wasser auf (Hydrolyse), verstärkt jedoch durch chemische Zersetzung unter Protonenverbrauch (Protolyse). Die freigesetzten Lösungsprodukte stehen zum einen als Pflanzennährstoffe zur Verfügung oder werden ausgewaschen. Sie sind darüber hinaus aber auch ein wichtiger Bestandteil der Bodenbildung, da sie als Rohstoffe für die Neubildung sekundärer nicht stöchiometrischer Tonminerale dienen (Verlehmung).

Beispiel Kondensation (Wasserabspaltung) von Orthokieselsäure zu Orthodikieselsäure:



Die Orthokieselsäure ist nur bei $pH = 3,2$ und in starker Verdünnung stabil, so dass in natürlichen Systemen die verschiedensten kondensierten Formen vorliegen, deren Löslichkeit mit dem Kondensationsgrad abnimmt (z. B. Fällung amorpher Kieselsäure). Die Kondensation wie auch ihre Umkehrreaktion, die Hydrolyse, ist keine Pufferreaktion, gleichwohl wird sie vom pH beeinflusst.

Prinzip Silikatpuffer:



Kondensationsgrade typischer Silikatformen

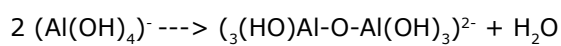
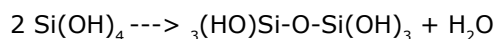
Silikattyp	Kieselsäure	zugehöriges Silikat-Anion
Kettensilikat	$(H_2SiO_3)_n$	$(SiO_3^{2-})_n$
Bandsilikat	$(H_6Si_4O_{11})_n$	$(Si_4O_{11}^{6-})_n$
Schichtsilikat	$(H_2Si_2O_5)_n$	$(Si_2O_5^{2-})_n$
Gerüstsilikat	$(SiO_2)_n$	-

Bei den in Gesteinen häufig vorkommenden Alumosilikaten sind in den kovalent gebundenen Silikat-Anionen teilweise Si-Atome der Oxidationsstufe +4 durch Al-Atome der Stufe +3 ersetzt. Dies führt zu einer zusätzlichen negativen Ladung des Anions, die durch ionare Bindung weiterer Kationen ausgeglichen wird. Das Prinzip zeigt die folgende Gleichung:

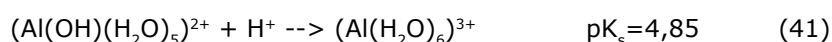
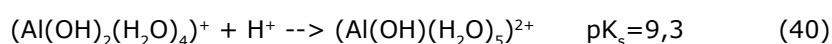
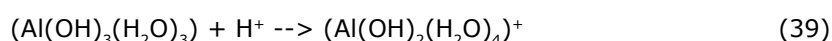
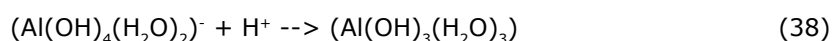


Das bedeutet, die Pufferkapazität steigt äquivalent mit dem Ersatz.

Die Protolyse der Silikate beginnt schon im alkalischen Bereich (beim Modell Orthokieselsäure: $A^-/HA = 1$ bei $\text{pH} = 9,51$) und ist im Unterschied beispielsweise zur Carbonatpufferreaktion kinetisch stark gehemmt. So gelingt es z. B. im Labor nur mit dem HF-Aufschluss, Silikate in vertretbarer Zeit aufzulösen. In Böden hingegen stehen dafür sehr lange Zeiträume zur Verfügung. Die Verwitterungsintensität steigt mit abnehmendem pH und zunehmender Temperatur. Als Reaktionsprodukte entstehen lösliche Alkali- und Erdalkalitionen sowie die Kieselsäure in unterschiedlichsten pH- und konzentrationsabhängigen Kondensationsstufen bzw. Löslichkeiten. Bei Ersatz von Si durch Al entstehen die der Kieselsäure weitgehend analogen protonierten Formen der Aluminate (Holleman-Wieberg 1976, S. 647). In Zusammenhang mit letzterem Fall könnte man auch von einem Aluminatpuffer sprechen. Die Analogie Silikat/Aluminat offenbart sich am ehesten in veränderter Schreibweise der Gleichung 35:



Das Aluminat (in kondensierter bzw. polymerisierter Form oder als Ortho-Aluminat) hydratisiert in Wasser und ist letztlich nur eine spezifische pH-abhängige Form des amphoteren Al-Hydroxids, das weitere Protonen zu puffern vermag (Beispiel „Ortho-Aluminat“ bzw. Al-Hydroxid):



Der pK_s -Wert von $(\text{Al}(\text{OH})_2)_6^{3+}$, beträgt 4,85 (Bliefert 1998), das heißt, bei $\text{pH} = 4,85$ liegen $(\text{Al}(\text{OH})_2)_6^{3+}$ und die konjugierte Base $(\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{2+}$ zu gleichen Anteilen in der Bodenlösung vor.

