

Aus dem Institut für Agrartechnik und Landeskultur
(Direktor: Prof. Dr. P. Pickel)

der

Landwirtschaftlichen Fakultät
(Dekan: Prof. Dr. P. Pickel)

der

Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

***Verlagerung von Sulfat in Böden und Ableitung von Empfehlungen zur
Steuerung des Eintrags in das Grundwasser***

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor agriculturarum (Dr. agr.)

vorgelegt von
Diplomingenieur für Umweltschutz und Raumordnung
Diplomingenieur für Bauingenieurwesen (FH)
Guido Richter

geb. am 09. Juli 1973
in Leipzig

Gutachter: Prof. Dr. R. Meißner
Prof. Dr. H. Borg
Prof. Dr. B. Scheffer

Verteidigung am: 27.10.2003

Halle/Saale 2003

Inhalt

Inhalt	III
Zusammenfassung	V
Summary	XI
Abkürzungsverzeichnis	XVI
Abbildungsverzeichnis	XX
Tabellenverzeichnis	XXIII
Abbildungen im Anhang	XXIV
Tabellen im Anhang	XXVI
1 Einführung	1
1.1 Problemstellung.....	1
1.2 Zielsetzung	2
1.3 Komponenten der Schwefelbilanz	6
2 Material und Methoden.....	19
2.1 Messmethoden.....	19
2.2 Differenzierung des Sulfat-Schwefelaustrages nach Quellen.....	23
2.3 Ermittlung der Sulfatretardation im Boden	25
2.3.1 Grundlagen des Wasser- und Stofftransports	25
2.3.2 Ursachen der Sulfatretardation im Boden	26
2.3.3 Mathematische Beschreibung der Sulfatretardation.....	29
2.3.4 Wahl der Tracer	36
2.3.5 Verlagerung der Tracer.....	38
2.4 Bilanzierung und Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages.....	42
2.4.1 Bilanzierung.....	42
2.4.2 Steuerung	45
2.5 Schwefeldüngemittel	47
3 Ergebnisse.....	50
3.1 Differenzierung des Sulfat-Schwefelaustrages nach Quellen.....	50
3.1.1 Versuchsbedingungen	50
3.1.2 Wasserhaushalt.....	52
3.1.3 Schwefelbilanz.....	53
3.1.4 Zusammenfassung	62

3.2	Ermittlung der Sulfatretardation im Boden - Lysimeterstation Brandis.....	62
3.2.1	Versuchsbedingungen	62
3.2.2	Wasserhaushalt	63
3.2.3	Schwefelbilanz.....	65
3.2.4	Zusammenfassung	75
3.3	Ermittlung der Sulfatretardation im Boden - Tracerversuche.....	76
3.3.1	Versuchsbedingungen	76
3.3.2	Ergebnisse ausgewählter Tracerversuche	79
3.3.3	Sulfatretardation in Abhängigkeit vom Tongehalt	86
3.3.4	Zusammenfassung	91
3.4	Bilanzierung und Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages.....	92
3.4.1	Versuchsbedingungen	92
3.4.2	Schwefeleintrag und Schwefelentzug durch das Erntegut.....	98
3.4.3	Entwicklung des Sulfat-Schwefelaustrages - Kumulative Bilanzierung	104
3.4.4	Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages	110
3.4.5	Zusammenfassung	118
3.5	Auswirkungen von Schwefeldüngemitteln.....	119
3.5.1	Versuchsbedingungen	119
3.5.2	Wasserhaushalt	121
3.5.3	Schwefelbilanz.....	121
3.5.4	Zusammenfassung	125
4	Diskussion und Forschungsbedarf.....	127
5	Literatur.....	132
6	Anhang.....	145
A1	Beschreibung der Untersuchungsgebiete und Tracerflächen.....	147
A2	Herleitung des Retardationsfaktors R aus der Stofftransportgleichung	161
A3	Berechnung der Retardationsfaktoren in den Tracerversuchen	167
A4	Jährliche Schwefelbilanzierung der Anbauvariante Extensiver Landbau.....	171
A5	Körnungsverteilung und Verlagerungskurven von Tracerflächen	175
A6	Bewirtschaftung der Lysimeter der Station Falkenberg	189
A7	Erträge und Schwefelgehalte des Erntegutes der Station Falkenberg	195
A8	Kumulative Schwefelbilanzierung der Lysimeter in Falkenberg.....	199
A9	Kalkulationen im Bewirtschaftungsregime Schwefel-Düngung.....	205

Zusammenfassung

In den letzten 25 Jahren ist in vielen Wasserfassungen in Deutschland ein deutlicher Anstieg der Sulfatkonzentration im Rohwasser zu verzeichnen. Zur Einhaltung des bis 2002 gültigen Trinkwassergrenzwertes von 240 mg SO₄/L waren bereits an einigen Standorten wasserwirtschaftliche und technologische Maßnahmen erforderlich (NESTLER & GRISCHEK, 2003). Als Ursache werden komplexe Beziehungen zwischen verschiedenen Schwefelquellen, Eintragungspfad und im Boden ablaufenden Prozessen gesehen.

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen „Wasserversorgung und Sulfatbelastung des Grundwassers unter land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen“ förderte das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) ein interdisziplinäres Forschungsverbundprojekt. Im Rahmen dieses Projektes führte das UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Bodenforschung, Lysimeterstation Falkenberg „Lysimeter- und Feldversuche zum Sulfateintrag ins Grundwasser - eine Grundlage zur Ableitung umweltgerechter Landbewirtschaftungsmaßnahmen“ (Förderkennzeichen 02 WT 9933/6) durch. Die vorliegende Arbeit war Bestandteil dieses Projektes.

Die Untersuchungen wurden in den Gebieten Mockritz bei Torgau, Bramstedt bei Bremen, Karlsruhe und Schaugraben bei Seehausen (Altmark) sowie auf Lysimetern der UFZ - Lysimeterstation Falkenberg bei Seehausen (Altmark) und der Lysimeterstation Brandis bei Leipzig durchgeführt. Die Auswahl der Gebiete und Lysimeterstationen erfolgte in Abstimmung mit den Partnern des BMBF-Projektverbundes: HTW Dresden, TU Dresden, ZALF Müncheberg, DVGW-TZW Karlsruhe, TU Hamburg-Harburg.

Die speziellen Zielstellungen dieser Arbeit bestanden in der:

- Differenzierung des Sulfat-Schwefelaustrages nach Quellen
- Ermittlung der Sulfat-Retardation in Böden
- Bilanzierung des Sulfat-Schwefelaustrages
- Evaluierung von Möglichkeiten zur Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages
- Aufklärung der Auswirkung von Schwefeldüngemitteln auf den Sulfat-Schwefelaustrag.

Es wurden folgende wesentliche Erkenntnisse gewonnen:

Differenzierung des Sulfat-Schwefelaustrages nach Quellen

Mit dem Inkrafttreten der neuen Trinkwasserverordnung (TRINKWV, 2001) ab 1.1.2003 ist Sulfat als Indikatorparameter eingestuft. Bei Sulfatkonzentrationen zwischen 240 mg/L und 500 mg/L wird eine Differenzierung zwischen geogen und nicht geogen eingetragenen Schwefel gefordert. Ein Ziel dieser Arbeit bestand in der Differenzierung des Sulfat-Schwefelaustrages nach Quellen. Die Untersuchungen wurden am Beispiel von 24 wägbaren, 3 m tiefen Lysimetern der Station Brandis bei Leipzig durchgeführt. Die Lysimeter sind in 8 Lysimetergruppen (unterschiedliche Standortbedingungen) untergliedert und mit Saugsonden in den Tiefenstufen 5 dm, 15 dm und 25 dm ausgestattet.

Unter Berücksichtigung der jährlichen Sickerwassermenge gelang es, die im Porenwasser gemessenen Sulfatkonzentrationen mit guter Näherung zu berechnen ($r = 0,82$). Es wurde der Nachweis erbracht, dass die Sulfatkonzentrationen im Porenwasser der Lysimeter in 5 dm Tiefe hauptsächlich von den nicht geogenen Schwefelquellen atmosphärische Deposition, Düngung und Nettomineralisation (abzüglich des Schwefelpflanzenentzuges) abhängig waren. Der Differenzbetrag zum Sulfat-Schwefelaustrag im Sickerwasser wurde durch geogene Schwefelquellen verursacht, beispielsweise durch lösliche Sulfate oder oxidierbare Schwefelverbindungen. Es wurde gezeigt, dass im Zeitraum 1994 - 2001 durch die auf den Lysimetern der Station Brandis durchgeführten Landwirtschaftsmaßnahmen keine Überschreitung des Indikatorwertes für Sulfat erfolgte. Mit zunehmendem geogenen Schwefeleintrag stieg der Sulfat-Schwefelaustrag an. Entsprechend war zu erwarten, dass der Rückgang nicht geogener (anthropogener) Schwefelquellen den Sulfat-Schwefelgesamtaustrag unter Standorten mit einem niedrigen Anteil geogener Schwefelquellen stark vermindert und bei Standorten mit einem hohen Anteil geogener Schwefelquellen keine oder nur geringfügige Verringerungen zu erwarten sind. Mit steigendem Anteil geogener Schwefelquellen vermindern sich die Möglichkeiten zur Steuerung der Sulfatkonzentration im Grundwasser durch landwirtschaftliche Maßnahmen.

Ermittlung der Sulfatretardation in Böden

Die Auswaschung von anorganischem Sulfat aus dem Boden wurde bereits von einer Vielzahl von Autoren untersucht. Hiernach wird pflanzenverfügbares Sulfat durch perkolierendes Niederschlagswasser sehr schnell in tiefere Bodenschichten verlagert und stellt eine potentielle Gefährdung des Grundwassers dar. In der Literatur finden sich aber auch Hinweise über das Vorhandensein von sorbiertem Sulfat in zahlreichen Böden. Aus diesen Untersuchungen leitet sich eine verminderte Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat in Richtung Grundwasser ab. Es steht damit für längere Zeit für die Pflanzenaufnahme zur Verfügung. Durch die Sorption des Sulfates am Bodenkörper tritt der Eintrag in das

Grundwasser zeitlich verzögert auf. Prinzipiell ist die Sorption von Sulfat an zahlreichen Bodeninhaltsstoffen, wie z.B. Al- und Fe-Hydroxiden, Sesquioxiden, organischer Substanz und an Tonmineralen möglich. Aus der Literatur sind keine Untersuchungen zur Sulfatretardation in der ungesättigten Bodenzone bekannt. Zur Aufklärung dieser Fragestellung wurden bereits vorhandene Daten der Lysimeteranlage in Brandis ausgewertet und neue Versuche im Freiland sowie auf der Lysimeteranlage in Falkenberg angelegt.

In den Lysimetern der Anlage Brandis wurde die Entwicklung des Schwefelgesamteintrages von 1994 bis 2001 mit der Entwicklung des Sulfat-Schwefelaustrages und der mittleren Verweilzeit des Sickerwassers im Lysimeterkörper verglichen. Bei 4 der 8 Lysimetergruppen wurden Hinweise darauf gefunden, dass Sulfat beim Transport durch den Bodenkörper retardiert wird. Die Quantifizierung der Sulfatretardation war auf Grund der allmählichen Entwicklung des Schwefelgesamtein- und Sulfat-Schwefelaustrages nicht möglich.

Da die Sulfatretardation mit den Lysimetern der Anlage in Brandis nicht quantifiziert werden konnte, wurden in den Untersuchungsgebieten Mockritz bei Torgau, Bramstedt bei Bremen, Karlsruhe und Schaugraben bei Seehausen (Altmark) insgesamt 16 sowie auf der jetzigen UFZ-Lysimeteranlage Falkenberg (Altmark) 2 weitere Tracerversuche angelegt. Zur Erfassung der Wasser- und Sulfatbewegung im Boden wurden Kaliumbromid (KBr) und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bzw. Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) verwendet. Mit den durchgeführten Tracerversuchen konnte gezeigt werden, dass beim Transport des Sulfates durch die ungesättigte Bodenzone eine Retardation und damit eine Verminderung der Verlagerungsgeschwindigkeit dieses Stoffes stattfinden kann. Mit steigendem Tongehalt der Böden wurde eine Zunahme der Sulfatretardation festgestellt. Die höchste Sulfatretardation ($R_{\text{SO}_4} = 2,5$) wurde bei einem Tongehalt von 48% einer Tracerfläche im Untersuchungsgebiet Mockritz ermittelt. Die Sorptionsstärke (σ) der Tonfraktion scheint innerhalb eines Untersuchungsgebietes weitgehend konstant zu sein. Sie unterscheidet sich jedoch zwischen den Untersuchungsgebieten. Dies lässt sich mit der geologischen Entstehung der Gebiete und einer daraus folgenden unterschiedlichen Zusammensetzung der Tonfraktion begründen. Des Weiteren wurden Hinweise auf eine zusätzliche Sorption von Sulfat an der organischen Substanz gefunden. Die genauen Mechanismen der Sulfatretardation konnten noch nicht geklärt werden und bedürfen weiterer Forschungsarbeit. Die Ergebnisse stellen eine wesentliche Grundlage für die Modellierung des Sulfattransportes sowohl in der ungesättigten als auch in der gesättigten Bodenzone dar.

Bilanzierung des Sulfat-Schwefelaustrages

Für die detaillierte Beurteilung der Wirkung des Schwefeleintrages auf den Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser ist die Bilanzierung der Schwefelein- und -austräge notwendig. Hierzu wurden bereits vorhandene Daten von insgesamt 94 Lysimetern unterschiedlicher Bewirtschaftung auf der UFZ-Lysimeteranlage in Falkenberg (Altmark) für den Zeitraum von 1991/92 bis 2001/02 ausgewertet. Da der Sulfat-Schwefelaustrag am Ende der effektiven Durchwurzelungstiefe in der Regel stark von der jährlichen Sickerwassermenge überprägt war, musste ein geeignetes Verfahren zur Aufklärung dieses Zusammenhanges entwickelt werden. Dieses als „Kumulative Bilanzierung“ bezeichnete Verfahren erlaubt die Beurteilung der Auswirkungen eines veränderten Schwefeleintrages auf den Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser, auch bei stark schwankenden jährlichen Sickerwassermengen.

Mit der Methode der Kumulativen Bilanzierung konnte gezeigt werden, dass es in Jahren mit geringem Sickerwasserabfluss zu einer Anreicherung des Schwefelvorrates im Boden kam, der in Jahren mit erhöhtem Sickerwasserabfluss zusätzlich zum „erwarteten“ Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser ausgewaschen wurde (instationärer Zustand). In diesen Phasen bestand zum Teil eine erhebliche Gefährdung des Grundwassers durch erhöhte Sulfat-Schwefelkonzentrationen und -Frachten. Das Sickerwasser von 5 der 8 untersuchten Anbauvarianten wies hier Sulfatkonzentrationen auf, die über dem Indikatorwert von 240 mg/L lagen.

In Phasen, in denen kein vermehrter Schwefelvorrat mehr im Boden vorhanden war und der Sulfat-Schwefelaustrag weitgehend dem kalkulierten Schwefelgesamteintrag entsprach, befand sich das System in einem stationären Zustand. In diesem Bereich sind die Summenlinien des Schwefelgesamtein- und -austrages linear und deckungsgleich. Anhand der Auswertung der stationären Zustände konnte gezeigt werden, dass die Verminderung des Schwefelgesamteintrages (1989/90 - 1994/95) bei den 8 betrachteten Anbauvarianten zu einem Rückgang des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser führte. In diesen Phasen wies das Sickerwasser der Anbauvarianten Sulfatkonzentrationen auf, die unter dem Indikatorwert von 240 mg/L lagen.

Evaluierung von Möglichkeiten zur Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages

Grundlage für die Ableitung von Strategien zur Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages bildeten Lysimeterversuche der UFZ-Anlage in Falkenberg. Es wurde der jährliche Schwefelentzug mit dem Erntegut sowie der jährliche Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser verschieden bewirtschafteter Anbauvarianten im Mittel der Jahre

1993/94 - 1997/98 verglichen. Der Zeitraum wurde gewählt, da nur hier auf allen untersuchten Anbauvarianten unveränderte Versuchsbedingungen vorlagen.

Eine Verminderung des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser kann durch die Verringerung des Schwefelgesamteintrages erreicht werden. Die Steigerung des Schwefelentzuges mit dem Erntegut durch eine Ertragssteigerung oder die Erhöhung der Schwefelgehalte im Erntegut sind als Steuerungsmaßnahmen nicht geeignet. Derartige Maßnahmen sind mit einem nicht beabsichtigten vermehrten Schwefeleintrag (z.B. Bewässerung) verbunden, der durch den erhöhten Schwefelentzug nicht kompensiert werden kann.

Aufklärung der Auswirkung von Schwefeldüngemitteln auf den Sulfat-Schwefelaustrag

Auf Grund des Rückganges des Schwefeleintrages aus atmosphärischer Deposition sowie durch Begleitstoffe in Düngemitteln wird in den letzten Jahren in vielen Regionen Deutschlands in der Landwirtschaft eine gezielte Schwefeldüngung in Erwägung gezogen. Die Anwendung von Schwefeldüngemitteln besitzt noch nicht absehbare Konsequenzen für die Trinkwasserqualität von vorrangig landwirtschaftlich bewirtschafteten Einzugsgebieten (NESTLER & GRISCHEK, 2003). Zur Aufklärung dieser Fragestellung wurde im Jahr 2000/01 auf der Anlage in Falkenberg ein spezielles Lysimeterexperiment unter Verwendung der Schwefeldüngemittel Hydrosulfan, Schwefelsaures Ammoniak (SSA) und Kieserit angelegt.