Im Unterschied zum amphoteren Aluminium können diese Protonierungen des Hydroxids beim Silizium nicht beobachtet werden.

In geringerem Umfang kann das Silizium in Silikaten auch durch Fe^{3+} ersetzt sein. Das bei der Verwitterung entstehende Fe-Hydroxid ist dabei formell analog dem Al zu behandeln. Es unterscheidet sich lediglich in der Löslichkeit und der Säurestärke. So weist $(\text{Fe}(\text{OH})_2)_6^{3+}$ einen pK_s von 2,22 auf, weshalb die entsprechenden Protonierungen bei um ca. 2,5 Einheiten tieferem pH eintreten als beim Al. Mit der Folge, dass es selbst in extrem sauren Böden ($\text{pH}=2,22$) noch zu ca. zur Hälfte deprotoniert vorliegt bzw. bei $\text{pH} = 3,22$ zu 90 %.

Al und Fe können in Silikaten aber nicht nur als Ersatz für das Si auftreten, sondern ebenso als eigentliche Kationen, die den Ladungsausgleich mit den Silikat-

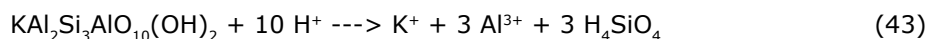
/Aluminat-Anionen herstellen. Am Beispiel des Modellsilikats der Gleichung 37 stellt sich dies wie folgt dar (Ca²⁺ und K⁺ durch Al³⁺ ersetzt):



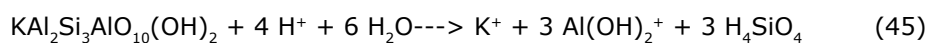
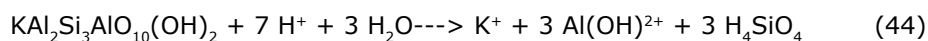
In Bezug auf die Pufferkapazität des Silikats bedeutet dies, dass nun die Kationsäure (Al(OH₂)₆)³⁺ entsteht, die bis zur jeweiligen pH-abhängigen Gleichgewichtseinstellung Protonen liefert.

Zusammenfassend sei dies am Beispiel der pH-abhängigen Verwitterung des Muskovit dargestellt (Fischer 2003):

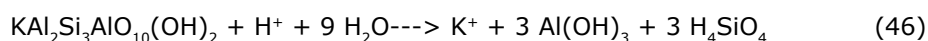
stark saure Böden:



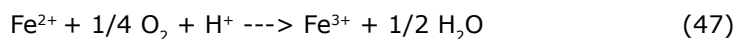
saure Böden:



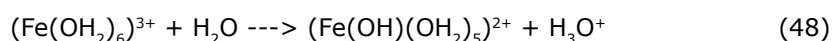
schwach sauer:



Sofern Silikate Kationen niedriger Oxidationsstufen enthalten, werden diese in sauerstoffhaltigen Böden nach Freisetzung durch Protolyse oder teilweise schon innerhalb der Kristallstruktur oxidiert. Dies betrifft im wesentlichen Fe²⁺ sowie Mn²⁺:



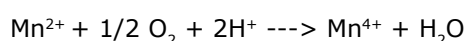
Wie zuvor schon dargestellt, reagiert das Fe³⁺ in Wasser als starke Kationsäure und ist bei pH=pK_s (1. Stufe)=2,22 zu 50 % deprotoniert, bei pH = 4,22 zu 99%:



Der pK_s -Wert für die 2. Stufe der Deprotonierung beträgt 5,7. Demnach liefert diese Reaktion 1 Proton bis pH = 4,22, darunter nur noch in Anteilen (50% bei pH=2,22). Bis pH=4,22 gleicht sich demnach Protonenverbrauch durch Oxidation (Gleichung 43) und Abgabe eines Protons (Gleichung 44) gerade aus. Der Oxidationsvorgang verhält sich also neutral im Hinblick auf die Säurebilanz. Bei niedrigerem pH überwiegt die alkalisierende Wirkung.

Beim Vollaufschluss ist es nicht möglich, zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen zu unterscheiden. Dies ist das aber auch gar nicht immer nötig, denn in Bezug auf die Säurebilanz stellt es bis pH=4,22 immer 2 protonierbare Valenzen zur Verfügung, ganz gleich, ob es im Gestein in 2- oder 3-wertiger Form vorliegt.