Die Ergebnisse des Bewirtschaftungsregimes Schwefel-Düngung haben gezeigt, dass der durch die zusätzliche Schwefeldüngung verursachte Schwefelmehreintrag zu einem Ansteigen des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser um etwa diesen Betrag führte. Mit Hilfe einer $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopenanalyse im Sickerwasser der Lysimeter wurde nachgewiesen, dass der Anteil des Düngemittel-Schwefels in Abhängigkeit vom verwendeten Mineraldünger verschieden war. Im Mittel der Jahre 2000/01 - 2001/02 betrug der Anteil des Hydrosulfan-Schwefels am gesamten im Sickerwasser gemessenen Sulfat bei Grünland und bei Ackerland ca. 16%, der des Kieserit-Schwefels 66%. Der Schwefel des Schwefelsauren Ammoniaks konnte im Sickerwasser nicht nachgewiesen werden. Es wird davon ausgegangen, dass die verschiedenen Schwefelformen der Düngemittel im Boden mit unterschiedlicher Geschwindigkeit verlagert bzw. gegen andere Schwefelspeicher ausgetauscht wurden. Auch eine unterschiedliche Pflanzenverfügbarkeit muss in Betracht gezogen werden. Um eine grundwasserschonende Landbewirtschaftung zu gewährleisten, wird unter den geprüften Versuchsbedingungen der Einsatz von Schwefeldüngemitteln nicht empfohlen. Es ist anzumerken, dass der Versuchszeitraum von 2 Jahren (2000/01 - 2001/02) für eine abschließende Beurteilung nicht ausreichend ist. Des Weiteren

bestand eine ausreichende Schwefelversorgung der Pflanzen. Daher wird angeregt, die Schwefel-Düngeversuche weiterzuführen.

Ausblick

Basierend auf den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen wurde, in Zusammenarbeit mit den anderen Partnern dieses vom BMBF-geförderten Verbundprojektes, ein Handbuch „Sulfat im Grundwasser“ erarbeitet. Die darin zusammenfassend dargestellten Ergebnisse und Empfehlungen sollen vor allem von Wasserversorgern, Umweltfachbehörden, Ingenieurbüros sowie Land- und Forstwirten genutzt werden, um Lösungsstrategien für die im jeweiligen Gebiet anstehenden „Sulfatprobleme“ entwickeln zu können.

Der mit den vorgestellten Ergebnissen erreichte und in dieser Arbeit dokumentierte Bearbeitungsstand zur Verlagerung von Sulfat in Böden und zur Ableitung von Empfehlungen zur Steuerung des Eintrags in das Grundwasser kann nicht als abschließende Bewertung aufgefasst werden. Vielmehr stellt die Arbeit eine Grundlage zur Aufklärung der vielfältigen Quellen, Wechselwirkungen und Mechanismen beim Schwefeleintrag in das Grundwasser dar. Weiterführende Untersuchungen werden zu den folgenden Aspekten als sinnvoll erachtet:

- Differenzierung der Schwefelquellen in Böden
- Aufklärung der Ursachen der Sulfatretardation im Boden
- Detaillierte Erforschung der Schwefelnettomineralisation der organischen Substanz
- Aufklärung des Einflusses von Pflanzen mit besonders hohem Schwefelentzug (z.B. Raps) auf den Sulfat-Schwefelaustrag
- Auswirkung von Schwefeldüngemitteln auf den Sulfat-Schwefelaustrag in Gebieten mit Schwefelmangel.

Summary

Over the past 25 years there was a marked increase in the sulfate concentration in many water supply wells in Germany. It was due to complex relationships between various sulfur sources, immission pathways and processes in soils. At some locations management and technological measures had to be taken to meet the drinking water limit of 240 mg SO₄/L in force until the end of 2001.

To investigate causes and solutions of water quality problems brought about by high sulfate concentrations in groundwater in areas under agricultural land use or forestry, the "Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)" funded an interdisciplinary research project. The dissertation presented here is based on work carried out as part of this project by the UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Bodenforschung, Lysimeterstation Falkenberg. The main goals of the dissertation were to:

- identify the sources of sulfate leached from soils into groundwater
- assess sulfate retardation in soils
- quantify the sulfate balance
- evaluate strategies to reduce sulfate leaching
- investigate the effect of sulfur fertilization on sulfate leaching.

To meet these goals, field investigations were carried out on sites at Mockritz near Torgau, Bramstedt near Bremen, Karlsruhe and Schaugraben near Seehausen (Altmark). In addition, lysimeter experiments were conducted at the Falkenberg lysimeter station of the UFZ near Seehausen (Altmark) and the lysimeter station Brandis near Leipzig. The sites were selected in agreement with the other participants of the project: HTW Dresden, TU Dresden, ZALF Müncheberg, DVGW-TZW Karlsruhe and TU Hamburg-Harburg. The most important results in the dissertation are briefly outlined below.

Sources of sulfate leached from soils into groundwater

In the new drinking water guideline, which came into effect on 01.01.2003, the maximum permissible value of the sulfate concentration was reclassified from a limit to a reference value. The latter may be exceeded under certain circumstances. For sulfate concentrations between 240 mg/L and 500 mg/L the guideline demands a differentiation between soil borne and non soil borne sulfate sources. This differentiation was one goal of the dissertation. Investigations to that end were carried out at the Brandis lysimeter station using 24

weighable lysimeters of 3 m depth, which contain suction cups at 5 dm, 15 dm and 25 dm depth. The lysimeters are divided into 8 groups representing different site characteristics.

Taking into account the amount of seepage water, the sulfate concentrations in the soil water could be computed with reasonable accuracy ($r = 0,82$). It was shown that the sulfate concentrations in the soil water at 5 dm depth were mainly due to the non soil borne sulfur sources atmospheric deposition, fertilization and net mineralization of organic matter, while sulfur uptake by plants acted as a sink. The difference between the amount of sulfate observed at 5 dm depth and the amount leached out of the profile originated from soil borne sources such as soluble sulfates or oxidizable sulfur compounds. From 1994 to 2001 the reference value for sulfate was not exceeded in any of the land use schemes simulated on the Brandis lysimeters.

The fraction of soil borne sulfur increased with the total amount of sulfate leached. One can therefore expect the reduction in non soil borne (anthropological) sulfur sources, which occurred since 1989/90, to lead to a significant reduction in sulfate loads in seepage water at sites, where the loads are presently small. However, at sites, where the loads are currently high, there will be no or only a small reduction. As the contribution of soil borne sulfur sources to the sulfate load increases, the possibilities to influence sulfate concentrations in groundwater through land use practices decreases.

Assessment of sulfate retardation in soils

Past studies of sulfate leaching from soils found that plant available sulfate is quickly transported to deeper soil layers by percolating rainwater and therefore presents a potential threat to groundwater quality. In the literature there are also hints at the presence of sorbed sulfate in soils. Sorption reduces the speed of sulfate movement to the groundwater and thus increases its availability to plants, which may reduce the amount reaching the groundwater. In principle, various soil constituents can sorb sulfate, e. g. Al- and Fe-hydroxides, sesquioxides, organic matter and clay minerals.

For an initial assessment of sulfate sorption, data from the Brandis lysimeters for 1994 to 2001 were analyzed. The time course of sulfur inputs was compared with that of sulfate loads in seepage water and the mean residence time of this water in the lysimeters. In 4 of the 8 lysimeter groups there was evidence of sulfate retardation, but the data did not allow to quantify it. Therefore, a total of 16 tracer experiments were set up in fields at Mockritz, Bramstedt, Karlsruhe and Schaugraben and 2 on lysimeters at Falkenberg. Potassium bromide was employed to monitor water movement, gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and

magnesium sulfate ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) were used as sulfate source. These experiments showed that retardation of sulfate takes place in soils and slows down sulfate transport. The degree of retardation increased with clay content. It was strongest in a soil with 48% clay content at Mockritz, where sulfate moved 2.5 times slower than bromide (i.e. seepage water). Due to the different geology and resulting clay mineralogy, the sorption strength of the clay fraction was constant within, but varied between study areas. There were signs of sorption by organic matter, but the data were not sufficient to permit any detailed statements.

Quantification of the sulfate balance

A detailed analysis of the effect of sulfur input on sulfur leaching requires the quantification of sulfur inputs and removals. For that purpose, data from 1991/92 to 2001/02 from 94 lysimeters at Falkenberg under 8 land use management practices were reviewed. Because sulfate leaching through the bottom of the effective root zone strongly depends on the amount of seepage water, a method of data analysis was developed, which takes this into account. This method of "cumulative balancing" allows to assess the effect of changing sulfur inputs on sulfate leaching, even if the amount seepage water varies greatly from year to year.

Using cumulative balancing, it was demonstrated that in years with little seepage sulfur is accumulated in soils. In years with much seepage the accumulated amount is leached out in addition to the "normally expected" amount. During such periods there is a significant threat to groundwater quality due to high sulfate concentrations and loads in the seepage water. In 5 of the 8 land use management practices looked at here, the sulfate concentrations surpassed the reference value of 240 mg/L.

During periods when there is no accumulated sulfur left in the soil and sulfur input more or less equals sulfur removal, the sum curves for sulfur input and removal are congruous. Based on data from such "steady state" periods, the reduction in sulfur input since 1989/90 was shown to lead to a reduction in sulfate leaching under all 8 land use management practices studied. During steady state periods, sulfate concentrations in the seepage water were always below 240 mg/L.

Evaluation of strategies to reduce sulfate leaching

To identify possible strategies to reduce sulfate leaching, data from lysimeters at Falkenberg were selected, which allowed a comparison of annual sulfur removal with the harvested biomass and sulfate loss due to leaching under different land use management practices on various soil types. Suitable data were available for 1993/94 to 1997/98. They revealed that sulfate leaching can be reduced best by a reduction in sulfur input.

Increasing sulfur removal with the harvested biomass by effecting a yield increase or increasing the sulfur content of the biomass are infeasible strategies, because they involve an unintended increase in sulfur input (e. g. through irrigation), which is greater than the achievable increase in sulfur removal.

Effect of sulfur fertilization on sulfate leaching

Due to the declining input of sulfur from atmospheric deposition and fertilizer components over the past years, sulfur fertilization has come under discussion. Its consequences for water quality in catchments predominantly under agricultural land use are unclear. To address this problem, sulfur fertilization experiments were initiated on lysimeters at Falkenberg in 2000/01 using the sulfur fertilizers "Hydrosulfan", "Schwefelsaures Ammoniak (SSA)" and "Kieserit".

The results obtained so far show that the additional sulfur input through sulfur fertilization leads to an increase in the sulfate load in seepage water by about that amount. A $\delta^{34}\text{S}$ -isotope analysis of the seepage water demonstrated that the fraction of sulfur originating from fertilizer in it depended on the type of fertilizer employed. In 2000/01 and 2001/02 it averaged 16% for Hydrosulfan and 65% for Kieserit under pasture and field crops. Sulfur from SSA was not detected. Apparently, the various sulfur species in the fertilizers are transported at different speeds or exchanged against stored sulfur. There may be a difference in their availability to plants, too. To safeguard groundwater, the use of sulfur fertilizers is not recommended, if the sulfur content in the soil is sufficient for plant growths, which was the case at Falkenberg. So far, only 2 years of experimental data are available. This is too little for a final judgement. The experiments should therefore be continued.

Outlook

Based on the results presented here and on results from other parts of the BMBF-project, a handbook entitled "Sulfate in Groundwater" was written in conjunction with the other project participants. The information presented there is intended to help water supplier companies,

environmental agencies, consulting engineers, farmers and foresters to find solutions to water quality problems in their region arising from sulfate.

The work about the movement of sulfate in soils presented in the dissertation here should not be viewed as final. It is merely a first step to address the various sources, interactions and mechanisms during the passage of sulfur into groundwater. More research is necessary, in particular concerning the following topics:

- differentiation of sulfur sources in soils
- investigation of the mechanisms of sulfur retardation in soils
- determination of the net sulfur mineralization of soil organic matter
- influence of high sulfur use plants (e.g. rape) on sulfate leaching
- effect of sulfur fertilizers on sulfate leaching in regions with sulfur deficiencies.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen allgemein

a	Ionenaktivität [mol/L]
B1	Bezeichnung einer Tracerfläche in Bramstedt (B1 - B2)
Br	Brom
C	Ionenkonzentration [mol/L]
CDT	normierter Standard für die Bestimmung des $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes
C_m	Konzentration des Analyten in der mobilen Phase [mol/L-Flüssigkeit]
C_{org}	organischer Kohlenstoff [t/ha]
C_s	Konzentration des Analyten in der stationären Phase [mol/L-Feststoff]
C_t	Gesamtkohlenstoff [%] oder [t/(ha·30cm)]
DMA	Anteil des Düngemittel-Sulfates am Gesamtsulfat im Sickerwasser [%]
f	Aktivitätskoeffizient [-]
FK	Feldkapazität [mm/dm]
GNP	Grundwasserneubildungsperiode
GP	Gesamtporenvolumen [%]
H_2S	Schwefelwasserstoff
HEG	Haupterntegut
K	Verteilungskoeffizient des Analyten [-]
K1	Bezeichnung einer Tracerfläche in Karlsruhe (K1 - K4)
KAS	Kalk-Ammon-Salpeter
L1	Lysimeter 1 der Station Falkenberg
L2	Lysimeter 2 der Station Falkenberg
LF	Lysimeterfläche [m ²]
LG	Lysimetergruppe
LT	Lysimetertiefe [mm], [dm]
M1	Bezeichnung einer Tracerfläche in Mockritz (M1 - M4)
NEG	Nebenerntegut
nFK	nutzbare Feldkapazität [%]
$n\text{FK}_{\text{We}}$	nutzbare Feldkapazität der Wurzelzone [mm]
PWP	Permanenter Welkepunkt [%]
R_f	Retardationsfaktor des Analyten [-]
S	Schwefel
S1	Bezeichnung einer Tracerfläche im Schaugraben (S1 - S5)
S_{Eintrag}	jährlicher Schwefeleintrag aus nicht geogenen Quellen [kg/ha]

S_{Entzug}	jährlicher Schwefelentzug mit dem Erntegut [kg/ha]
S_{geo}	jährliche Sulfat-Schwefelfracht aus geogenen Quellen [kg/ha]
S-HEG	Schwefelgehalt im Haupterntegut [%]
S-NEG	Schwefelgehalt im Nebenerntegut [%]
S_{ngeo}	jährliche Sulfat-Schwefelfracht aus nicht geogenen Quellen [kg/ha]
SO_4	Sulfat
$SO_{4/\text{geo}}$	Sulfatkonzentration im Porenwasser aus geogenen Quellen [mg/L]
$SO_{4/\text{ges}}$	Gesamte gemessene Sulfatkonzentration im Sickerwasser [mg/L]
$SO_{4/\text{ngeo}}$	Sulfatkonzentration im Porenwasser aus nicht geogenen Quellen [mg/L]
$SO_{4\text{in}5\text{dm}}$	gemessene Sulfatkonzentration im Porenwasser in 5 dm Tiefe [mg/L]
$SO_4\text{-S}$	Sulfat-Schwefel
$SO_{4\text{stat}(X)}$	Sulfatkonzentration im stationären Zustand im Jahr X [mg/L]
S_{org}	organischer Schwefel [kg/(ha·30cm)]
SSA	Schwefelsaures Ammoniak
S_t	Gesamtschwefel [kg/(ha·30cm)]
SW	jährliche Sickerwassermenge [mm]
t_{Br}	sickerwasserbezogene Verweilzeit von Bromid [mm]
TG	Tongehalt [%]
t_m	Totzeit [min]
TM-HEG	Trockenmasse des Haupterntegutes [dt/ha]
TM-NEG	Trockenmasse des Nebenerntegutes [dt/ha]
t_r	Retentionszeit [min]
TRD	Trockenrohdichte [g/cm ³]
t_{SO_4}	sickerwasserbezogene Verweilzeit von SO_4 [mm]
TSW	sickerwasserbezogene Tracerverlagerung [mm/L]
VG	mittlere Verlagerungsgeschwindigkeit [dm/a]
V_m	Volumen der mobilen Phase [mL-Flüssigkeit]
VP	Vegetationsperiode
V_s	Volumen der stationären Phase [mL-Feststoff]
VWZV	Verweilzeitvolumen [L]
VZ	mittlere Verweilzeit des Sickerwassers im Lysimeter [a]
Z_m	mittlere Verlagerungsstrecke der mobilen Phase [mm]
Z_r	mittlere Verlagerungsstrecke des retardierten Analyten [mm]
β	Phasenverhältnis [-]
$\delta^{34}\text{S}$	Verschiebung des $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisses der Probe gegen den Standard [-]
$\delta^{34}\text{S}_{\text{DM}}$	$\delta^{34}\text{S}$ -Wert der Schwefelspezies des Düngemittels [-]

$\delta^{34}\text{S}_{\text{SW}(=)}$	$\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfates im Sickerwasser vor der Düngemittelapplikation [-]
$\delta^{34}\text{S}_{\text{SW}(\text{DM})}$	$\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfates im Sickerwasser entsprechend dem Anteil des Düngemittel-Sulfates [-]
σ	Sorptionsstärke [-]

In der Lysimeteranlage Falkenberg verwendete Fruchtarten

Bra I	Brache mit Abfuhr
Bra II	Brache ohne Abfuhr
FR	Futtermispel
GL 2	Grünland 2-Schnittnutzung
GL 3	Grünland 3-Schnittnutzung
GL 4	Grünland 4-Schnittnutzung
GL 5	Grünland 5-Schnittnutzung (simulierte Weidenutzung)
GU	Grasuntersaat
Ha	Hafer
Ka	Kartoffeln
Klee	Kleegrass
KöE	Körnererbsen
Ma	Mais
MS	Mais-Sonnenblumen-Gemisch
ÖR	Ölrettich
Rü	Rübsen
SG	Sommergerste
WG	Wintergerste
WW	Winterweizen
ZR	Zuckerrüben

Bezeichnung Lysimetergruppen der Station Brandis

A5	Lysimetergruppe der Station Brandis
B4	Lysimetergruppe der Station Brandis
B8	Lysimetergruppe der Station Brandis
C1	Lysimetergruppe der Station Brandis
C11	Lysimetergruppe der Station Brandis
C7	Lysimetergruppe der Station Brandis
D9	Lysimetergruppe der Station Brandis
D10	Lysimetergruppe der Station Brandis

Anbauvarianten aus dem Bewirtschaftungsregime V Bodenarten

S/AL/50	Bodenart Sand, Ackerland, 50% der ortsüblichen Mineraldüngung
S/AL/100	Bodenart Sand, Ackerland, 100% der ortsüblichen Mineraldüngung
S/AL/150	Bodenart Sand, Ackerland, 150% der ortsüblichen Mineraldüngung
S/GL/50	Bodenart Sand, Grünland, 50% der ortsüblichen Mineraldüngung
S/GL/100	Bodenart Sand, Grünland, 100% der ortsüblichen Mineraldüngung
S/GL/150	Bodenart Sand, Grünland, 150% der ortsüblichen Mineraldüngung
sL/AL/50	Bodenart sandiger Lehm, Ackerland, 50% der ortsüblichen Mineraldüngung
sL/AL/100	Bodenart sandiger Lehm, Ackerland, 100% der ortsüblichen Mineraldüngung
sL/AL/150	Bodenart sandiger Lehm, Ackerland, 150% der ortsüblichen Mineraldüngung
sL/GL/50	Bodenart sandiger Lehm, Grünland, 50% der ortsüblichen Mineraldüngung
sL/GL/100	Bodenart sandiger Lehm, Grünland, 100% der ortsüblichen Mineraldüngung
sL/GL/150	Bodenart sandiger Lehm, Grünland, 150% der ortsüblichen Mineraldüngung
L/AL/50	Bodenart Lehm, Ackerland, 50% der ortsüblichen Mineraldüngung
L/AL/100	Bodenart Lehm, Ackerland, 100% der ortsüblichen Mineraldüngung
L/AL/150	Bodenart Lehm, Ackerland, 150% der ortsüblichen Mineraldüngung
L/GL/50	Bodenart Lehm, Grünland, 50% der ortsüblichen Mineraldüngung
L/GL/100	Bodenart Lehm, Grünland, 100% der ortsüblichen Mineraldüngung
L/GL/150	Bodenart Lehm, Grünland, 150% der ortsüblichen Mineraldüngung
Lö/AL/50	Bodenart Löss, Ackerland, 50% der ortsüblichen Mineraldüngung
Lö/AL/100	Bodenart Löss, Ackerland, 100% der ortsüblichen Mineraldüngung
Lö/AL/150	Bodenart Löss, Ackerland, 150% der ortsüblichen Mineraldüngung
Lö/GL/50	Bodenart Löss, Grünland, 50% der ortsüblichen Mineraldüngung
Lö/GL/100	Bodenart Löss, Grünland, 100% der ortsüblichen Mineraldüngung
Lö/GL/150	Bodenart Löss, Grünland, 150% der ortsüblichen Mineraldüngung

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Lage der Untersuchungsgebiete Mockritz, Bramstedt, Karlsruhe und Schaugraben, sowie der Lysimeterstationen Falkenberg und Brandis	3
Abb. 2:	Komponenten der Schwefelbilanz	6
Abb. 3:	Übersicht über die wichtigsten atmosphärischen Schwefelquellen	7
Abb. 4:	Atmosphärische Depositionsvorgänge und Erfassungsmethoden. Eigene Darstellung verändert nach LAWA (1998)	8
Abb. 5:	Entwicklung der jährlichen Sulfat-Schwefeldeposition in Deutschland ab 1868 (vorwiegend nasse Deposition)	10
Abb. 6:	Entwicklung des Verhältnisses Sulfat-Schwefel-bulk-/ -wet-only-Deposition an den Standorten Falkenberg bzw. Seehausen von 1986 bis 1989 und von 1994 bis 1998	11
Abb. 7:	Sulfat-Schwefel-bulk-Deposition in Deutschland im Jahr 2000. Eigene Darstellung nach Daten des Umweltbundesamtes	13
Abb. 8:	Peakverbreiterung durch unterschiedliche Weglängen bei a) kleinen und b) großen Poren sowie durch c) unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten im Porenquerschnitt und d) Longitudinaldiffusion durch Konzentrationsunterschiede	26
Abb. 9:	Maximale Sulfat- und Kalziumaktivität in der Bodenlösung entsprechend des Löslichkeitsproduktes von Gips ($L_{\text{Gips}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ [mol/L]}^2$)	28
Abb. 10:	Schematischer Vergleich a) einer Messanordnung in der Dünnschichtchromatographie mit b) einem Tracerversuch im Feld. Das Ergebnis ist c) ein inneres Chromatogramm	34
Abb. 11:	Schematischer Vergleich a) einer chromatographischen Säule mit b) einem Lysimeter. Das Ergebnis ist c) ein äußeres Chromatogramm	35
Abb. 12:	Interpretation der Tracerverlagerungstiefe: a) regulärer Konzentrationspeak, b) abgeplatteter Konzentrationspeak, c) zusätzlicher Bromidpeak durch kapillaren Aufstieg, d) „gesättigte“ Sulfatfront	41
Abb. 13:	Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes, dargestellt an einem konstruierten Beispiel	43
Abb. 14:	Schematische Aufteilung der Lysimeter der Station Brandis	52
Abb. 15:	Mittlere jährliche Sickerwassermenge (1994 - 2000) der 8 Lysimetergruppen in Abhängigkeit von der nutzbaren Feldkapazität der Wurzelzone (nFK_{We})	53
Abb. 16:	Mittlere Sulfatkonzentrationen im Poren- und Sickerwasser der 8 Lysimetergruppen als Funktion der Tiefe (Mittelwerte 1994 - 2000)	57
Abb. 17:	Vergleich von gemessener (SO_{4in5dm}) und berechneter ($SO_{4/ngeo}$) mittlerer Sulfatkonzentration im Porenwasser in 5 dm Tiefe (1994 - 2000) in zwei Varianten (a und b)	58
Abb. 18:	Berechnete mittlere jährliche Sulfat-Schwefelfracht unter den 8 Lysimetergruppen getrennt nach nicht geogener und geogener Herkunft (1994 - 2000)	60
Abb. 19:	Gemessene gesamte und berechnete geogene Sulfatkonzentration im Sickerwasser der 8 Lysimetergruppen (1994 - 2000)	61

Abb. 20: Jährliche Niederschlagsmenge sowie minimale und maximale Sickerwassermengen der 4 Versickerungstypen (1994 - 2001)	63
Abb. 21: Entwicklung der jährlichen Sulfat-Schwefeldeposition am Standort Brandis zwischen 1988 und 2001	66
Abb. 22: Entwicklung des jährlichen Schwefelgesamteintrages in die Lysimeter der Station Brandis von 1988 bis 2001.....	68
Abb. 23: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe A5.....	69
Abb. 24: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe B4.....	70
Abb. 25: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe C1.....	70
Abb. 26: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe B8.....	72
Abb. 27: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe C7.....	72
Abb. 28: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe C11.....	72
Abb. 29: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe D9.....	74
Abb. 30: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe D10.....	74
Abb. 31: Mittlere jährliche Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter (1994 und 2001)	75
Abb. 32: Tiefenverteilung der Körnung der Fläche M2	79
Abb. 33: Tiefenverteilung der Bromid- und Sulfatkonzentration im Boden der Fläche M2. Tracerapplikation: 12/1999, Probenahmen: a) 03/2000 (GNP 1), b) 11/2000 (VP 1), c) 04/2001 (GNP 2), d) 11/2001 (VP 2)	81
Abb. 34: Kumulative Entwicklung des Niederschlages am Erdboden sowie der Sickerwassermengen der Lysimeter L1 und L2 über den Untersuchungszeitraum April 2000 bis August 2002.....	83
Abb. 35: Kumulierte Tracerfrachten als Funktion der kumulierten Sickerwassermenge des Lysimeters L1.....	85
Abb. 36: Kumulierte Tracerfrachten als Funktion der kumulierten Sickerwassermenge des Lysimeters L2.....	85
Abb. 37: Gemessene Sulfatretardation der Freiland- und Lysimeterversuche in Abhängigkeit vom Tongehalt der Böden	87
Abb. 38: Vergleich der gemessenen und berechneten Retardationsfaktoren (R_{SO_4}).....	91
Abb. 39: Schematische Aufteilung des Bewirtschaftungsregimes Bodenarten	96
Abb. 40: Schematische Aufteilung des Bewirtschaftungsregimes Schwefel-Düngung. Durch den geringen Schwefelgehalt des Düngemittels KAS (S = 0,15%) können die entsprechenden Anbauvarianten als „Null-Variante“ verwendet werden.....	96

Abb. 41: Niederschlag und atmosphärische Sulfat-Schwefeldeposition (bulk) am Standort Falkenberg von 1989/90 bis 2001/01	98
Abb. 42: Monatliche Sulfatkonzentration im Niederschlagswasser sowie Sulfat-Schwefeldeposition (bulk) am Standort Falkenberg für das Jahr 1989/90	99
Abb. 43: Monatliche Sulfatkonzentration im Niederschlagswasser sowie Sulfat-Schwefeldeposition (bulk) am Standort Falkenberg für das Jahr 2000/01	100
Abb. 44: Entwicklung der Sulfatkonzentration im Beregnungswasser der Lysimeterstation Falkenberg von 1989/90 bis 2001/02	101
Abb. 45: Häufigkeit des prozentualen Unterschiedes im Schwefelgehalt des Erntegutes von je zwei gleich bewirtschafteten Lysimetern (1999/00 und 2000/01)	103
Abb. 46: Schwefelgehalte ausgewählter Fruchtarten getrennt nach Haupt- und Nebenerntegut für die Anbauvariante Ökologischer Landbau (1999/00 und 2000/01)	104
Abb. 47: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für Extensiven Landbau. Schwefeleinträge ab 1989/90 und Schwefelausträge ab 1991/92	107
Abb. 48: Jährlicher Schwefelgesamteintrag und Sulfatkonzentration im Sickerwasser im stationären Zustand sowie in einem Jahr mit erhöhtem Sickerwasserabfluss nach mehreren Trockenjahren von 1989/90 bis 1999/00 ...	109
Abb. 49: Wasserhaushalt der 17 ausgewerteten Anbauvarianten der Lysimeterstation Falkenberg. Mittelwerte 1993/94 - 1997/98, geordnet nach steigendem Schwefeleintrag, vgl. Abb. 51	112
Abb. 50: Wirkung des mittleren jährlichen Schwefelgesamteintrages auf den Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser	113
Abb. 51: Schwefelbilanzen sowie Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser der 17 ausgewerteten Anbauvarianten der Lysimeterstation Falkenberg (Mittelwerte 1993/94 - 1997/98)	114
Abb. 52: Wirkung der ertragssteigernden Maßnahmen auf den Schwefelgesamteintrag und den Ertrag der 17 Anbauvarianten, gruppiert nach Dauerbrache, Ackerland und Grünland (Mittelwerte 1993/94 - 1997/98)	115
Abb. 53: Wirkung des mittleren jährlichen Schwefelgesamteintrages auf den Schwefelgehalt im Erntegut (Mittelwerte 1993/94 - 1997/98)	116
Abb. 54: Wirkung des mittleren jährlichen Schwefelgesamteintrages auf den Schwefelentzug mit dem Erntegut (Mittelwerte 1993/94 - 1997/98)	117
Abb. 55: Mittlerer jährlicher Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser in Abhängigkeit vom Ertrag (Mittelwerte 1993/94 - 1997/98)	117
Abb. 56: Wirkung des mittleren jährlichen Ertrages auf die Sulfatkonzentration im Sickerwasser (Mittelwerte 1993/94 - 1997/98)	118
Abb. 57: Mittlere jährliche Schwefelbilanzierung der Anbauvarianten des Bewirtschaftungsregimes Schwefel-Düngung	123

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Jährliche Sickerwassermenge sowie Schwefelein- und -austräge des konstrierten Beispiels	42
Tab. 2:	Die Schwefelbilanz beeinflussende Faktoren	46
Tab. 3:	$\delta^{34}\text{S}$ -Werte und Nährstoffgehalte ausgewählter mineralischer Düngemittel.....	49
Tab. 4:	Charakterisierung der Böden der 8 Lysimetergruppen der Station Brandis. Verändert nach HAFERKORN (2000)	51
Tab. 5:	Berechnung der jährlichen Schwefelnettomineralisation	55
Tab. 6:	Berechnung der Schwefelentzüge durch das Erntegut (S_{Entzug}) auf den 8 Lysimetergruppen von 1994 bis 2000.....	56
Tab. 7:	Mittlere Verlagerungsgeschwindigkeit (VG) bzw. Verweilzeit (VZ) des Perkolates in den 8 Lysimetergruppen (1994 - 2001)	64
Tab. 8:	Schwefel-Eintrag mit Düngemitteln für verschiedene Fruchtarten auf der Lysimeterstation Brandis zwischen 1988 und 2001	67
Tab. 9:	Vergleich der Sulfatretardationen im Ober- und Unterboden zur Überprüfung der Sulfatsorption an organischer Substanz.....	89
Tab. 10:	Charakterisierung der Lysimeterfüllböden der Station Falkenberg	93
Tab. 11:	Überblick über die Bewirtschaftungsregime und Anbauvarianten der Lysimeterstation Falkenberg ab 1991/92	97
Tab. 12:	Übersicht der applizierten mineralischen Düngemittel und deren Schwefelgehalte (außer Bewirtschaftungsregime Schwefel-Düngung).....	102
Tab. 13:	Berechnung der jährlichen Schwefelnettomineralisation	102

Abbildungen im Anhang

Abb.A 1:	Lage der Tracerflächen M1 - M4 im Untersuchungsgebiet Mockritz	148
Abb.A 2:	Mittlere monatliche Klimadaten des Untersuchungsgebietes Mockritz (Mittelwerte der Daten von 1967 bis 2001)	150
Abb.A 3:	Lage der Tracerflächen B1 und B2 im Untersuchungsgebiet Bramstedt.....	152
Abb.A 4:	Mittlere monatliche Klimadaten des Untersuchungsgebietes Bramstedt (Mittelwerte der Daten von 1995 bis 2001)	153
Abb.A 5:	Lage der Tracerflächen K1 - K3 im Untersuchungsgebiet Karlsruhe	155
Abb.A 6:	Mittlere monatliche Klimadaten des Untersuchungsgebietes Karlsruhe.....	156
Abb.A 7:	Lage der Tracerflächen S1 - S5 im Untersuchungsgebiet Schaugraben.....	158
Abb.A 8:	Mittlere monatliche Klimadaten des Untersuchungsgebietes Schaugraben (Mittelwerte der Daten von 1982 bis 2001)	160
Abb.A 9:	Algorithmus zur Berechnung der Sorptionsstärke σ und des Verteilungskoeffizienten K_{SO_4}	169
Abb.A 10:	Jährliche Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für Extensiven Landbau. Schwefeleinträge ab 1989/90 und Schwefelausträge ab 1991/92	172
Abb.A 11:	Korrelation des jährlichen Schwefelgesamteintrages mit dem Sulfat-Schwefelaustrag bei der Anbauvariante Extensiver Landbau (1991/92 - 1999/00).....	173
Abb.A 12:	Korrelation der jährlichen Sickerwassermenge mit dem Sulfat-Schwefelaustrag bei der Anbauvariante Extensiver Landbau (1991/92 - 1999/00).....	173
Abb.A 13:	Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche M1 (12/1999 - 11/2001)	176
Abb.A 14:	Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche M3 (11/2000 - 11/2001)	177
Abb.A 15:	Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche M4 (11/2000 - 11/2001)	178
Abb.A 16:	Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche B1 (11/2000 - 10/2001)	179
Abb.A 17:	Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche B2 (11/2000 - 10/2001)	180
Abb.A 18:	Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche K1 (11/2000 - 11/2001)	181
Abb.A 19:	Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche K2 (11/2000 - 11/2001)	182
Abb.A 20:	Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche K3 (11/2000 - 11/2001)	183
Abb.A 21:	Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche S1 (12/1999 - 11/2001)	184
Abb.A 22:	Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche S2 (12/1999 - 05/2001)	185

Abb.A 23: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche S3 (11/2000 - 11/2001)	186
Abb.A 24: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche S4 (11/2000 - 11/2001)	187
Abb.A 25: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche S5 (11/2000 - 11/2001)	188
Abb.A 26: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Dauerbrache	200
Abb.A 27: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Dauerbrache mit Wiedereingliederung	200
Abb.A 28: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Grünland Normalnutzung	201
Abb.A 29: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Integrierter Landbau	201
Abb.A 30: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Bodenarten sL/GL/150	202
Abb.A 31: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Bodenarten sL/AL/150.....	202
Abb.A 32: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Bodenarten Lö/AL/150	203

Tabellen im Anhang

Tab.A 1:	Beprobungstermine, Fruchtarten und Bodenarten der Tracerflächen im Untersuchungsgebiet Mockritz	149
Tab.A 2:	Beprobungstermine, Fruchtarten und Bodenarten der Tracerflächen im Untersuchungsgebiet Bramstedt	152
Tab.A 3:	Beprobungstermine, Fruchtarten und Bodenarten der Tracerflächen im Untersuchungsgebiet Karlsruhe	155
Tab.A 4:	Beprobungstermine, Fruchtarten und Bodenarten der Tracerflächen im Untersuchungsgebiet Schaugraben	159
Tab.A 5:	Berechnung der Retardationsfaktoren in den Tracerversuchen.....	168
Tab.A 6:	Anbauplan der Bewirtschaftungsregime der Lysimeterstation Falkenberg (1989/90 bis 2000/01)	190
Tab.A 7:	Jahresniederschläge und Zusatzbewässerung der Bewirtschaftungsregime der Lysimeterstation Falkenberg (1989/90 bis 2000/01)	191
Tab.A 8:	Düngeplan der Bewirtschaftungsregime der Lysimeterstation Falkenberg vor der Versuchsumstellung 1991/92	192
Tab.A 9:	Düngeplan der Bewirtschaftungsregime der Lysimeterstation Falkenberg nach der Versuchsumstellung 1991/92	193
Tab.A 10:	Mittlere jährliche Erträge und Schwefelgehalte der Hauptfruchtarten der Lysimeterstation Falkenberg (Durchschnittswerte 1999/00 bis 2000/01)	196
Tab.A 11:	Mittlere jährliche Erträge und Schwefelgehalte der Nebenfruchtarten der Lysimeterstation Falkenberg (Durchschnittswerte 1999/00 bis 2000/01)	197
Tab.A 12:	Erträge, Schwefelgehalte und Schwefelentzüge des Erntegutes des Bewirtschaftungsregimes Schwefel-Düngung (1999/00 - 2001/02).....	206
Tab.A 13:	Berechnung der Anteile des Düngemittelschwefels am Sulfat-Schwefel im Sickerwasser.....	207

1 Einführung

1.1 Problemstellung

In der Bundesrepublik Deutschland liegt der Anteil des Grundwassers an der Gesamtmenge des bereitgestellten Trinkwassers bei ca. 65%. Sulfat kommt in allen natürlichen Grundwässern vor und zählt zu den Hauptanionen im geförderten Rohwasser. HÖLL (1958) beobachtete bei Sulfatkonzentrationen von mehr als 200 mg/L Störungen der Darmfunktion. Nach VOGEL (1925) können Sulfatkonzentrationen von mehr als 500 mg/L bei Säuglingen Durchfall hervorrufen. Hingegen konnte BORNEFF (1974) bei Sulfatkonzentrationen bis zu 1000 mg/L im Trinkwasser keine gesundheitlichen Folgen diagnostizieren. Die hygienische Relevanz von Sulfat wird nach SELENKA (1991) insgesamt als gering eingestuft. Erhöhte Sulfatgehalte beeinträchtigen den Geschmack des Trinkwassers. Das Waschen mit hartem Wasser kann zu Hautirritationen wie Sprödigkeit und Porenverstopfung sowie darüber hinaus in technischen Anlagen zur Ablagerung von Kalk- und Kesselstein führen (WICHMANN & GRISCHEK, 2003). Sulfat besitzt eine große technische Relevanz. Hohe Sulfatkonzentrationen können zur Metall- und Betonkorrosion führen. Bereits Wässer mit Sulfatkonzentrationen von mehr als 150 mg/L können zur Ettringitbildung und damit zur Zerstörung des Betons führen. Daher wurden in der DIN 4030 (1991) besondere Schutzmaßnahmen festgelegt, die insbesondere die Zusammensetzung des Zementes betreffen.