Mangan ist in Silikaten ausschließlich in der zweiwertigen Form enthalten und wird in Böden bis maximal zur vierwertigen Form oxidiert:



Das Mangan-Ion liegt als hydratisierter Komplex vor, wobei die Säurestärke analog dem Eisen mit dem Oxidationsgrad zunimmt. In der Literatur finden sich kaum quantitative Angaben zur Beschreibung der Säure-/Base-Gleichgewichte, wohl aufgrund der diffizilen Chemie des generell sehr wechselhaften Mangan

(5 mögliche Oxidationsstufen). Argumentiert man analog dem Eisen, so wird der Protonenbeitrag durch Mn^{4+} -Komplexe gerade im sauren Bereich maximal bei 1 liegen, abgeglichen mit dem Verbrauch von 2 Protonen bei der Oxidation käme dem Mangan in silikatischer Bindung eine zusätzliche Valenz im Hinblick auf die Säurebilanz zu und müsste somit mit 3 veranschlagt werden. Die Mangan-Gehalte können in einzelnen Mineralen z. B. in Biotiten bis zu 28 Gew.-% betragen. Der Anteil an den Gesteinen insgesamt ist aber im Mittel gering, so dass Abweichung des natürlichen System vom hier zugrunde gelegten Modell nur wenig zu Buche schlagen werden.

Wie schon beim Al und Fe verdeutlicht, entstehen im Zuge der Versauerung - z. B. von pH 7 auf pH 3 - pH-abhängige Zwischenformen, die bei weiter sinkendem pH aber nur dann weiter puffernd wirken können, wenn sie nicht zuvor schon aus dem System ausgewaschen worden sind. Zwei weitere Aspekte sind deshalb von Bedeutung: ihre Löslichkeit sowie die jeweils vorliegenden Sickerraten. Die untenstehende Tabelle gibt hierzu eine gewisse Orientierung. Die dort berechneten Werte gelten so nur für homogene Systeme. In realen Böden sind die Verhältnisse z. B. durch Komplexbildung an Huminstoffen etc. weitaus komplizierter (was i. d. R. zu stark abweichenden Löslichkeiten führt). Dennoch wird deutlich, dass im wesentlichen der Boden-pH über den Abtransport von Al bzw. Fe entscheidet, hier besteht ein exponentieller Zusammenhang in der 3. Potenz, wohingegen die Sickerrate nur linear eingeht.

Im Grundwasser des Oberrheins unter Wald beispielsweise liegen die Al-Gehalte zwischen 0,005 mg/l und 0,021 mg/l, mit korrespondierenden pH-Werten zwischen 7,5 und 6,6. Diese gemessenen Gehalte liegen damit um Größenordnungen über den aufgrund des Löslichkeitsproduktes des amorphen $Al(OH)_3$ berechneten. Als Gründe kommen Komplexierung an Huminstoffen, Kolloidbildung und Mobilität kleinster Tonminerale in Betracht. Für Fe ist analoges zu erwarten; der Vergleich mit Grundwasserdaten verbietet sich hier jedoch aufgrund unterschiedlicher Redoxverhältnisse.

Löslichkeit in reinem Wasser und theoretische Transportleistung (bei Sättigung) des Sickerwassers pro 200 mm Jahres-Sickerrate für amorphes $Al(OH)_3$ ($L_p = 1E-33,5 \text{ mol}^4/l^4$) und $Fe(OH)_3$ ($L_p = 3,8 E-38 \text{ mol}^4/l^4$ Stumm (1996)) in Abhängigkeit vom pH-Wert.

pH	Al mol/l	Fe mol/l	Al mg/l	Fe mg/l	Al kg/ha a 200 mm	Fe kg/ha a 200 mm
6	3.2E-10	3.8E-14	8.5E-06	2.1E-09	2E-05	4E-09
5.5	1.0E-08	1.2E-12	2.7E-04	6.7E-08	5E-04	1E-07
5	3.2E-07	3.8E-11	8.5E-03	2.1E-06	2E-02	4E-06
4.5	1.0E-05	1.2E-09	2.7E-01	6.7E-05	1	1E-04
4	3.2E-04	3.8E-08	8.5E+00	2.1E-03	17	4E-03
3.5	1.0E-02	1.2E-06	2.7E+02	6.7E-02	540	0.1
3	3.2E-01	3.8E-05	8.5E+03	2.1E+00	17076	4
2.5	1.0E+01	1.2E-03	2.7E+05	6.7E+01	540000	135

Vergleichswerte für die Al-Löslichkeit im Sickerwasser geben Van der Salm und DeVries (2001) in UBA (2003) an, wobei Messwerte von Al- und Protonenkonzentrationen an Sickerwässern von ca. 350 Forststandorten ausgewertet wurden (siehe Tabelle). Es zeigen sich meist Unterschreitungen der theoretischen Löslichkeit, verursacht durch mangelndes Angebot und Alterung des amorphen Al-Hydroxids aber auch Überschreitungen in den Ton und Lößböden.

Insgesamt betrachtet stellt es sich somit als schwierig dar, die Al- bzw. Fe-Löslichkeit aus anderen bekannten Faktoren abzuschätzen. Für präzisere Aussagen sind deshalb direkte Messungen notwendig.

Die Quantifizierung des Silikat-/Aluminatpuffers für bestimmte pH-Intervalle bzw. die Ermittlung einer Pufferkurve ist aufgrund der dargestellten Zusammenhänge auf empirischem Wege schwierig (man müsste schlichtweg zu lange bis zur jeweiligen Gleichgewichtseinstellung warten). Die Pufferkapazität eines Bodens in seiner Summe lässt sich hingegen für jeden Ziel-pH aus den Boden-Gesamtgehalten (z. B. Königswasseraufschluss) wie folgt abschätzen (Angaben in mol/kg).

Ziel-pH = 7: CO_3^-

Ziel-pH = 5: $2 \text{ Ca} + 2 \text{ Mg} + \text{K} + \text{Na} + 2 \text{ Mn} + 2 \text{ Fe} - 2 \text{ SO}_4 - \text{H}_2\text{PO}_4 - \text{Cl}$

Ziel-pH = 4: $2 \text{ Ca} + 2 \text{ Mg} + \text{K} + \text{Na} + 2 \text{ Mn} + 2 \text{ Fe} - 2 \text{ SO}_4 - \text{H}_2\text{PO}_4 - \text{Cl} + \text{Al}$

Ziel-pH = 3: $2 \text{ Ca} + 2 \text{ Mg} + \text{K} + \text{Na} + 2 \text{ Mn} + 2 \text{ Fe} - 2 \text{ SO}_4 - \text{H}_2\text{PO}_4 - \text{Cl} + 3 \text{ Al}$

Al-Konzentrationen im Sickerwasser forstlich genutzter Böden der Niederlande. Exponent a durch Regression ermittelt für die Funktion $[\text{Al}] = K_{\text{AlOX}} \times [\text{H}]^a$ (Van der Salm und De Vries 2001).

Boden- typ	Tiefe (cm)	$\log K_{\text{AlOX}}$ (mol/l) ^{1-a}	a	Anzahl Proben	Al (mol/l) bei pH 5	Al (mol/l) bei pH 4,5	Al (mol/l) bei pH 4
Sand	0-10	-0.56	1.17	195	3.9E-07	1.5E-06	5.8E-06
	10-30	2.37	1.88	348	9.3E-08	8.1E-07	7.1E-06
	30-100	5.2	2.51	172	4.5E-08	8.0E-07	1.4E-05
Torf	alle	-1.06	1.31	116	2.5E-08	1.1E-07	5.0E-07
Ton	alle	7.88	2.65	116	4.3E-06	9.0E-05	1.9E-03
Löß	0-10	-0.48	1.06	39	1.7E-06	5.6E-06	1.9E-05
	10-30	3.29	1.9	39	6.2E-07	5.5E-06	4.9E-05
	30-100	4.55	2.17	39	5.0E-07	6.1E-06	7.4E-05

Erster Modellansatz: Säurebilanz Intensiv-Messstellen

Die Angaben verstehen sich im folgenden in der Einheit mol/ha a, aus der Jahresfracht berechnet wie z. B.:

$$I_{\text{gas}} \text{ SO}_2 \text{ (mol/ha a)} = I_{\text{gas}} \text{ SO}_2 \text{ (kg/ha a)} \times 1000 / \text{Molmasse}(\text{SO}_2)(\text{g/mol})$$

I_{gas} = gasförmige Deposition

Daraus berechnen sich die Protonenäquivalente (Perspektive Säure) bzw. Pufferäquivalente (Perspektive Base) durch Multiplikation mit den zugehörigen Valenzen. Die Säure/Base bezogenen Valenzen sind teilweise pH-abhängig.