In der für Deutschland bis 2002 gültigen Trinkwasserverordnung (TRINKWV, 1990) war der Grenzwert für Sulfat mit 240 mg/L festgelegt. Mit der Umsetzung der EU-Trinkwasserrichtlinie (TRINKWV, 2001) wurde der Parameter Sulfat als Indikatorparameter eingestuft und die maximal zulässige Konzentration von 240 mg/L beibehalten. Es gilt nun zusätzlich die Einschränkung, dass „geogen bedingte Sulfatkonzentrationen bis zu 500 mg/L zunächst außer Betracht bleiben“. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der Verbraucher ein Überschreiten der Indikatorwerte auch nach der neuen Trinkwasserverordnung nicht tolerieren wird und die Quantifizierung des Sulfat-Schwefelaustrages aus landwirtschaftlich genutzten Böden auch zukünftig eine wichtige Aufgabe des Gewässerschutzes bleiben wird.

In den letzten 25 Jahren war in vielen Wasserfassungen in Deutschland ein deutlicher Anstieg der Sulfatkonzentration im Rohwasser zu verzeichnen. Zur Einhaltung des bis 2002 gültigen Trinkwassergrenzwertes waren bereits an einigen Standorten wasserwirtschaftliche und technologische Maßnahmen erforderlich (NESTLER & GRISCHEK, 2003). Beispielsweise stieg am Standort der Lysimeterstation Falkenberg (Altmark) die Sulfatkonzentration im Beregnungswasser, welches aus einem Grundwasserleiter in 8 m Tiefe gewonnen wird, zwischen 1991 und 2001 von 60 mg/L auf ca. 125 mg/L an. Im Einzugsgebiet der Parthe,

südlich von Leipzig wurden seit 1994 Sulfatkonzentrationen im Grundwasser von über 500 mg/L gemessen. Die Ursache der steigenden Sulfatkonzentrationen wird in komplexen Beziehungen zwischen verschiedenen Schwefelquellen, Eintragungspfaden und im Boden ablaufenden Prozessen gesehen. Als Haupteintragspfade kommen die atmosphärische Deposition, landwirtschaftliche Nutzung sowie die Mobilisierung geogener Schwefelquellen in Betracht. Des Weiteren müssen Punktquellen wie Altablagerungen und Altstandorte berücksichtigt werden.

Bisher wurde dem Anstieg der Sulfatkonzentrationen in der Trinkwasserversorgung wegen der geringen gesundheitlichen Relevanz wenig Beachtung geschenkt (NESTLER & GRISCHEK, 2003). Das letzte deutschsprachige hydrogeologische Standardwerk wurde von MATTHESS (1961) verfasst. Auch in der Pflanzenernährungs- und Düngungsforschung wurde dieser wichtige Nährstoff bis vor kurzem nur wenig untersucht, da die erheblichen industriellen Schwefeldioxidemissionen sowie der Einsatz schwefelhaltiger Düngemittel (z.B. Superphosphat) eine mehr als ausreichende Schwefelversorgung der landwirtschaftlichen Kulturen sicherstellten (ALBERT & REINHARDT, 2000; SCHNUG, 1988).

1.2 Zielsetzung

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen „Wasserversorgung und Sulfatbelastung des Grundwassers unter land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen“ förderte das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) ein interdisziplinäres Forschungsverbundprojekt. Im Rahmen dieses Projektes führte das UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Bodenforschung, Lysimeterstation Falkenberg „Lysimeter- und Feldversuche zum Sulfateintrag ins Grundwasser - Grundlage zur Ableitung umweltgerechter Landbewirtschaftungsmaßnahmen“ (Förderkennzeichen 02 WT 9933/6) durch. Die vorliegende Arbeit war Bestandteil dieses Projektes.

Die Untersuchungen wurden in den Gebieten Mockritz bei Torgau, Bramstedt bei Bremen, Karlsruhe und Schaugraben bei Seehausen (Altmark), sowie auf Lysimetern der UFZ - Lysimeterstation Falkenberg bei Seehausen (Altmark) und der Lysimeterstation Brandis bei Leipzig durchgeführt. Diese Gebiete und Lysimeterstationen wurden im Rahmen des Projektverbundes ausgewählt (NESTLER et al., 2003; WICHMANN et al., 2003; RÖDELSPERGER & STURM, 2003). In Abb. 1 ist die Lage der Untersuchungsgebiete und Lysimeterstationen schematisch dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung befindet sich in den Kapiteln 3.1.1, 3.4.1 sowie im Anhang A1.

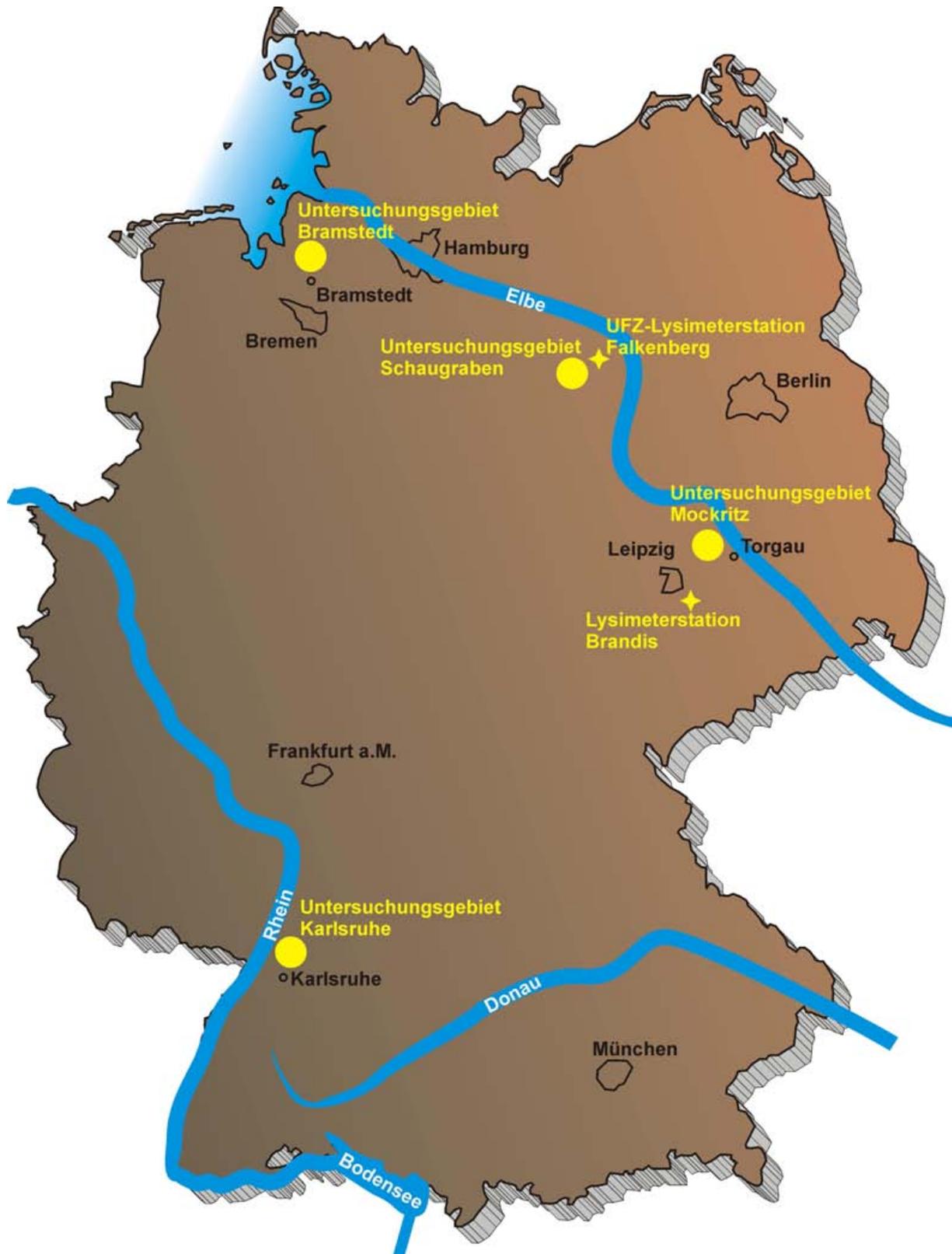


Abb. 1: Lage der Untersuchungsgebiete Mockritz bei Torgau, Bramstedt bei Bremen, Karlsruhe und Schaugraben bei Seehausen (Altmark), sowie der Lysimeterstationen Falkenberg bei Seehausen (Altmark) und Brandis bei Leipzig

Aus den Untersuchungen innerhalb des bereits genannten Forschungsverbundprojektes leiten sich die folgenden Zielstellungen dieser Arbeit ab:

- Differenzierung des Sulfat-Schwefelaustrages nach Quellen
- Ermittlung der Sulfatretardation in Böden
- Bilanzierung des Sulfat-Schwefelaustrages
- Evaluierung von Möglichkeiten zur Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages
- Auswirkungen von Schwefeldüngemitteln auf den Sulfat-Schwefelaustrag.

Wie bereits erwähnt, wird mit dem Inkrafttreten der neuen Trinkwasserverordnung (TRINKWV, 2001) bei Sulfatkonzentrationen zwischen 240 mg/L und 500 mg/L eine Differenzierung zwischen geogen und nicht geogen eingetragenen Sulfat gefordert. BÖHNKE (2001) verwies auf den Bedarf weitergehender Untersuchungen zum Schwefelhaushalt, um die unterschiedlichen Quellen des Schwefeleintrages zu benennen. Deshalb bestand ein wesentliches Ziel der Arbeit in der Quantifizierung des geogenen Sulfat-Schwefels im Sickerwasser verschiedener Bodentypen. Basierend auf Lysimeterversuchen der Anlage in Brandis bei Leipzig wurde zur Lösung des Problems eine geeignete Methodik entwickelt (vgl. Kapitel 2.2). Hierzu standen 24 gleich bewirtschaftete Lysimeter der Anlage in Brandis zur Verfügung. Das verwendete Verfahren kann in weiteren Untersuchungsgebieten angewandt werden und erlaubt Vorort eine Abschätzung des Anteils geogenen Schwefels im geförderten Rohwasser. Im Vorgriff auf die Ergebnisse sei erwähnt, dass im Vergleich der verwendeten Bodentypen stark unterschiedliche mittlere jährliche Sulfat-Schwefelausträge mit dem Sickerwasser von 62 kg/ha bis 554 kg/ha beobachtet wurden, was einen Hinweis auf das Vorhandensein geogener Schwefelquellen liefert.

Gegenwärtig liegen vergleichsweise wenig Untersuchungen über die Verlagerung des Sulfates in Richtung Grundwasser vor. Zahlreiche Autoren wie BARREAL et al. (2001), GRUNEWALDT (1969) oder SCHACHTSCHABEL et al. (1992) bestätigen das Vorhandensein von sorbiertem Sulfat in zahlreichen Böden. Es sind jedoch keine Untersuchungen zur daraus folgenden Sulfatretardation bekannt. Zur Aufklärung dieser Fragestellung wurde die Entwicklung des Schwefelgesamteintrages in die Lysimeter der Anlage in Brandis von 1994 bis 2001 mit der Entwicklung des Sulfat-Schwefelaustrages und der mittleren Verweilzeit des Sickerwassers im Lysimeterkörper verglichen und Indizien zur Sulfatretardation abgeleitet. Des Weiteren wurden in den Untersuchungsgebieten Mockritz bei Torgau, Bramstedt bei Bremen, Karlsruhe und Schaugraben bei Seehausen/Altmark insgesamt 16 sowie auf der jetzigen UFZ-Lysimeteranlage Falkenberg (Altmark) 2 weitere Tracerversuche angelegt. Die

Versuche waren so konzipiert, dass die Sulfatretardation in Abhängigkeit vom Tongehalt der Böden quantifiziert werden konnte.

Zur Untersuchung der steigenden Sulfatkonzentrationen im Grundwasser wurden langjährig vorliegende Versuchsergebnisse unter landwirtschaftlich genutzten Lysimetern der UFZ-Lysimeterstation Falkenberg ausgewertet. Hierzu wurden bereits vorhandene Daten von insgesamt 94 Lysimetern differenzierter Bewirtschaftungsintensität der UFZ-Lysimeteranlage in Falkenberg (Altmark) aus den Jahren 1991/92 bis 2001/02 speziellen Methoden der Bilanzierung unterzogen (vgl. Kapitel 2.4). Insbesondere sollte die Entwicklung des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser in Abhängigkeit vom Schwefeleintrag untersucht werden. Da der Sulfat-Schwefelaustrag am Ende der effektiven Durchwurzelungstiefe in der Regel stark von der jährlichen Sickerwassermenge abhängt (RICHTER et al., 2002), musste ein geeignetes Verfahren zur Aufklärung dieses Zusammenhanges entwickelt werden.

Ein weiteres Ziel bestand in der Erarbeitung von Strategien zur Steuerung einer grundwasserschonenden Landbewirtschaftung im Hinblick auf den Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser. Hierzu wurde auf Lysimetern der Anlage in Falkenberg der jährliche Schwefelentzug mit dem Erntegut sowie der jährliche Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser der verschieden bewirtschafteten Anbauvarianten im Mittel der Jahre 1993/94 - 1997/98 verglichen, da nur während dieses Zeitraumes unveränderte Versuchsbedingungen vorlagen. Aus den hierbei gewonnenen Erkenntnissen sollen Strategien zur Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages aus landwirtschaftlich genutzten Flächen abgeleitet werden.

Auf Grund des Rückganges des Schwefeleintrages aus atmosphärischer Deposition sowie durch Begleitstoffe in Düngemitteln wird in den letzten Jahren in vielen Regionen Deutschlands in der Landwirtschaft eine gezielte Schwefeldüngung in Erwägung gezogen. Wie sich die Anwendung von Schwefeldüngemitteln auf die Trinkwasserqualität auswirkt, ist bisher nicht ausreichend geklärt (NESTLER & GRISCHEK, 2003). Als Beitrag zur Lösung dieser Fragestellung wurde im Jahr 1999/00 auf der Anlage in Falkenberg ein spezielles Lysimeterexperiment unter Verwendung der Schwefeldüngemittel Hydrosulfan, Schwefelsaures Ammoniak und Kieserit angelegt.

1.3 Komponenten der Schwefelbilanz

Schwefelkreislauf

Schwefel ist im Boden in organischer und anorganischer Form gebunden (ERIKSEN et al., 1998). Der Schwefelkreislauf wird nach TRUDINGER (1986) durch physikalische, chemische und biologische Vorgänge gekennzeichnet. Während an der Grenzfläche zum System Boden physikalische Prozesse für die Deposition des in der Atmosphäre befindlichen Schwefels verantwortlich sind, können chemische Reaktionen beispielsweise zur Reduktion oder Oxidation des Schwefels führen. Die Mineralisation von organisch gebundenem Schwefel zu anorganischem Sulfat erfolgt durch biologische Aktivitäten. Um den Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser steuern zu können, ist zumindest das Verständnis der wesentlichen Prozesse im Schwefelkreislauf notwendig (Abb. 2).

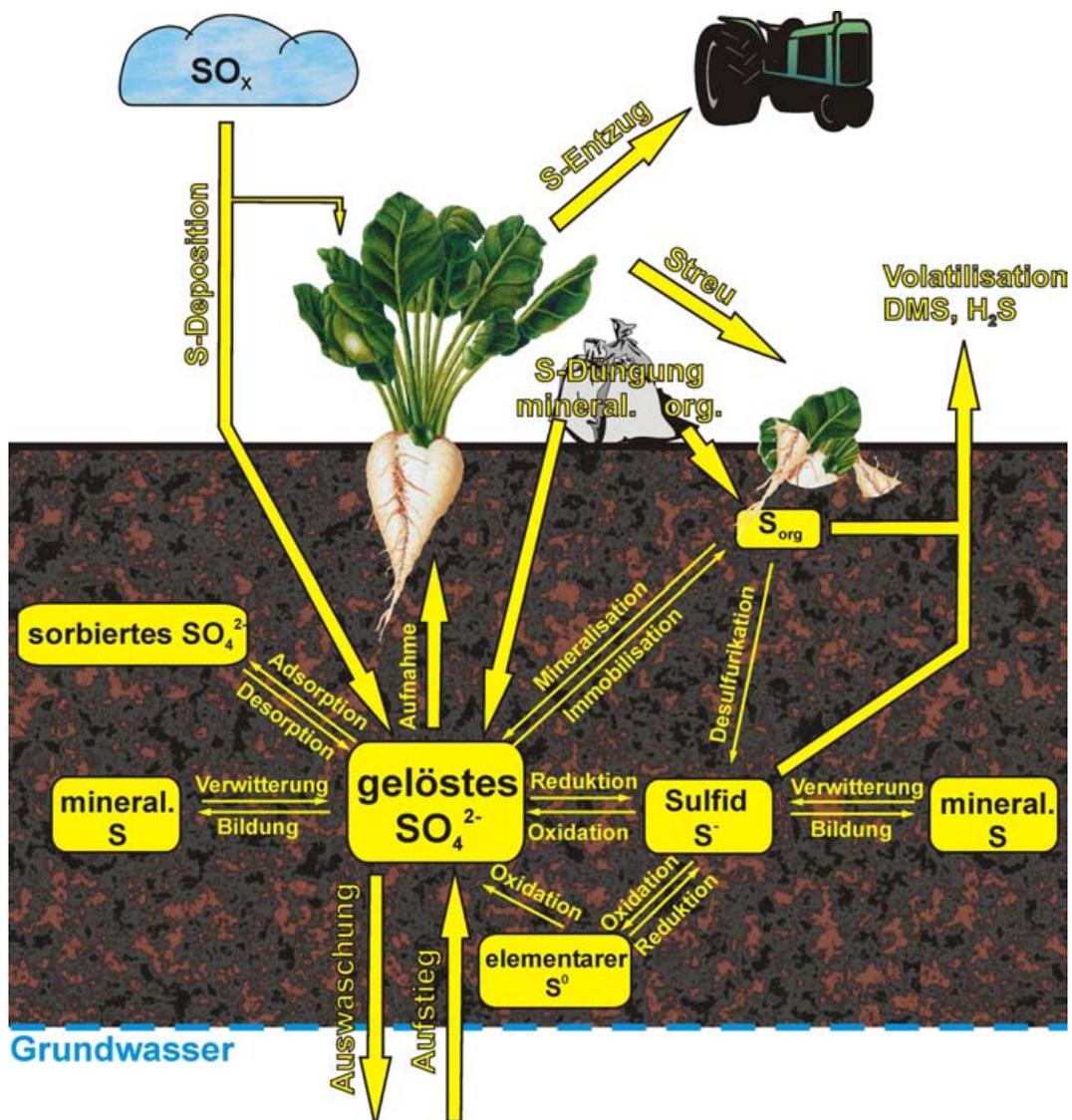


Abb. 2: Komponenten der Schwefelbilanz. Eigene Darstellung verändert nach GISI (1997) und KNEIF (1997)

Schwefeleinträge

Atmosphärische Deposition

Die Atmosphäre stellt einen wichtigen Teil im Schwefelkreislauf dar. Sie ist das Transport- und Reaktionsmedium für die vielfältigen anthropogenen und natürlichen Emissionen. Atmosphärische Schwefeleinträge lassen sich in natürliche und anthropogene Quellen unterteilen. Sie können in allen für Schwefel möglichen Oxidationsstufen und in allen drei Aggregatzuständen auftreten. Die wichtigsten atmosphärischen Schwefelverbindungen zeigt Abb. 3.