1 Output Atmosphäre

$$\text{GD } S_{\text{out,pot,Atmo}} = \text{GD } \text{NH}_4^+ \times 2 + I_{\text{gas}} \text{ NH}_3 + I_{\text{gas}} \text{ SO}_2 \times 2 + I_{\text{gas}} \text{ NO}_x + I_{\text{gas}} \text{ HCl} + \text{GD } \text{H}^+ \\ - \text{HCO}_3^- - \text{RCOO}^-$$

mit

$\text{GD} = \text{ND} + \text{ID} = \text{Gesamtdeposition (Berechnung siehe U263-DBW01)}$

$\text{ND} = \text{Niederschlagsdeposition (Freiland)}$

$\text{ID} = I_{\text{part}} + I_{\text{gas}} = \text{Interzeptionsdeposition}$

$S_{\text{out,pot,Atmo}} = \text{Säurebildungspotential, das aus der Atmosphäre stammt}$

$I_{\text{gas}} = \text{gasförmige Deposition (Gase die im Kronenraum adsorbiert werden: 1 H}^+ \text{ aus } I_{\text{gas}} \text{ HCl, 2 H}^+ \text{ aus } I_{\text{gas}} \text{ SO}_2, 1 \text{ H}^+ \text{ aus } I_{\text{gas}} \text{ NH}_3, 1 \text{ H}^+ \text{ aus } I_{\text{gas}} \text{ NO}_x)$

$\text{NO}_x = \text{NO} + \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2$

Erläuterung:

Es wird davon ausgegangen, dass alle entstehenden Säuren starke Säuren sind, die in Wasser vollständig deprotonieren, d. h. schweflige Säure sowie salpetrige Säuren werden nicht gesondert berücksichtigt. Weitere Annahmen sind 1. vollständige Nitrifikation des NH_4^+ (gültig, falls langfristig (>100 Jahre) kein Export durch Nutzung), 2. aerobe Bedingungen d.h. Denitrifikation = 0, 3. NH_3 - und N_2O -Emission = 0, 5. Gleichgewicht des Niederschlagswassers mit pufferwirksamen Inhaltsstoffen (Bodenpartikel, org. Substanz). Nitrifikation von NH_4^+ liefert 2 Protonen, NH_3 zu NH_4^+ verbraucht 1 Proton, nach Oxidation effektiv 1 Proton.

2 Säurebilanz Biosphäre

Der Kronenraum stellt meist eine Quelle für potentiellen Säuren dar, da er als Lieferant von organischer Substanz (Streu) fungiert, bei deren Abbau organische Säuren, Salpeter- und Schwefelsäure entstehen. Für diese Betrachtung gilt die Bilanzformel 1. Wenn die Streu außer Betracht gelassen wird, gilt die Bilanzformel 2.

Bilanzformel 1. Kronenraum potentielle Säure

$$B_{\text{Krone,S,pot}} = S_{\text{out,pot,Atmo}} - S_{\text{out,pot,Krone}}$$

$$S_{\text{out,pot,Krone}} = \text{BN } \text{H}^+ + \text{BN } \text{NH}_4^+ \times 2 + \text{Streu } N_{\text{org}} + \text{Streu } S_{\text{org}} \times 2 + \text{Streu } C_{\text{org}} \times \\ \text{Milieufaktor}_{\text{Auflage}}$$

mit:

BN = Bestandsniederschlag incl. Stammabfluss

Streu = Streufall

Miliefaktor_{Auflage} = Mass für das entstehen org. Säuren beim Streuabbau (evtl. als Funktion von C/N-Verhältnis sowie Jahresmittel der Temperatur und Niederschlag abschätzbar)

B_{Krone,S,pot} = Bilanz Kronenraum pot. Säure

Erläuterungen:

Für die Gleichung gilt die Annahme, dass die Nitrifikation von NH_4^+ im Kronenraum = 0 ist.

Die Differenz GD NH_4^+ zu BN NH_4^+ kann zwei Ursachen haben: 1. direkte NH_4^+ -Aufnahme der Pflanzen im Kronenraum und 2. Nitrifikation im Kronenraum.

Vorgang 1 mündet letztlich in der Aminosäuresynthese, die Pflanze baut damit Säurepotential auf, dessen Wirkung sich erst beim mikrobiellen Abbau entfaltet. Verschiedentlich wird die NH_4^+ -Aufnahme als Protonenaufnahme gesehen. Dies trifft für sich genommen jedoch nicht zu, da NH_4^+ um pH 6 immer NH_4^+ bleibt. An die daraus synthetisierte Aminogruppe heftet sich das Proton genauso an, wobei die Basenstärke des freien Elektronenpaares des N durch unterschiedliche organische Reste variiert werden kann. Vorgang 2 dagegen liefert 2 Protonen und zusätzliches Nitrat. Da beide Prozesse methodisch nicht mehr auseinandergehalten werden können (weil auch NO_3^- direkt aufgenommen werden kann), wird hier die Nitrifikation im Kronenraum = 0 gesetzt. Der damit verbundene Fehler ist zu beachten.

Etwaige direkte SO_4^{2-} - oder NO_3^- -Aufnahme der Pflanzen im Kronenraum kann hier unberücksichtigt bleiben, da damit verbundene pH-relevante Ionenaustauschprozesse durch BN H^+ erfasst werden. Ihre alkalisierende Reduktion zu $-\text{NH}_2$ und $-\text{SH}$ Gruppen bleibt ebenso außen vor, da sie pflanzenintern bei ca. pH 6 gepuffert abläuft.

Bilanzformel 2: Kronenraum aktuelle Säure

$$B_{\text{Krone,S,akt}} = S_{\text{out,akt,Atmo}} - S_{\text{out,akt,Krone}}$$

$$S_{\text{out,akt,Atmo}} = \text{GD } \text{H}^+ - I_{\text{gas}} \text{NH}_3 + I_{\text{gas}} \text{SO}_2 \times 2 + I_{\text{gas}} \text{NO}_* + I_{\text{gas}} \text{HCl}$$

$$S_{\text{out,akt,Krone}} = \text{BN } \text{H}^+$$

Erläuterungen:

Die Formel berücksichtigt schnelle Pufferreaktionen im Kronenraum, die an anhaftenden Staubpartikeln oder direkt an der Cuticula ablaufen (schnell im Sinne dass die Silikatpufferung und der Abbau org. Substanz keine Rolle spielen). Außerdem gilt: Gasförmiges NH_3 zu NH_4^+ verbraucht 1 Proton.

3 Säurebilanz Pedosphäre

Die Säurebilanz der Pedosphäre wird mit Hilfe der Formeln 1 (Organische Auflage) und 2 (Mineralbodenhorizonte) getrennt berechnet und im Bedarfsfall aggregiert.

Bilanzformel 1: Organische Auflage

$$S_{\text{Prod,Auflage}} = -d(\text{NH}_4^+) \times 2 + \text{Streu } S_{\text{org}} \times 2 + d(\text{NO}_3^-) + d(\text{NH}_4^+) + d(\text{R-COO}^-)$$

$$\text{Auflösung} = d(\text{SO}_4^{2-}) - \text{Streu } S_{\text{org}} + d(\text{Cl}^-)$$

$$\text{Pufferung}_{\text{Auflage}} = d(\text{NH}_4^+ + x \text{Al}^{x+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + 2 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Mg}^{2+}) - \text{Auflösung}$$

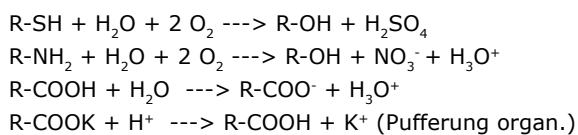
mit:

$d = \text{Output} - \text{Input} = \text{Sickerung aus der Auflage} - \text{BN}$

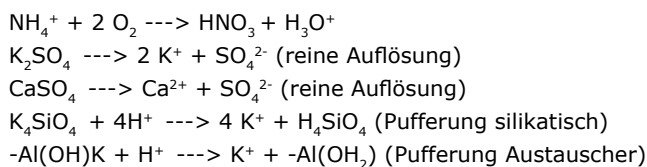
Erläuterungen:

Die Quantifizierung erfolgt anhand der gemessenen Stoffflüsse bzw. aus der Differenz Input zu Output unter Berücksichtigung der Ionenbilanz. Folgende prinzipielle Reaktionen innerhalb der Auflage sind dabei zu berücksichtigen:

aus Organik:



aus Anorganik:



Anionen im Einzelnen:

SO_4^{2-} - Zunahme: Hat 2 Ursachen: Oxidation des organischen S und Auflösung von Sulfaten. Säure-/pufferwirksam ist nur der erste Vorgang. Die Unterscheidung ist aus der SO_4^{2-} -Zunahme im Output nicht zu treffen. Es muss deshalb einer der beiden Prozesse auf getrenntem Wege ermittelt werden:

1. Annahme: SO_4^{2-} - Auflösung = 0. (z. B. aus anhaftenden Sulfaten oder direkt aus der Streu)
2. Annahme: Streuabbau = Streufall. Im langjährigen Mittel kann dies als gute Schätzung akzeptiert werden. Dann ist die Zunahme an SO_4^{2-} durch Oxidation von S_{org} gleich Streu S_{org} und es entstehen Streu $\text{S}_{\text{org}} \times 2$ Protonen. Eine Dynamik im System, beispielsweise eine Humusakkumulation, läßt sich bei diesem Ansatz allerdings nicht abbilden.