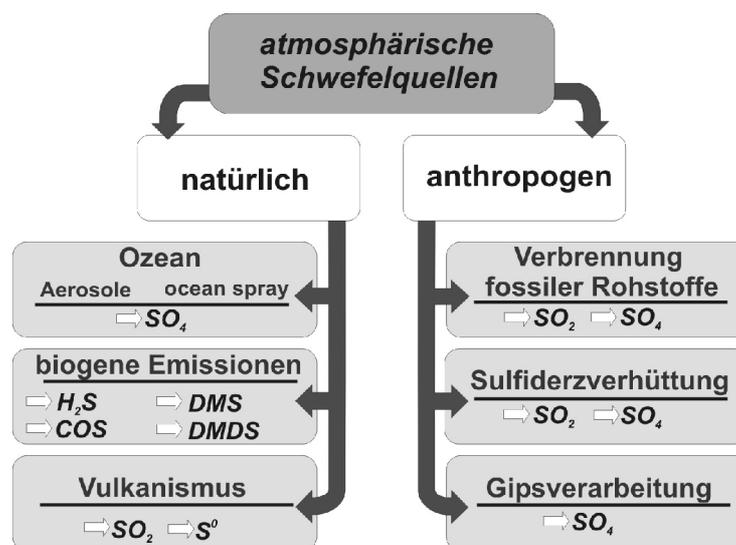


Abb. 3: Übersicht über die wichtigsten atmosphärischen Schwefelquellen

Die Atmosphäre stellt eine chemisch sehr reaktive Umgebung dar. Hierbei finden Reaktionen sowohl in der Gasphase als auch in Wolken und Regentropfen sowie an der Oberfläche von Aerosolen statt (HEICKLEN, 1976). Bereits MATTHESS (1961) stellte fest, dass das Endprodukt sämtlicher atmosphärischer Reaktionen von schwefelhaltigen Verbindungen letzten Endes Sulfats ist. Daher soll hier auf Erläuterungen der Reaktionsmechanismen bei der Deposition von Schwefelspezies verzichtet werden. Nähere Ausführungen finden sich hierüber bei RICHTER & MEISSNER (2003).

Atmosphärische Depositionsvorgänge lassen sich nach verschiedenen Gesichtspunkten unterteilen. Es kann nach dem Akzeptor, also dem Anlagerungssystem (akzeptorabhängig/ akzeptorunabhängig), der Sedimentation (sedimentierend/ nicht sedimentierend), der Art der Deposition (trocken/ nass) und nach dem genutzten Probensammelsystem (wet-only/ dry/ bulk) unterschieden werden (Abb. 4).

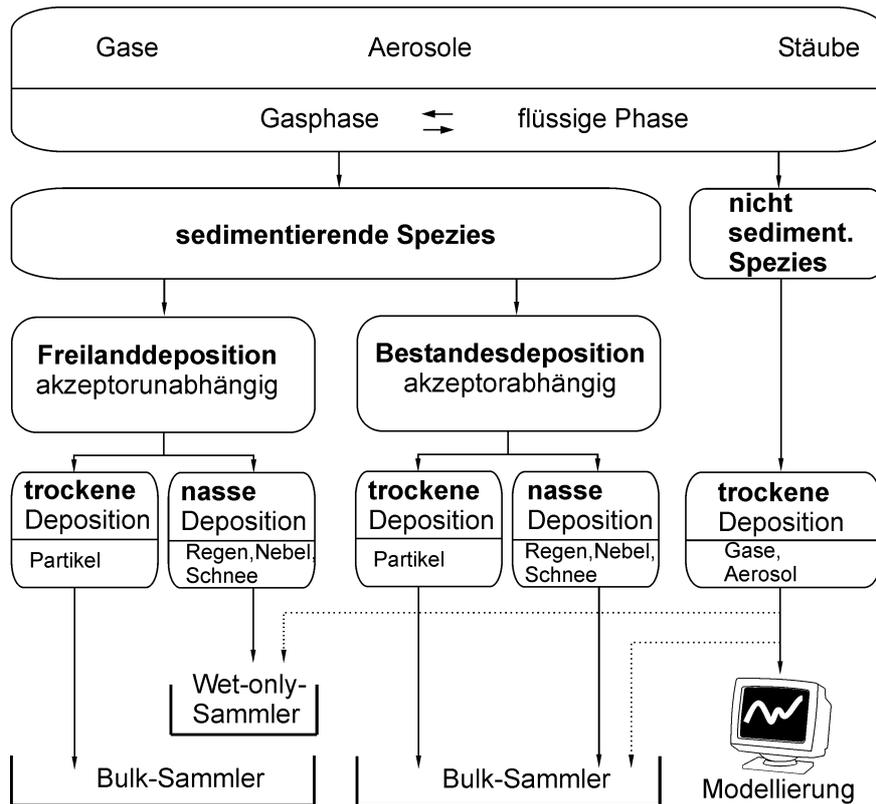


Abb. 4: Atmosphärische Depositionsvorgänge und Erfassungsmethoden. Eigene Darstellung verändert nach LAWA (1998)

Partikel mit einem Durchmesser $> 10 \mu\text{m}$ werden durch die Gravitationskraft deponiert und zählen damit zu sedimentierenden Spezies. Bei der Messung der Freilanddeposition (akzeptorunabhängig) kann die gesamte Deposition direkt mit einem Bulk-Sammler oder der Anteil der nassen Deposition mit einem Wet-only-Sammler erfasst werden. Hingegen wird die Bestandesdeposition (Auskämmen von Wolken- und Nebeltropfen - akzeptorabhängig) ausschließlich als Bulk-Deposition gemessen. Im Bestand wird die Wet-only-Deposition nicht erfasst, da die Qualität des Niederschlages durch den Akzeptor beeinflusst wird. Jeder Sammler erfasst immer auch einen geringen Anteil der nicht sedimentierenden, trockenen Deposition (Gase, Aerosole; LAWA, 1998; BLOEM, 1998).

Partikel mit einem Durchmesser $< 10 \mu\text{m}$ sinken bis in die Nähe der Oberfläche ab und können sich dort in Folge von Luftturbulenzen und einer Reihe von Widerständen, die in Wechselwirkung mit der jeweiligen Oberfläche entstehen, aber nur schlecht absetzen und werden daher als nicht sedimentierende Spezies bezeichnet. In Abhängigkeit von der Immission und der Pflanzenoberfläche wird ein Teil dieser Spezies letztlich doch abgelagert. Hierzu zählen Gase und Aerosole, die der trockenen Deposition zugeordnet werden. Für deren Erfassung existieren gegenwärtig keine für die Praxis tauglichen Methoden (LAWA, 1998). Die Quantifizierung der Deposition von nicht sedimentierenden Stoffen kann im

Prinzip nur indirekt über die Messung der Immission und einer sich daraus anschließenden Modellierung erfolgen (WEHPDALE, 1992; GAUGER et al., 2000).

Der Schwefeleintrag über die atmosphärische Deposition erfolgt zum größten Teil als Sulfat-Schwefel im Niederschlag (FEGER, 1998). Erste Messwerte zur Sulfat-Schwefel-deposition in Deutschland finden sich in der Literatur ab Mitte des 19. Jahrhunderts. Aus der Beschreibung der Versuchsanordnung der Sammelsysteme vor 1980 geht hervor, dass hier meist die nasse Sulfat-Schwefel-deposition erfasst wurde. Erst in den letzten 20 Jahren wurden spezielle Sammelsysteme für die Messung der Wet-only- und der Bulk-Deposition entwickelt.

In Abb. 5 ist die jährliche Sulfat-Schwefel-deposition in Deutschland ab 1868, gruppiert nach städtisch-industriellen und ländlichen Regionen, dargestellt. Zu Beginn der Industrialisierung betrug die nasse Sulfat-Schwefel-deposition in den ländlichen Gebieten deutlich unter 10 kg/ha, in den Städten hingegen bis zu 100 kg/ha und im Bereich starker Emittenten auch bis zu 1000 kg/ha (LIESEGANG, 1927, 1933, 1934). Bis in die Zeit vor dem 2. Weltkrieg kam es, im Vergleich zur Zeit vor 1900, einerseits zu einer Verringerung der nassen Sulfat-Schwefel-deposition in den städtisch-industriellen Gebieten auf unter 100 kg/ha und andererseits zu einer Erhöhung der nassen Sulfat-Schwefel-depositionen in den ländlichen Gebieten auf über 10 kg/ha (DRISCHEL, 1940). Nach dem 2. Weltkrieg zeigte sich, bedingt durch den Wiederaufbau der Industrie in städtischen und ländlichen Gebieten, die Tendenz zu einer vermehrten Sulfat-Schwefel-deposition.

Im Gebiet der alten Bundesländer vollzog sich Ende der 70er Jahre des 20. Jahrhunderts als Folge umweltbewussteren Handelns (z.B. Einbau von Rauchgasentschwefelungsanlagen) eine drastische Reduzierung der Sulfat-Schwefel-deposition. So wurden 1985 in den industriellen Regionen der alten Bundesländer (z.B. Ruhrgebiet) Sulfat-Schwefel-depositionen (wet-only) von ca. 10 kg/ha und in den ländlichen Regionen von etwa 6 kg/ha gemessen. Im Gebiet der neuen Bundesländer trat eine deutliche Verminderung der Sulfat-Schwefel-deposition erst nach 1989 ein. Mitte der 80er Jahre lag die atmosphärische Sulfat-Schwefel-deposition (wet-only) in den Industrieregionen der ehemaligen DDR (z.B. Dreieck Leipzig, Plauen, Chemnitz) bei durchschnittlich 45 kg/ha (1988 max. 95 kg/ha in Leipzig). Demgegenüber betrug in diesem Gebiet im Jahre 1995 die Sulfat-Schwefel-deposition nur noch ca. 10 kg/ha. In den ländlichen Gebieten lag die Sulfat-Schwefel-deposition zwischen 1986 und 1989 bei ca. 15 kg/ha und hat sich bis 1995 auf ca. 6 kg/ha vermindert (MEISSNER et al., 2000a). Mit dem Rückgang der atmosphärischen

Sulfat-Schwefeldeposition kam es auch zu einer weiteren Annäherung der Deposition zwischen städtischen und ländlichen Regionen.

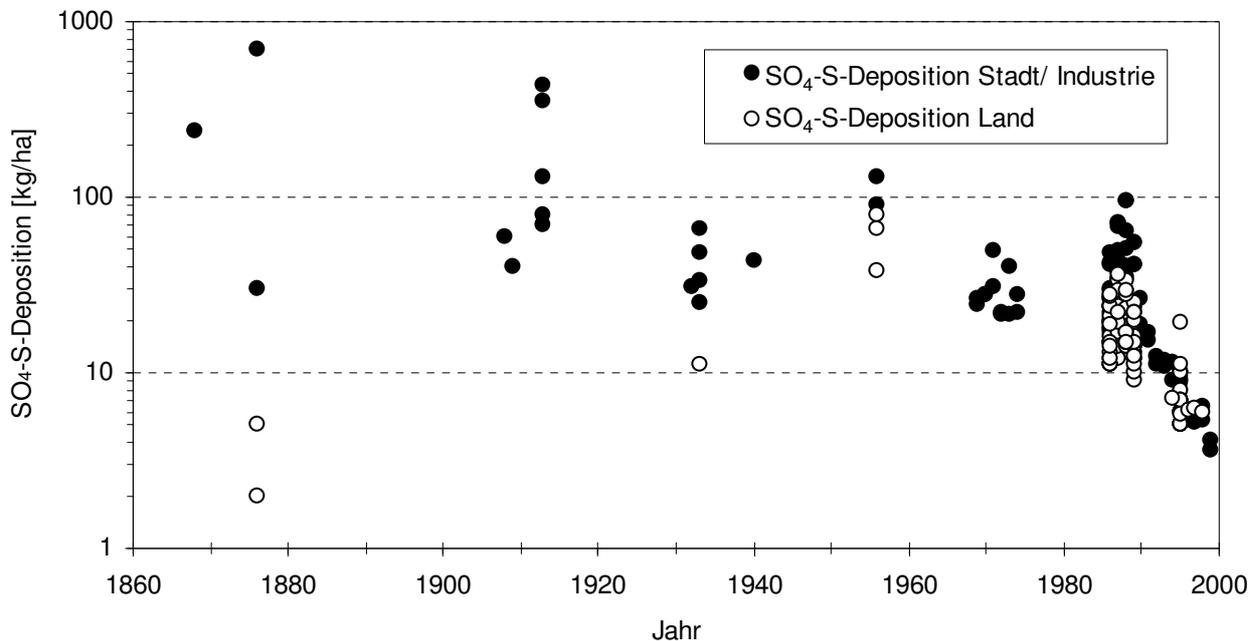


Abb. 5: Entwicklung der jährlichen Sulfat-Schwefeldeposition in Deutschland ab 1868 (vorwiegend nasse Deposition)

Es muss angemerkt werden, dass vorwiegend die nasse Deposition erfasst wurde. Lediglich ab 1986 wurde ein Teil der Daten als Bulk-Deposition gemessen. Die Vergleichbarkeit ist aber trotzdem gegeben, da mit der Bulk-Deposition, im Vergleich zur Wet-only-Deposition, zusätzlich der Anteil der trockenen Deposition erfasst wird und über den Betrachtungszeitraum ein deutlicher Abwärtstrend der Sulfat-Schwefeldeposition erkennbar ist.

Die Messnetze zur Erfassung der atmosphärischen Deposition sind in Deutschland oftmals unter dem Aspekt der Niederschlagswasseranalyse (Wet-only-Sammler) angelegt worden. Derartige Depositionsdaten sind geeignet, Aussagen zur Qualität des Niederschlagswassers treffen zu können. Sie liefern aber nur bedingt Informationen zur gesamten (bulk) Sulfat-Schwefeldeposition. Bereits von LIESEGANG (1927) wurde erkannt, dass ein nicht zu vernachlässigender Teil der atmosphärischen Schwefeldeposition in trockener Form (dry) deponiert wird. Für die Erstellung von Schwefelbilanzen in Agrar- und Forstökosystemen ist es wichtig, die gesamte Sulfat-Schwefeldeposition (bulk) zu kennen. Daher wird im Folgenden der Versuch unternommen, basierend auf eigenen Untersuchungen und in Kombination mit Messergebnissen anderer, eine Abschätzung des Verhältnisses zwischen

Bulk- und Wet-only-Deposition vorzunehmen. Hierzu wurde am Standort der Lysimeterstation in Falkenberg (Landkreis Stendal) seit 1986 die Sulfat-Schwefel-bulk-Deposition und seit 1994 zusätzlich die Sulfat-Schwefel-wet-only-Deposition gemessen. Für den Zeitraum von 1986 bis 1989 stehen Sulfat-Schwefel-wet-only-Depositionen vom Standort Seehausen (Altmark) aus den Berichten zur Niederschlagswasseranalyse des Meteorologischen Dienstes der DDR (MD, 1986, 1987, 1988, 1989) zur Verfügung. Da sich beide Stationen in ca. 5 km Entfernung voneinander befinden, ist davon auszugehen, dass sich die Sulfat-Schwefeldepositionen in Quantität und Qualität nicht signifikant voneinander unterscheiden. In Abb. 6 ist für die Jahre 1986 bis 1989 und 1994 bis 1998 die Entwicklung des Verhältnisses der Sulfat-Schwefel-bulk- zur -wet-only-Deposition dargestellt.