NO_3^- - Zunahme: Soweit zusätzliches NO_3^- aus der Nitrifikation des eingetragenen NH_4^+ stammt, läßt es sich aus der korrespondierenden Abnahme des NH_4^+ bestimmen und liefert 2 Protonen. Die Nitrifikation des N_{org} mit der korrespondierenden Nettoproduktion eines Protons ergibt sich dann aus der Differenz zur Gesamtzunahme:

$$\text{Nitrif. N}_{\text{org}} = \text{NO}_3^- \text{-Zunahme} - \text{NH}_4^+ \text{-Abnahme}$$

Eine Nitratzunahme durch reine Auflösung innerhalb der Auflage ist aufgrund der guten Löslichkeit der Nitrate wenig wahrscheinlich. Sie wären schon im Kronenraum in Lösung gegangen. Die Nitratgehalte der Streu müssen noch recherchiert bzw. gemessen werden, es ist aber aus physiologischen Gründen zu erwarten, dass die Pflanzen diese aus eigenem Interesse sehr gering halten wird. Ihre Vernachlässigung sollte deshalb tolerierbar sein. Lösliche Nitrate spielen nur bei landwirtschaftlicher Düngung eine wichtige Rolle und müssen dort gesondert betrachtet werden.

Cl^- - Zunahme: Eine Zunahme bei Chlorid ist auf natürlichem Wege nur denkbar durch Herauslösen aus der organischen Substanz, untergeordnet ist es auch anorganischer Herkunft. Obwohl Pflanzen durchaus Cl^- enthalten können, ist ihr Gehalt in der Regel gering. Auch durch Streusalz oder Düngung kann Cl^- zunehmen. Es stammt dabei aber nie aus einer Säure-/Pufferreaktion (gasförmiger HCl -Eintrag in die Streu = 0), Cl^- -begleitende

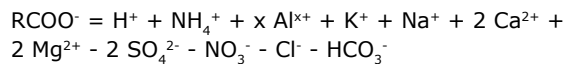
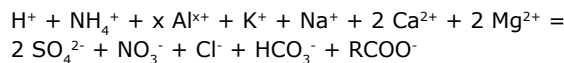
Kationenäquivalente somit ebenfalls nicht.

HCO_3^- - Zunahme: HydrogenCarbonat darf in allen Systemen mit $\text{pH} < 4,5$ gleich Null gesetzt werden und spielt hier deshalb keine Rolle.

H_2PO_4^- - Zunahme: wird als sehr klein betrachtet und deshalb vernachlässigt.

R-COO^- - Zunahme: die Zunahme der organischen Anionen-Äquivalente wird als Differenzglied aus der Ionenbilanz berechnet. Sie stammen von organischen Säuren ab, die unter den gegebenen pH-Verhältnissen stark genug waren zu deprotonieren und stellen damit ein Mass für die Netto-Versauerungsleistung durch organische Säuren dar.
Umgekehrt ist die Abnahme von RCOO^- mit einer Pufferwirkung verbunden, da es mikrobiell zu HCO_3^- abgebaut wird.

Ionenbilanz:



Bilanzformel 2: Mineralboden

$$S_{\text{Prod,Boden}} = -d(\text{NH}_4^+) \times 2 + \text{Wurzelstreu } S_{\text{org}} \times 2 + d(\text{NO}_3^-) + d(\text{NH}_4^+) + d(\text{R-COO}^-)$$

$$\text{Auflösung} = d(\text{SO}_4^{2-}) - \text{Wurzelstreu } S_{\text{org}} + d(\text{Cl}^-)$$

$$\text{Pufferung}_{\text{Auflage}} = d(\text{NH}_4^+ + x \text{Al}^{x+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + 2 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Mg}^{2+}) - \text{Auflösung}$$

mit:

d = Output - Input

Output = Sickerung aus Bodenkompartment_{n+1} + Pflanzenaufnahme

Input = Sickerung aus Bodenkompartment_n

Erläuterungen:

Der Mineralboden ist durchwurzelt. Es sind deshalb die zusätzlichen Säurequellen Kationenüberschuss, Abbau der Wurzelstreu und eventuelle aktive Säureabgaben zu berücksichtigen. Hier entziehen sich die beiden letztgenannten Einzelprozesse einer getrennten Quantifizierung, weshalb die Berechnung analog zur organischen Auflage in Summa anhand der vorliegenden Jahresfrachten vorgenommen wird.

Weitere Schwierigkeiten ergeben sich aus folgenden Tatsachen: 1. Meist ist der von Pflanzen aufgenommene N_{ges} bekannt, nicht jedoch die jeweiligen Anteile des NH_4^+ bzw. NO_3^- . Diese müssen deshalb geschätzt werden. 2. Die Menge der Wurzelstreu, die im langjährigen Mittel umgesetzt wird und deren Gehalt an S_{org} ist in der Regel unbekannt und muss geschätzt werden.