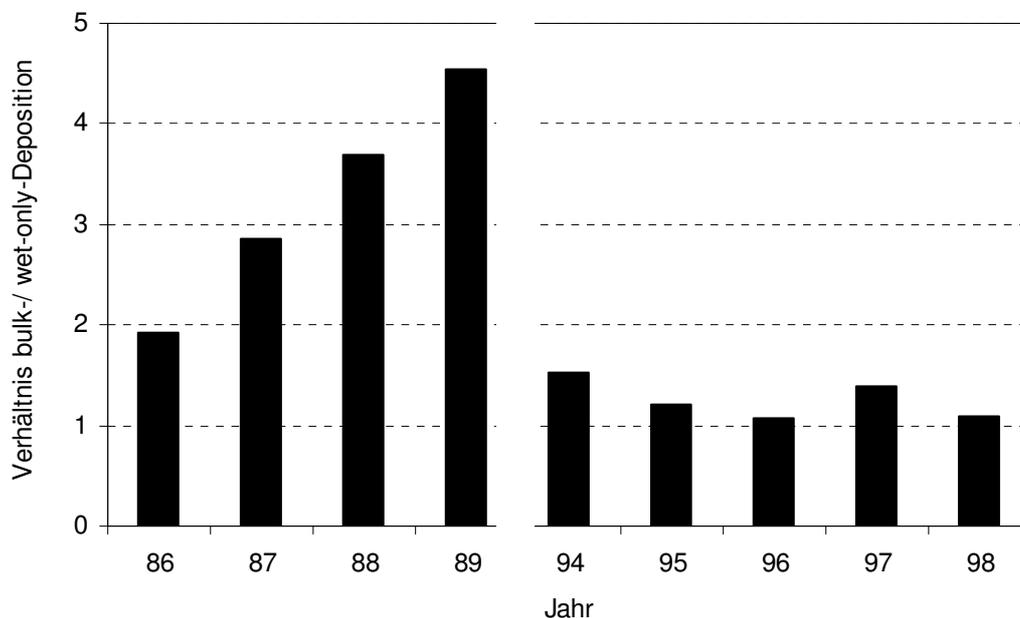


Abb. 6: Entwicklung des Verhältnisses Sulfat-Schwefel-bulk-/ -wet-only-Deposition an den Standorten Falkenberg bzw. Seehausen von 1986 bis 1989 und von 1994 bis 1998

Von 1986 bis 1989 stieg das Verhältnis zwischen Bulk- und Wet-only-Deposition von 1,9 auf 4,6 an. Für den Zeitraum von 1994 bis 1998 hat sich dieses Verhältnis auf 1,3 (Anteil Dry-Deposition an Bulk-Deposition 23%) verringert. Nach LAWA (1998) kann das Verhältnis von Bulk- zu Wet-only-Deposition in Emittentennähe bis etwa 11 betragen (Anteil Dry-Deposition an Bulk-Deposition 91%) und fällt nach dem Ferntransport auf unter 2 (Anteil Dry-Deposition an Bulk-Deposition 50%) ab. Demnach kann die starke Verringerung des Anteils der trockenen Sulfat-Schwefeldeposition an der gesamten Sulfat-Schwefeldeposition am Standort Falkenberg mit dem Rückgang lokaler Emissionsquellen (Hausbrand) begründet werden. Autoren wie RIDDER et al. (1984) und LEEVEN et al. (1985) geben entfernungsunabhängig von der Emissionsquelle das Verhältnis zwischen Sulfat-

Schwefel-bulk- und Sulfat-Schwefel-wet-only-Deposition zwischen 1,0 bis 1,5 an. GAUGER et al. (2000) kalkuliert für Deutschland mit einem Verhältnis von 1,1. Das Umweltbundesamt erfasst derzeit an 8 Messplätzen gleichzeitig die Sulfat-Schwefel-bulk- und die -wet-only-Deposition. Das Verhältnis von Bulk- zu Wet-only-Deposition beträgt an diesen Stationen im Mittel 1,1, schwankt aber in einzelnen Jahren und Standorten zwischen 0,8 und 1,6. Die dargestellten Zusammenhänge zeigen, dass für Sulfat das Verhältnis von Bulk- zu Wet-only-Deposition nicht konstant ist, sondern immer räumlich und zeitlich differenziert ist. Daher ist es im konkreten Fall sehr schwierig, dieses Verhältnis ohne Messung abzuschätzen. Für den größten Teil der BRD scheint ein Verhältnis von 1,1 plausibel zu sein.

Das Umweltbundesamt erfasste im Jahr 2000 an 28 Stationen in Deutschland die Sulfat-Schwefel-wet-only-Deposition. Unter Nutzung des Verhältnisses bulk zu wet-only = 1,1 wurde darauf aufbauend die Sulfat-Schwefel-bulk-Deposition berechnet und in Abb. 7 dargestellt. Da der größte Teil der Schwefeldeposition als Sulfat deponiert wird, kann die errechnete Sulfat-Schwefel-bulk-Deposition als Schwefelgesamteintrag aufgefasst werden. Im Jahr 2000 wurde danach in Deutschland wieder das Niveau erreicht, das der Sulfat-Schwefeldeposition vor der Industrialisierung in ländlichen Gebieten entsprach. Der Schwefeleintrag in Agrarökosysteme durch atmosphärische Deposition liegt damit unter dem Niveau des Pflanzenentzuges in Höhe von jährlich 10 - 40 kg S/ha (BLOEM, 1998). In kleinräumigen Skalen kann es allerdings im Vergleich zum regionalen Durchschnitt zu erheblich höheren Sulfat-Schwefeldepositionen kommen. So betrug im Jahr 2000 die Sulfat-Schwefeldeposition (bulk) in Brandis bei Leipzig infolge eines nahegelegenen Kohlekraftwerkes noch 42 kg/ha. Im Vergleich dazu lag der regionale Durchschnitt bei deutlich weniger als 10 kg/ha Sulfat-Schwefel. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass mit dem Bestandesniederschlag von Forsten ebenfalls ein Vielfaches der akzeptorunabhängigen Bulk-Deposition deponiert werden kann.

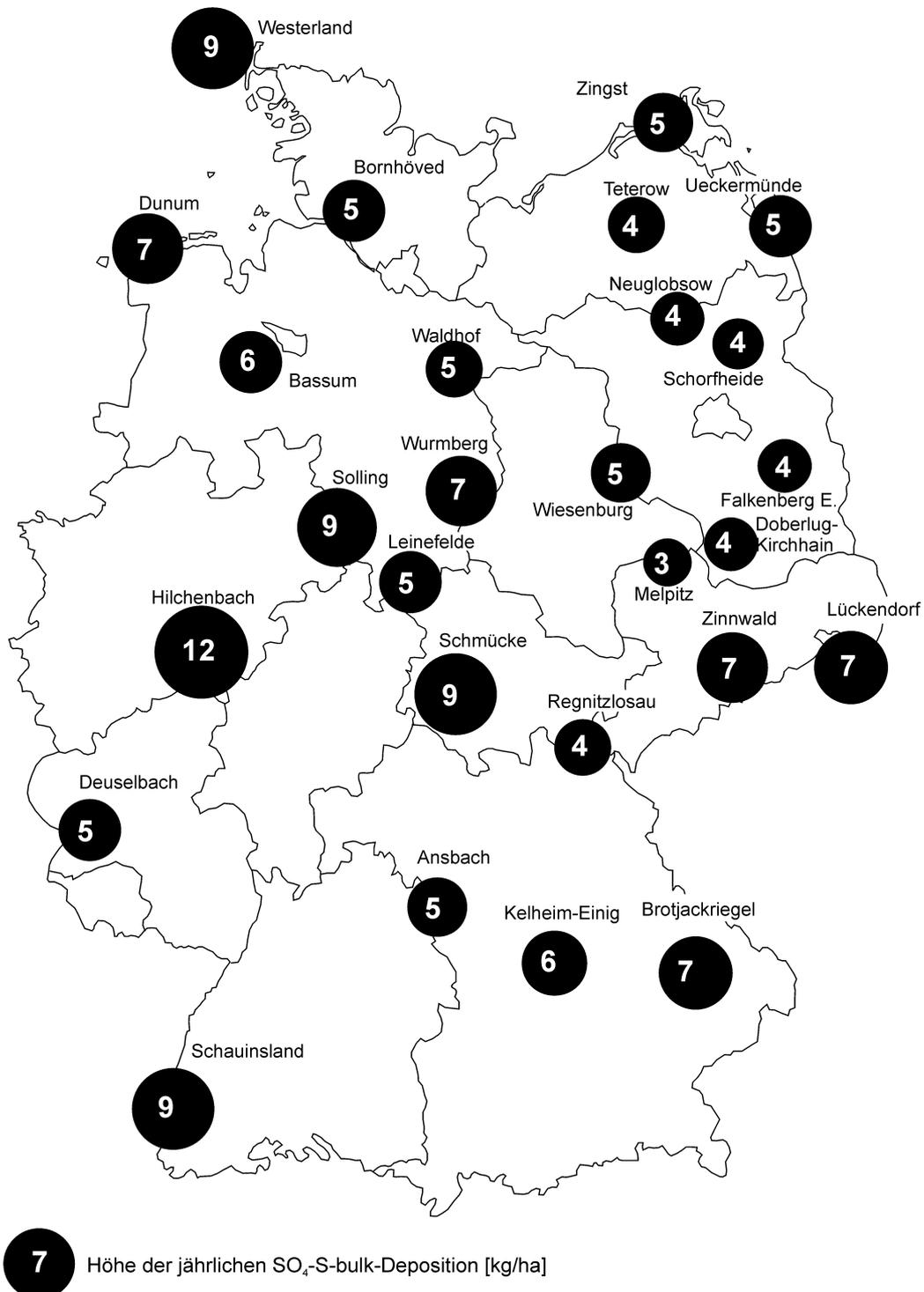


Abb. 7: Sulfat-Schwefel-bulk-Deposition in Deutschland im Jahr 2000. Eigene Darstellung nach Daten des Umweltbundesamtes

Zusatzbewässerung

Der Schwefeleintrag durch Zusatzbewässerung stellt einen nicht zu vernachlässigenden Pfad dar. Nach DVWK (1984) wird als Beregnungsbedürftigkeit die Notwendigkeit der Bewässerung definiert, wenn Klima- und Standortbedingungen die volle Wasserversorgung der Kulturpflanzen nicht gewährleisten. Je nach Ausmaß des Wassermangels wird die Pflanze geschädigt und der Ertrag gemindert. Der Sulfat-Schwefeleintrag mit dem Beregnungswasser ist von der Bewässerungsmenge und der Sulfatkonzentration abhängig. BLOEM (1998) berechnete für das Untersuchungsgebiet Nienwohlde (Lüneburger Heide) bei mittleren Sulfatkonzentrationen im Beregnungswasser von 15 mg/L einen jährlichen Schwefeleintrag zwischen 2,7 kg/ha und 8,8 kg/ha. ISERMANN (1992) kalkulierte für das Untersuchungsgebiet Limburgerhof (Rheinland Pfalz) den Schwefeleintrag mit dem Beregnungswasser bei Sulfatkonzentrationen zwischen 150 mg/L und 200 mg/L auf 50 kg/ha bis 100 kg/ha. Wenn der auf diese Art eingetragene Schwefel dem Grundwasser entnommen wurde, trägt er jedoch nicht zur Erhöhung der Sulfatkonzentrationen im Grundwasser bei.

Dünge- und Pflanzenschutzmittel

Die Zufuhr von Schwefel in mineralischen und organischen Düngemitteln sowie mit schwefelhaltigen Pflanzenschutzmitteln hängt in ihrer Menge sehr stark von den produktionstechnischen Gegebenheiten ab und muss für den schlagspezifischen Einzelfall ermittelt werden (SCHNUG, 1988). Beispielsweise wurden auf der Lysimeterstation Brandis durch mineralische Düngemittel 1989 zu Wintergerste 68 kg S/ha eingetragen. Auf Grund der Umstellung auf andere Düngemittelarten sank der jährliche Schwefeleintrag durch diesen Pfad bis 1999 auf 1 kg S/ha ab.

Saatgut

Der jährliche Schwefeleintrag mit dem Saatgut ist in der Regel sehr gering und stellt in Flächenbilanzen keine relevante Größe dar. So werden beispielsweise bei einer Saatstärke von 260 kg Erbsen/ha und einem Schwefelgehalt von 0,15% etwa 0,4 kg S/ha eingetragen (EULENSTEIN et al., 2003). Da beim Raps nur ca. 3 kg/ha ausgesät werden, beträgt der Schwefeleintrag ca. 0,01 kg/ha (Schwefelgehalt 0,39%). Der Schwefeleintrag durch dem Saatgut beigemengte Pflanzen- und Schädlingsbekämpfungsmittel wurde hier nicht berücksichtigt.

Nettomineralisation

Der Gesamtschwefelgehalt zahlreicher Böden in Deutschland wurde von SAALBACH (1970) mit mehr als 700 kg/ha angegeben. Da nach FRENEY (1986) der Anteil an organisch gebundenem Schwefel im Boden mehr als 90% vom Gesamtschwefel beträgt, stellt die organische Substanz einen großen Speicherpool dar. Die Schwefelmineralisationsrate ist abhängig vom Schwefelgehalt der zuletzt gebildeten organischen Substanz (ERIKSEN et al., 1998; GHANI et al., 1993), da beim Einbau von Schwefel in die organische Substanz zunächst Estersulfate gebildet werden, die leichter abbaubar sind als kohlenstoffgebundener Schwefel. Ist das organische Material schwefelarm, so kann eine Schwefelmineralisation unterbleiben oder sogar eine Immobilisation von Sulfat erfolgen (BLOEM, 1998). Da beide Prozesse im Boden zeitgleich ablaufen, wird in der Regel die Nettomineralisation bestimmt. BLOEM (1998) kalkulierte für drei Untersuchungsgebiete mit Nettomineralisationsraten zwischen 1,7% - 3% (FRENEY, 1986; SWIFT 1985) einen jährlichen Schwefeleintrag durch diesen Pfad zwischen 8 kg/ha und 49 kg/ha. Nach SCHNUG (1988) bewirkt ein Temperaturanstieg um 10 °C eine Verdopplung der Mineralisationsrate, wobei maximale Geschwindigkeiten der Sulfatfreisetzung aus organischer Substanz bei relativen Bodenfeuchten von 30% - 50% erreicht werden (SWIFT, 1985).

Nach SCHMALZ et al. (2003) sind organische Sulfate wasserlöslich und somit im Boden mobil. Da sie jedoch an Sesquioxiden und Tonmineralen stark sorbiert werden, besteht eine verminderte Auswaschungsgefahr mit dem Sickerwasser.

Mineralverwitterung/ geogene Quellen

Nach MATTHESS (1961) können geogene Schwefelquellen aus löslichen Sulfaten oder oxidierbaren Schwefelverbindungen bestehen. So stellte DULTZ (1997) in Lössböden der Querfurter Platte Mitteldeutschlands bis in 1,5 m Tiefe Gipsanreicherungen fest. Es ist nicht eindeutig geklärt, ob diese Vorkommen aus Schwefeleinträgen jüngerer Zeit (z.B. atmosphärische Deposition) oder aus Ablagerungen von Gipsgestein während des Holozäns stammen.

In tieferen Bodenschichten können anaerobe Bedingungen und damit Schwefel in reduzierter Form (z.B. als Pyrit) vorliegen. Durch Landwirtschaftsmaßnahmen eingetragenes Nitrat kann durch Oxidation des Pyrits denitrifiziert werden, wobei Sulfat gebildet wird (EULENSTEIN & DRECHSLER, 1992):



NESTLER et al. (2003) sehen in dieser Reaktion die Hauptquelle für die hohen Sulfatkonzentrationen von mehr als 700 mg/L, die in den Wasserfassungen des Trinkwassergewinnungsgebietes Mockritz (Torgau) gemessen wurden. Eine differenzierte Untersuchung der Schwefelquellen ist in Abhängigkeit vom Standort jedoch unerlässlich.

Aufsteigendes Grundwasser

Der Schwefeleintrag durch aufsteigendes Grundwasser ist stark von der Bodentextur, den jährlichen klimatischen Bedingungen sowie dem mittleren Grundwasserstand unterhalb des effektiven Wurzelraumes abhängig. Während der Vegetationszeit kann der tägliche Wasserbedarf der Vegetation mit ca. 5 mm kalkuliert werden. Nach AG BODEN (1994) können in feinkörnigen Böden kapillare Aufstiegsraten dieser Größenordnung ab einem Grundwasserstand von < 6 dm unterhalb der effektiven Wurzelzone auftreten. Die Aufstiegsrate nimmt ab, wenn der Abstand des Grundwassers von der effektiven Wurzelzone zunimmt oder das Bodenmaterial gröber wird. Somit ist ein quantitativ relevanter Schwefeleintrag mit dem Grundwasser, in Abhängigkeit von der Tiefe der effektiven Wurzelzone, ab einem Grundwasserstand von ca. 15 dm unter Geländeoberkante zu erwarten. BLOEM et al. (2000) kalkulierte für ein Untersuchungsgebiet in Niedersachsen einen jährlichen Schwefeleintrag von bis zu 190 kg/ha. Für die Beurteilung der Gefahr hoher Sulfatkonzentrationen im Grundwasser ist dieser Pfad nicht von Bedeutung, da der eingetragene Schwefel aus dem Grundwasser stammt. Es ist aber davon auszugehen, dass auf grundwassernahen Standorten die Schwefelversorgung der Pflanzen gesichert ist.

Schwefelausträge

Gasförmige Verluste

Im globalen Schwefelhaushalt stellt der Eintrag in die Atmosphäre durch Böden mit $64 \cdot 10^6$ t S/a die größte natürliche Schwefelquelle dar. Ursache dieser Emission ist die Zersetzung von organischem Material durch Bakterien unter aeroben und anaeroben Bedingungen. Hierbei variieren die Emissionen der Böden in Abhängigkeit von Bodentyp und Pflanzenbewuchs. Nach ADAMS et al. (1980) sind die Emissionen der Böden von der Temperatur und damit von der geographischen Breite abhängig. Auch WHEPDALE (1992) bestätigt diesen Zusammenhang. Es werden vor allem Schwefelwasserstoff, Carbonylsulfid und Kohlenstoffdisulfid emittiert. Nach NOGGLE & MEAGHER (1986) beträgt die durchschnittliche jährliche Schwefelemission von Böden der USA 0,6 kg/ha. BLOEM (1998) gibt für die gasförmigen Schwefelverluste in Deutschland die gleiche Größenordnung an. Übertragen auf die Fläche Deutschlands, bedeutet dies eine durch Böden verursachte

Emission von jährlich etwa $21 \cdot 10^3$ t S bzw. einen Anteil von 3% an der gesamten in Deutschland verursachten Schwefelemission.