Die Säureproduktion in dieser Definition kann im Mineralboden negative Werte annehmen, da namentlich im Ah-Horizont R-COO^- meist deutlich durch weitergehenden mikrobiellen Abbau abnimmt. Dabei wird Hydrogencarbonat gebildet, das bei $\text{pH} < 5$ ein Proton puffert und als CO_2 ausgast. Damit ist diese Form der Pufferung, die langfristig keinen Substanzverlust bedeutet von den anderen unterscheidbar, bei denen pro gepuffertem Proton ein Kationenäquivalent im Output entsteht, das aus der Aufzehrung des Mineralbestands stammt.

4 Input Hydrosphäre > 1 m

Der Input in die Hydrosphäre unterhalb 1 m (in das Grundwasser) wird dem Sickerwasser-Output in der gleichen Tiefe gleichgesetzt.

Kritik und Vergleich des Modellansatzes

Der hier dargestellte Modellansatz ist anwendbar an Standorten, bei denen räumlich und zeitlich hochaufgelöst Stoffflussmessungen durchgeführt werden (Intensiv-Messstellen). Hochaufgelöste Stoffflussmessungen sind die Grundlage für differenzierte Umweltprognosen für Stoffflüsse von anorganischen und organischen Spurenstoffen. Dabei steht die tiefen- bzw. horizontdifferenzierte Betrachtung im Vordergrund, um die Dynamik der Versauerung und der Filter- und Pufferprozesse der ungesättigten Zone zu berücksichtigen.

Für einen flächenhaften Ansatz ist geplant, den Modellansatz zu vereinfachen. Ein vereinfachtes Modell verwendet z.B. UBA (2003), wo die Pedosphäre auf eine Schicht (den Wurzelraum) reduziert wird. Ein weiterer Unterschied zwischen UBA (2003) und dem hier dargestellten Ansatz ist beispielsweise, dass die Verwitterungsrate (Eingangsparameter für Critical Loads-Berechnung) in UBA (2003) mit Hilfe von einfachen Bodenkartierdaten und gebietsfremden Untersuchungsergebnissen geschätzt wird. Hingegen wird die Verwitterung an den Intensiv-Messstellen über Stoffflussmessungen gemessen.

Literatur

- Atkins (1987): Physikalische Chemie. VCH Verlag Weinheim 1987.
- Bliefert C. (1988): pH-Wert-Berechnungen. VCH Verlag Weinheim 1988.
- Fischer, W. R. (2003): Bodenchemie. Script SS 2003. Inst. f. Bodenkunde, Universität Hannover.
- Holleman-Wiberg (1976): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. De Gruyter 1976.
- Ihle P., Bieber E. & D. Kallweit (2001): Das Depositionsmessnetz des Umweltbundesamtes.- In Ihle [Hrsg]: Atmosphärische Deposition, 240 S., Teubner-Verlag, Stuttgart.
- LfU Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1997): Bodenversauerung - Ursachen, Auswirkungen, Maßnahmen. Kurzfassung einer Literaturstudie. Texte und Berichte zum Bodenschutz.
- Scheffer/Schachtschabel (1992): Lehrbuch der Bodenkunde. Enke Verlag, Stuttgart 1992.
- Streitwieser/Heathcock (1986): Organische Chemie. VCH Verlag Weinheim 1986.
- D'ans Lax (1967): Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band I. Springer 1967.
- Vauck, Müller (1989): Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik.
- Jungk (1968): Die Alkalität der Pflanzenasche als Maß für den Kationenüberschuss in der Pflanze. Zeitschr. f. Pflanzenernährung und Bodenkunde 120, 99-105.
- Martell Arthur, Smith Robert (1976): Critical Stability Constants. Vol. 4 Inorganic complexes. Plenum press NY 1976.
- SRU Sachverständigenrat für Umweltfragen (2000): Umweltgutachten 2000. - Bundestags-Drucksache 14/3363.
- Stumm, Morgan (1996): Aquatic Chemistry. Wiley Interscience.
- UBA (2003): Mapping of ecosystem specific long-term trends in deposition loads and concentrations of air pollutants in Germany and their comparison with Critical Loads and Critical Levels. Final report 299 42 210. CD mit 700 MB.

Impressum

Herausgeber	UMEG Zentrum für Umweltmessungen, Umwelterhebungen und Gerätesicherheit Baden-Württemberg
Titel	Säurebilanzmodellansatz Baden-Württemberg
Ausgabe	Oktober 2003
Kennung	U26-S1-N03 (ehem. U27-SH-DBW01-de)
©	Nachdruck und Versand bei Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet
Bezug	ab Juni 2009 http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/91063/ ID Umweltbeobachtung U26-S1-N03