Entzug mit dem Erntegut

Schwefel ist ein essentieller Pflanzennährstoff (HELL & RENNENBERG, 1998). Der überwiegende Teil des Schwefels wird als gelöstes Sulfat über die Wurzeln aufgenommen. In der Pflanze wird es zu Sulfid reduziert und in Aminosäuren eingebaut (THOMPSON et al., 1986), wo es zur Stabilisierung von Polypeptidsträngen beiträgt oder direkt in enzymatische Reaktionen eingreifen kann (EULENSTEIN et al., 2003). Ein geringer Teil des Schwefels kann in Form von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid direkt aus der Atmosphäre aufgenommen werden (COPE & SPEDDING, 1983). Die Quantifizierung dieses Pfades erfolgte oftmals in Begasungsversuchen mit deutlich erhöhten Schwefeldioxidkonzentrationen. Durch die veränderten Bedingungen wurde die jährliche Schwefelaufnahme aus der Atmosphäre oftmals überschätzt. Sie beträgt nach SCHNUG (1988) weniger als 1 kg/ha. Die Bindung von atmosphärischem Schwefel durch Mikroorganismen liegt in der gleichen Größenordnung (SIMAN & JANSSON, 1976).

Mit dem Rückgang der atmosphärischen Deposition avancierte der Schwefelmangel ab Mitte der 80er Jahre im norddeutschen Raum zum limitierenden Faktor in der Ernährung landwirtschaftlicher Kulturpflanzen (HANEKLAUS et al., 2000). Da Schwefelmangel die Ausnutzung des gedüngten Stickstoffs reduziert, kommt es zu Ertragseinbußen und verstärkten Nitratauswaschungen (SCHNUG & HANEKLAUS, 1994). Bei Schwefelmangel wird die Nitratreduktase unterbrochen und so die Bildung von Proteinen gehemmt. Dadurch wird die Ausbildung von Chloroplasten behindert. Da Schwefel im Gegensatz zum Stickstoff in der Pflanze nur schwer beweglich ist, führt Schwefelmangel zur Aufhellung der jungen Blätter, während die älteren Blätter ihre dunkelgrüne Färbung beibehalten (ALBERT & REINHARDT, 2000).

Die Steigerung des pflanzenverfügbaren Schwefelangebotes führt in den Wurzeln von Zwiebeln zu einem vermehrten Schwefelgehalt. In der Zwiebel selbst und in den Blättern konnte eine Steigerung nicht nachgewiesen werden (ORVIS et al., 2001). Im Allgemeinen beträgt nach EULENSTEIN et al. (2003) der Gesamtschwefelgehalt im Erntegut zwischen 0,04% und 0,70% der Trockenmasse. Cruciferen und Leguminosen weisen besonders hohe und Getreidekörner sowie Rüben geringe Schwefelgehalte auf. BOEM (1998) kalkulierte für das Untersuchungsgebiet Nienwohlde (Lüneburger Heide) jährliche Schwefelentzüge zwischen 18 kg/ha und 42 kg/ha. Für das Untersuchungsgebiet Mockritz bei Torgau

errechnete WILLMS et al. (2001) den jährlichen Schwefelentzug (vorwiegend Getreideanbau) zwischen 1977 und 1989 mit 12 kg/ha und zwischen 1995 und 2000 mit 8 kg/ha.

Austrag mit dem Sickerwasser

Die Auswaschung von anorganischem Sulfat-Schwefel aus dem Boden wurde bereits von einer Vielzahl von Autoren untersucht (u.a. BERTILSSON, 1974; BLOEM, 1998; KÜHN & WELLER, 1977; KURMIES, 1957; PFAFF, 1962; SCHNUG, 1988 sowie WILLMS et al., 2001). Hiernach wird pflanzenverfügbares Sulfat durch perkolierendes Niederschlagswasser sehr schnell in tiefere Bodenschichten verlagert. Nach SCHNUG (1988) geht bei Vegetationsende im Herbst noch vorhandenes Sulfat während des Winters vollständig verloren, stellt eine potentielle Gefährdung des Grundwassers dar und steht zur Pflanzenernährung nicht mehr zur Verfügung. PFAFF (1962) ermittelte durch Lysimeterversuche auf der Versuchstation Limburgerhof (Ludwigshafen am Rhein) einen jährlichen Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser von 147 kg/ha. WILLMS et al. (2001) kalkulierte für das Untersuchungsgebiet Mockritz (Torgau) auf vorwiegend mit Getreide bewirtschafteten Flächen den mittleren jährlichen Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser zwischen 1977 und 1989 auf 62 kg/ha sowie zwischen 1995 und 2000 auf 49 kg/ha. Die hohen Auswaschungsverluste begründet SCHNUG (1988) mit der geringen Anionensorption der meisten landwirtschaftlich genutzten Böden. GRUNEWALDT (1969) fand größere Mengen sorbierten Sulfates (mehr als 15 mg/kg) nur in Böden mit niedrigem pH-Wert in ton- und sesquioxidreichen Horizonten. Auch BARREAL et al. (2001) wies sorbiertes Sulfat in Böden mit pH-Werten zwischen 4,7 und 5,7 nach.

2 Material und Methoden

In diesem Kapitel sind lediglich die Messmethoden und die in der Arbeit verwendeten Rechenansätze erläutert. Informationen zu den Versuchsbedingungen befinden sich in den Kapiteln 3.1.1, 3.2.1, 3.3.1, 3.4.1 und 3.5.1. Die Untersuchungsgebiete und Tracerflächen sind im Anhang A1 beschrieben.

Es wird darauf hingewiesen, dass in dieser Arbeit für jährliche Wasser- und Stofffrachten in der Einheit auf die Angabe des „a“ für Jahr verzichtet wird. Beträgt beispielsweise der jährliche Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser 50 kg/(ha · a) so wird 50 kg/ha geschrieben.

2.1 Messmethoden

Ionenkonzentrationen

Die Sulfatkonzentrationen im Niederschlags-, Poren-, und Sickerwasser sowie in den Eluaten der Bodenproben wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 10304 (1996) ionenchromatographisch bestimmt. Das Messprinzip beruht auf dem Anionenaustausch mit einem Austauscherharz auf Polymerbasis in einer chromatographischen Säule. Durch die Ermittlung der Retentionszeit kann das Ion identifiziert werden. Die Detektion erfolgt durch Leitfähigkeitsmessung. Es wurden jeweils 5 mL Probeflüssigkeit verwendet. Bis zur Analyse erfolgte die Lagerung der Proben bei ca. 4 °C.

Bestimmung des $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisses

Die Messung des $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisses erfolgte durch die Arbeitsgruppe für Isotopenhydrologie des UFZ mit einem „Isotope-Ratio-Mass-Spectrometer“ (IRMS). Das in den Proben enthaltene Sulfat wurde als Bariumsulfat ausgefällt. Das Bariumsulfat wurde katalytisch unter Zudosierung von Sauerstoff bei 1020 °C in einem Quarzreaktor zu Schwefeldioxid reduziert, ionisiert und die Isotope des Schwefels quantifiziert.

Freilandniederschlag

Zur Erfassung des Freilandniederschlages wurden Niederschlagssammler vom Typ Hellmann verwendet. Sie wurden in 1 m Höhe und erdbodengleich installiert. Ihre Auffangfläche beträgt 200 cm². Die Trichter und die 1,4 Liter fassenden Sammelkannen bestehen aus verzinktem Metall. Die Niederschlagsmengen wurden täglich um 7 Uhr durch Auslitern gemessen.

Auf der Lysimeterstation Brandis wurden 2 Niederschlagssammler erdbodengleich und 1 Niederschlagssammler nach DVWK (1994a) in 1 m über GOK aufgestellt. Aus beiden erdbodengleichen Messungen wurde der Mittelwert gebildet und die Niederschlagsmenge für die Lysimeterstation Brandis kalkuliert.

Auf der Lysimeterstation Falkenberg wurde 1 Niederschlagssammler erdbodengleich und 2 Niederschlagssammler in 1 m über GOK aufgestellt. Da zusammenhängende Datenreihen nur von den in 1 m über GOK aufgestellten Sammlern vorliegen, wurde aus diesen beiden Messungen der Mittelwert gebildet und die Niederschlagsmenge für die Lysimeterstation Falkenberg auf die erdbodengleiche Niederschlagsmenge umgerechnet. Hierzu wurde eine Korrektur um +10% durchgeführt. Diese Annahme beruht auf dem Vergleich der vorhandenen, gemessenen erdbodengleichen Niederschlagsmenge mit der in 1 m über GOK erfassten.

Atmosphärische Deposition

Zur Erfassung der atmosphärischen Deposition wurden an beiden Standorten Sammler der Marke Eigenbrodt in 1,5 m über GOK aufgestellt. Das Gehäuse des Sammlers besteht aus dickwandigem PVC. Der Trichter ist aus Polyethylen gefertigt und verfügt über eine Auffangfläche von 500 cm². Der Sammler ist mit einer thermostatisch geregelten Geräteheizung ausgestattet und kann somit auch bei Frost genutzt werden.

Am Standort der Lysimeterstation Brandis wurde die atmosphärische Deposition als Bulk-Deposition erfasst. Hierzu wurden 3 Sammler aufgestellt. Das Depositionswasser wurde in Dekaden beprobt und auf die Konzentration wesentlicher An- und Kationen analysiert.

Am Standort der Lysimeterstation Falkenberg wurde die atmosphärische Deposition als Bulk- und als Wet-only-Deposition erfasst. Es wurde jeweils ein Bulk- und ein Wet-only-Sammler aufgestellt. Der Wet-only-Sammler wurde außerhalb der Niederschlagsereignisse automatisch mit einem Deckel verschlossen. Das Depositionswasser wurde als Monatssammelprobe zusammengefasst und auf die Konzentration wesentlicher An- und Kationen analysiert.

Sickerwasser

Das Sickerwasser der Lysimeter der Station Brandis wurde in einem unterirdischen Keller in Sammelbehältern aufgefangen. Das so gewonnene Sickerwasser wurde täglich gewogen

und zu Monatssammelproben zusammengefasst. Von den Monatssammelproben wurden die Konzentrationen wesentlicher An- und Kationen analysiert.

Das Sickerwasser der Lysimeter der Station Falkenberg wurde in einem unterirdischen Keller in 20 L Sammelbehältern aufgefangen. Das so gewonnene Sickerwasser wurde zu Monatssammelproben zusammengefasst und die Sickerwassermenge durch Auslitern ermittelt. Von den Monatssammelproben wurden die Konzentrationen wesentlicher An- und Kationen analysiert.

Präparation von Sickerwasserproben für die $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopenanalyse

Die Bestimmung der $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopen in Sickerwasser- und Bodenproben wurde nach KNÖLLER et al. (2003) durchgeführt. Die Sickerwasserproben wurden in 2 L Polyethylenflaschen abgefüllt. Um Veränderungen der Isotopenzusammensetzung durch mikrobielle Umsetzungsprozesse zu unterbinden, erfolgte die Zugabe von jeweils 1 mL/L Chloroform. Bis zur Weiterverarbeitung wurden die Proben bei ca. 4 °C gelagert. Die gesamte Wasserprobe wurde über einen 0,45 μm Celluloseacetatfilter filtriert. Anschließend wurde mit Salzsäure ein pH-Wert zwischen 3,5 und 4,0 eingestellt, die Probe auf 70 °C erhitzt und unter Zugabe von 10 bis 20 mL heißer 0,5 M Bariumchloridlösung das Sulfat ausgefällt. Der gebildete Bariumsulfat-Niederschlag wurde über einen Blaubandfilter von der wässrigen Phase abgetrennt, zusammen mit dem Filter bei 105 °C getrocknet und anschließend bei 800 °C verascht. Das so gewonnene Bariumsulfat wurde bis zur Analyse in einem Exsikkator aufbewahrt.

Porenwasser

Von den Lysimetern der Station Brandis wurde Porenwasser in je drei Tiefenstufen (0,5 m, 1,5 m, 2,5 m) mit Saugkerzen vom Typ P 80 gewonnen. Diese wurden in der Porzellanmanufaktur Berlin hergestellt, sind 80 mm lang und 20 mm im Durchmesser. Der Porendurchmesser beträgt zwischen 1,0 und 1,5 μm . Zur Gewinnung des Porenwassers wurden variable Unterdrücke von bis zu 240 mbar angelegt (DVWK, 1990). Das gewonnene Porenwasser wurde als Wochenprobe zusammengefasst und auf die Konzentrationen wesentlicher An- und Kationen analysiert.

Erntegut

Ertrag

Der Ertrag wurde getrennt nach Haupt- und Nebenerntegut bestimmt. Zur Ermittlung der Frischmasse wurde die gesamte auf dem Lysimeter geerntete Pflanzenmenge unmittelbar

nach der Ernte gewogen. Für die Ermittlung der Trockenmasse wurden ca. 100 g frisch geerntetes Pflanzenmaterial bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz (ca. 24 h) getrocknet und aus der Gewichts Differenz der Trockenmasseertrag errechnet.

Schwefelgehalt

Die Ermittlung der Schwefelgehalte des Erntegutes erfolgte getrennt nach Haupt- und Nebenerntegut. Hierzu wurden ca. 50 g frisch geerntetes Pflanzenmaterial gemahlen und bei 45 °C bis zur Gewichtskonstanz luftgetrocknet. Auf der Lysimeterstation Brandis wurden die Schwefelgehalte mit dem Elementanalysator Vario EL der Firma Elementar bestimmt. Die Messung der Schwefelgehalte der auf der Lysimeterstation Falkenberg gewonnenen Pflanzenproben erfolgte durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).

Bodenproben

Gewinnung

Die Bodenproben im Freiland wurden mit einem Handbohrer der Firma Eijkelkamp gewonnen. Bei der Beprobung in 10 cm Tiefenstufen wurde jeweils die gesamte Probenmenge in Flachbeutel abgefüllt. Für größere Tiefenstufen wurden Mischproben aus den in 10 cm Tiefenstufen gewonnenen Proben zusammengestellt. Die Lagerung der Bodenproben erfolgte bei ca. 4 °C.

Körnungsanalyse

Für ausgewählte Bodenproben wurden Körnungsanalysen in Anlehnung an DIN ISO 11277 (1994) durchgeführt. Es wurden jeweils Mischproben aus ca. 300 g frischem Boden homogenisiert. Der Anteil der Fraktionen größer 2000 µm, 630 µm, 200 µm, 125 µm und 63 µm wurde durch Trockensiebung ermittelt. Die Fraktionen größer 20 µm, 6,3 µm, 2 µm und 0 µm wurden mit einer Pipettanalyse unter Zugabe eines Dispergiermittels (0,4 n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) bestimmt.

Wassergehalt

Der Wassergehalt wurde in der Kornfraktion < 2 mm gravimetrisch bestimmt. Dazu wurden ca. 100 g frischer Boden bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz (ca. 24 h) getrocknet und aus der Gewichts Differenz der Wassergehalt rückgerechnet.

Präparation für die Sulfatanalyse

Die Trockensubstanz wurde nach DIN ISO 11465 (1993) bestimmt. Hierzu wurden ca. 150 g frischer Boden eingewogen, bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (ca. 48 h) und

erneut gewogen. Der Sulfatgehalt des Bodens wurde in Abstimmung mit der TU Dresden, Institut für Wasserchemie, als wasserlösliches Sulfat in Anlehnung an DIN ISO 11465 (1993) bestimmt. Hierzu wurde die Kornfraktion > 2 mm abgetrennt und das feinere Material bei 40°C luftgetrocknet (DIN ISO 11465, 1993). Die Eluation mit deionisiertem Wasser erfolgte im Verhältnis 1 : 1. Nach zweistündigem Schütteln wurde das Eluat mit 2800 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert und durch einen Celluloseacetatfilter (0,45 µm Porenweite) filtriert. Im Filtrat wurden die Sulfatkonzentrationen ionenchromatographisch analysiert.

2.2 Differenzierung des Sulfat-Schwefelaustrages nach Quellen

Um entscheiden zu können, ob von einem Standort eine Gefährdung des Grundwassers durch hohe Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser ausgeht, ist entweder eine möglichst genaue Identifikation der Schwefelquellen notwendig oder es ist zumindest eine Quantifizierung des Anteils von nicht geogenem und geogenem Schwefel am Sulfat-Schwefelaustrag erforderlich. Da in der gültigen Trinkwasserverordnung (TRINKWV, 2001) keine nähere Erläuterung der Begriffe „nicht geogener Schwefel“ und „geogener Schwefel“ enthalten ist, wurden in der vorliegenden Arbeit die folgenden Definitionen verwendet:

- Als nicht geogen wird Schwefel bezeichnet, der in das System Boden von außen eingetragen und dort nur über „wenige“ Jahre oder Jahrzehnte zwischengespeichert wurde; dazu zählen der Schwefeleintrag durch atmosphärische Deposition, Düngemittel, Zusatzbewässerung und Nettomineralisation der organischen Substanz.
- Als geogen wird Schwefel bezeichnet, der in das System bei der Bodenbildung, also in geologischen Zeiträumen eingetragen wurde; hierzu zählen lösliche Sulfate (z.B. Gips) und oxidierbare Schwefelverbindungen (z.B. Pyrit).

Für die Ermittlung der Sulfatkonzentration aus nicht geogenen Quellen wird zunächst angenommen, dass der Schwefeleintrag durch geogene Quellen vernachlässigt werden kann und die Sulfatkonzentration über die mit Wasser gefüllten Poren des Bodenkörpers gleichmäßig verteilt ist. Hierbei ist der folgende Mechanismus denkbar: Das Niederschlagswasser wird entsprechend dem Wasserbedarf der Vegetation und dem durch die nutzbare Feldkapazität zur Verfügung stehenden Wasser verdunstet. Aus der Differenz zwischen Niederschlag und Evapotranspiration sowie unter Berücksichtigung der Bodenspeicherung ergibt sich am Ende der effektiven Wurzelzone die Sickerwassermenge. Der durch die nicht geogenen Quellen atmosphärische Deposition, Düngung, Zusatzbewässerung und Nettomineralisation in das System eingetragene Schwefel (S_{Eintrag}) löst sich im Niederschlagswasser und wird, nach Abzug des von den Pflanzen

aufgenommenen Schwefels, entsprechend dem Verhältnis von Niederschlag zu Sickerwasser in der durchwurzelten Zone aufkonzentriert. Demzufolge lässt sich die Sulfatkonzentration im Sickerwasser am Ende der effektiven Wurzelzone nach der folgenden Beziehung berechnen:

$$SO_{4/ngeo} = \frac{S_{\text{Eintrag}} - S_{\text{Entzug}}}{SW} \cdot 300 \quad (2.1)$$

$SO_{4/ngeo}$	= Sulfatkonzentration aus nicht geogenen Quellen	[mg/L]
S_{Eintrag}	= jährlicher Schwefeleintrag aus nicht geogenen Quellen	[kg/ha]
S_{Entzug}	= jährlicher Schwefelentzug durch das Erntegut	[kg/ha]
SW	= jährliche Sickerwassermenge	[mm]
300	= Umrechnungsfaktor zwischen Sulfat-Schwefelfracht und Sulfatkonzentration	[mg/L]

Dabei ergibt sich der Umrechnungsfaktor zwischen der Sulfat-Schwefelfracht und der Sulfatkonzentration aus der ca. 3fach größeren Molmasse von Sulfat ($M = 96,02 \text{ g/mol}$) im Vergleich zu elementarem Schwefel ($M = 32,06 \text{ g/mol}$) sowie der Umrechnung einer Stofffracht in eine Stoffkonzentration ($\text{mg/L} = \text{kg/ha} \cdot 100$). Da nach HAGENAU & BORG (2003) die Ionenkonzentration in einer Pore vom Porenradius abhängig sein kann, gilt die so berechnete Sulfatkonzentration unter der vereinfachten Annahme, dass in allen Poren im Boden die gleiche Stoffkonzentration vorliegt.

Durch Messung der Sulfatkonzentration am Ende der effektiven Wurzelzone (z.B. bei den Lysimetern in Brandis ungefähr bei den in 5 dm Tiefe installierten Saugsonden (SO_{4in5dm}), vgl. Kapitel 3.1) und Multiplikation mit der mittleren jährlichen Sickerwassermenge kann die Sulfat-Schwefelfracht aus nicht geogenen Schwefelquellen (S_{ngeo}) nach folgendem Ansatz ermittelt werden:

$$S_{ngeo} = \frac{SO_{4in5dm} \cdot SW}{300} \quad (2.2)$$

S_{ngeo}	= jährliche Sulfat-Schwefelfracht aus nicht geogenen Quellen	[kg/ha]
SO_{4in5dm}	= gemessene Sulfatkonzentration im Porenwasser in 5 dm Tiefe	[mg/L]

Durch den Gehalt des Bodens an löslichen Sulfaten und oxidierbaren Schwefelverbindungen kann es während der Sickerwasserpassage durch Lösung, Austausch und Diffusion zu einer Anreicherung des Porenwassers mit geogenem Sulfat-Schwefel kommen (MATTHESS, 1961).

Übersteigen die Sulfatkonzentrationen in den Grundwasserfassungen von Trinkwassergewinnungsanlagen die nach obiger Gleichung berechneten, so liefert dies einen deutlichen Hinweis auf die Anreicherung des Sickerwassers mit Sulfat-Schwefel aus geogenen Quellen. Entsprechend kann hier die geogen verursachte Sulfatkonzentration ($SO_{4/geo}$) aus der Differenz zwischen der gemessenen und nach Gleichung (2.1) berechneten Sulfatkonzentration ($SO_{4/nges}$) ermittelt werden:

$$SO_{4/geo} = SO_{4/ges} - SO_{4/nges} \quad (2.3)$$

$SO_{4/geo}$ = Sulfatkonzentration aus geogenen Quellen [mg/L]

$SO_{4/ges}$ = gesamte im Sickerwasser gemessene Sulfatkonzentration [mg/L]

Die Sulfat-Schwefelfracht aus geogenen Quellen (S_{geo}) lässt sich anhand der Sulfatkonzentration aus geogenen Quellen ($SO_{4/geo}$) und der Sickerwassermenge nach der folgenden Beziehung berechnen:

$$S_{geo} = \frac{SO_{4/geo}}{300} \cdot SW \quad (2.4)$$

S_{geo} = jährliche Sulfat-Schwefelfracht aus geogenen Quellen [kg/ha]

2.3 Ermittlung der Sulfatretardation im Boden

2.3.1 Grundlagen des Wasser- und Stofftransports

Für den Transport von im Wasser gelösten Inhaltsstoffen sind folgende Prozesse relevant: Konvektion, Dispersion, Diffusion sowie Sorption. Nach RÖMPP (1975) stellt der Begriff der Sorption einen Sammelbegriff für alle Vorgänge dar, bei denen ein Stoff durch einen anderen mit ihm in Berührung stehenden Stoff selektiv aufgenommen wird. Hierzu zählen beispielsweise Absorption, Adsorption, Chemisorption und Physisorption.

Unter Konvektion versteht man den Transport gelöster Stoffe (z.B. Sulfationen) mit einem Trägermedium (Sickerwasser) ohne Änderung der Konzentrationsverteilung (DYCK & PESCHKE, 1995). Der konvektive Stofftransport stellt nur eine erste Näherung zur Beschreibung der Transportprozesse dar. Der Boden besitzt ein kompliziertes Gebilde von Poren in wechselnder Anordnung und Größe. Daraus folgen auch differenzierte Fließgeschwindigkeiten und -richtungen des Perkolates (Abb. 8a, b, c). Diese „Dispersion“ bewirkt unterschiedliche Laufzeiten des Perkolates durch die Bodensäule, trägt zu unterschiedlichen Geschwindigkeiten beim Stofftransport und somit letztlich zur

Peakverbreiterung bei (DYCK & PESCHKE, 1995; OTTO, 1995). Mit abnehmender Fließgeschwindigkeit, z.B. während der Vegetationsperiode, gewinnt die molekulare Diffusion zunehmend an Bedeutung (Abb. 8d). Hierbei erfolgt ein Konzentrationsausgleich bei dem die Diffusionsgeschwindigkeit dem Konzentrationsgradienten proportional ist. Ursache für die molekulare Diffusion ist die Brownsche Molekularbewegung. Während des Stofftransportes kann es zur Anlagerung von Sulfat an der Oberfläche fester Partikel kommen. Dieser Adsorptionsprozess bewirkt letztlich die Retardation von Stoffen beim Transport. Da die Retardation von Sulfat im Wesentlichen durch unspezifische und spezifische Adsorption sowie Fällungsreaktionen hervorgerufen wird, werden diese Zusammenhänge im Folgenden näher erläutert. Die weiteren Prozesse innerhalb der Sorption besitzen hier nur eine untergeordnete Bedeutung und werden nicht näher erklärt.

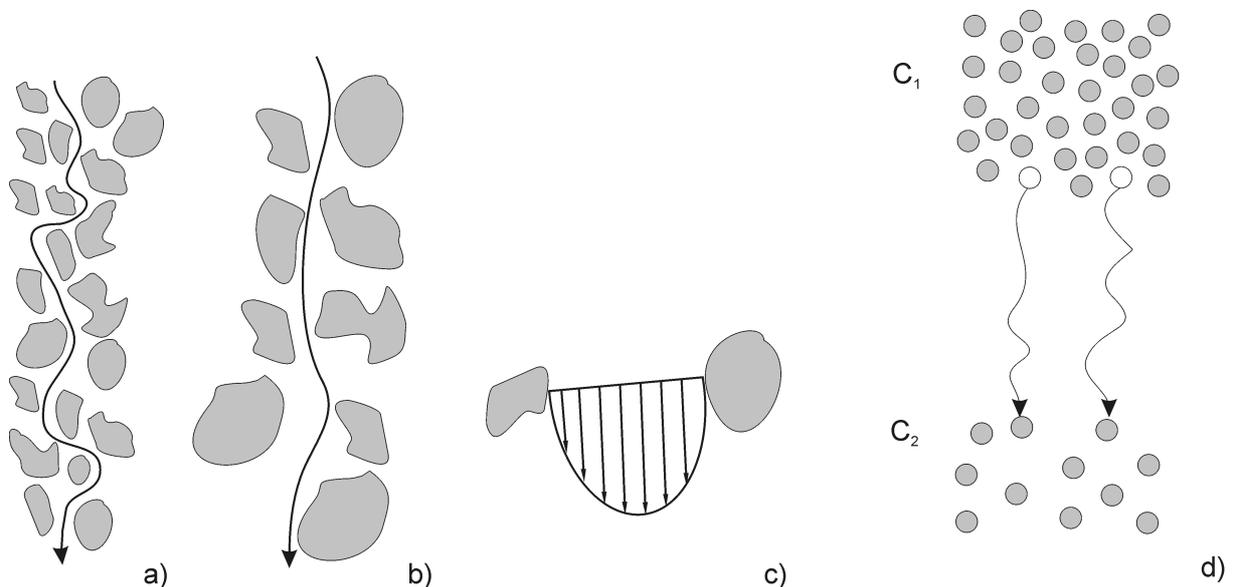


Abb. 8: Peakverbreiterung durch unterschiedliche Weglängen bei a) kleinen und b) großen Poren sowie durch c) unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten im Porenquerschnitt und d) Longitudinaldiffusion durch Konzentrationsunterschiede

2.3.2 Ursachen der Sulfatretardation im Boden

Unspezifische Sorption

In Tonmineralen entsteht durch isomorphen Ersatz der mehrwertigen Zentralionen Si^{4+} , Al^{3+} durch die niederwertigeren Kationen Fe^{3+} , Mg^{2+} , K^+ ein permanenter negativer Ladungsüberschuss (KUNTZE et al., 1994). Diese permanente Ladung ist unabhängig vom pH-Wert der Bodenlösung und trägt zur Adsorption von Kationen bei. RUSSOW & KNAPPE (1999) ermittelten, dass Anionen an diesem negativen Ladungsüberschuss abgestoßen werden können und der Wasserfront somit vorausziehen. Zusätzlich können an seitlichen Bruch- und Spaltflächen der Tonminerale aus (Si, Al)-O-(Si, Al)-Bindungen funktionelle (Si, Al)-OH-Gruppen entstehen. Durch die zusätzliche Anlagerung eines Protons (H^+) kommt

es zur Ausbildung eines variablen, positiven Ladungsüberschusses. Die entstandene positive Ladung wird durch die Adsorption eines Anions (A^-) neutralisiert:



Die Adsorption der Anionen erfolgt unspezifisch entsprechend ihrer Konzentration in der Gleichgewichtslösung sowie ihrer Wertigkeit. Mit steigenden pH-Werten werden die adsorbierten Protonen und daraus folgend auch die adsorbierten Anionen wieder desorbiert. Sie besitzen daher eine geringe Bindungsstärke. Eine Adsorption erfolgt demnach nur unterhalb des Ladungsnullpunktes und damit im sauren Bereich. Da sich im Porenwasser landwirtschaftlich genutzter Böden im Allgemeinen pH-Werte über 6 einstellen (ausgenommen Sandböden mit durchschnittlichen pH-Werten im Porenwasser von ca. 5,5), ist die unspezifische Adsorption von Sulfationen für Transportprozesse in diesen Böden wahrscheinlich nicht von Bedeutung (SCHMALZ et al., 2001).

Spezifische Sorption

Die spezifische Sorption beruht auf Wechselwirkungen, wie z.B. van-der-Waalschen Kräften, zwischen bestimmten Anionen und dem Sorbens. Als Sorbentien können Al- und Fe-Hydroxide sowie Tonminerale fungieren. Die spezifische Sorption ist auch für Sulfationen möglich (SCHACHTSCHABEL et al., 1992). Das Sulfation kann in die Koordinationshülle der Al- und Fe-Hydroxide eindringen und entsprechend OH- und OH₂-Gruppen aus ihr verdrängen. Spezifisch sorbierte Ionen haften deutlich fester an der Oberfläche als die unspezifisch gebundenen. Dieser so genannte Ligandenaustausch kann bei pH-Werten größer 6 stattfinden und ist damit in landwirtschaftlich genutzten Böden möglich.

Fällungsreaktionen

Als eine weitere Ursache für das zeitweilige Festlegen von Sulfat kann die Bildung von Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) in Betracht gezogen werden. Dabei ist der folgende Mechanismus denkbar: In Folge der Evapotranspiration kommt es in der ungesättigten Bodenzone zu verminderten Wassergehalten und damit zu einer Aufkonzentration der Bodenlösung. Beim Überschreiten des Löslichkeitsproduktes von Gips ($L_{Gips} = 2,5 \cdot 10^{-5} [mol/L]^2$) folgt die Bildung eines Bodenniederschlages (SCHWISTER et al., 1999). Beim Wiederanstieg des Wassergehaltes wird der Gips rückgelöst. Die maximalen Sulfat- und Kalziumaktivitäten, die sich entsprechend des Löslichkeitsproduktes in der Bodenlösung einstellen können, sind in Abb. 9 dargestellt.

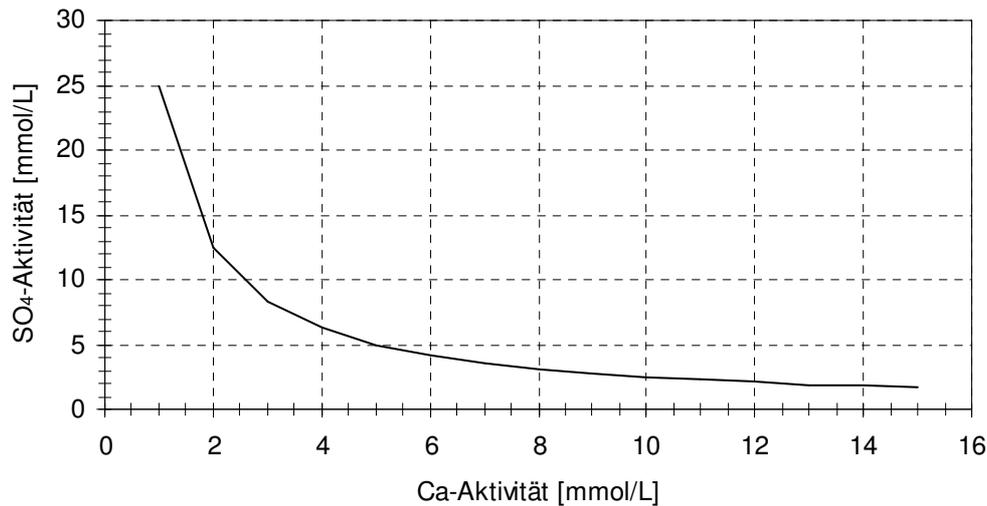


Abb. 9: Maximale Sulfat- und Kalziumaktivität in der Bodenlösung entsprechend des Löslichkeitsproduktes von Gips ($L_{\text{Gips}} = 2,5 \cdot 10^{-5} [\text{mol/L}]^2$)

Mit dem Löslichkeitsprodukt werden keine Ionenkonzentrationen (C), sondern Ionenaktivitäten (a) berechnet (MERKEL & FRIEDRICH, 2002). Für die Beurteilung des maximalen Gehaltes der Bodenlösung an Sulfationen ist jedoch die Ionenkonzentration aussagefähig. Aus dem Aktivitätskoeffizienten (f) kann die Ionenkonzentration berechnet werden:

$$C = \frac{a}{f} \quad (2.6)$$

C = Ionenkonzentration [mol/L]

a = Ionenaktivität [mol/L]

f = Aktivitätskoeffizient [-]

Der Aktivitätskoeffizient ist von der Ionenstärke (I) und diese wiederum von allen in der Lösung vorhandenen Ionen abhängig (KUNZE & SCHWENDT, 1996). Er beträgt für Sulfat im Porenwasser von Böden etwa zwischen 0,5 und 1,0. Eine exakte Quantifizierung der Ionenstärke der Bodenlösung ist nur schwer möglich. Nach MERKEL & FRIEDRICH (2002) kann für eine erste Berechnung der maximal löslichen Sulfat- und Kalziumkonzentration die Ionenstärke überschlägich aus der Aktivität der Sulfat- und Kalziumionen kalkuliert werden. Die tatsächliche Ionenstärke der Bodenlösung ist aber größer als die nach diesem Ansatz ermittelte. Entsprechend steigen auch die berechneten maximal löslichen Sulfat- und Kalziumkonzentrationen weiter an.

Qualitativ können folgende Aussagen zur Gipslöslichkeit getroffen werden:

- Mit steigenden Kalziumkonzentrationen im Porenwasser sinkt die maximal lösliche Sulfatkonzentration entsprechend dem Löslichkeitsprodukt von Gips ab.
- Mit steigender Ionenstärke der Bodenlösung nimmt die maximal lösliche Sulfatkonzentration zu.

Ergebnisse aus Lysimeteruntersuchungen zeigen, dass die zur Bildung eines Bodenniederschlages (Gipsausfällung) notwendigen Sulfat- und Kalziumkonzentrationen besonders bei bindigen Böden in relevanten Größenordnungen liegen können. Für den Stofftransport sind durch Evapotranspiration verursachte Fällungsreaktionen nur in der Vegetationsperiode von Bedeutung, da niedrige Wassergehalte im Boden vorliegen und dadurch ein starkes Aufkonzentrieren der Bodenlösung stattfindet. Demzufolge kann die Gipsausfällung nur während der Vegetationsperiode einen Einfluss auf die Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat mit der Bodenlösung haben.

2.3.3 Mathematische Beschreibung der Sulfatretardation

Retardationsfaktor R

Stoffe, die mit dem Sickerwasser in gelöster Form transportiert werden, können durch Wechselwirkungen mit diesem und den Bodenpartikeln eine geringere Strecke pro Zeiteinheit als das Sickerwasser selbst zurücklegen. Die Verminderung der Verlagerungsgeschwindigkeit des gelösten Stoffes gegenüber der Geschwindigkeit des Sickerwassers wird als Retardation bezeichnet. Dieses Verhältnis wird mathematisch durch den Retardationsfaktor (R) bestimmt (KLOTZ, 1999; BÜLOW, 1997). So bedeutet z.B. ein Retardationsfaktor von $R = 4$, dass der betrachtete Stoff gegenüber der Wasserbewegung 4mal langsamer durch den Boden transportiert wird. Derartige Prozesse sind in Böden auf dem Gebiet der Altlastenerkundung für Schwermetalle und organische Verbindungen (z.B. Benzol, Toluol, Naphthalin) bereits gut untersucht.

Der Retardationsfaktor (R) kann aus der Stofftransportgleichung hergeleitet werden (vgl. Anhang A2). Um die mathematische Beschreibung von R möglichst anschaulich vorzunehmen, wurden die Gesetze eines wissenschaftlich verwandten Gebietes verwendet, in dem umfangreiche Kenntnisse über die Trennung von Substanzen vorliegen und das in seinen Grundzügen den im Rahmen dieser Arbeit angelegten Tracerversuchen stark ähnelt. Es handelt sich um die auf dem Gebiet der chemischen Analytik angesiedelte Chromatographie. Diese wird in Anlehnung an OTTO (1995) im Folgenden näher beschrieben.

Grundlagen der Chromatographie

Im Gegensatz zur Bodenkunde spricht man in der Analytik nicht von der Retardation einer Substanz, sondern von der Retention. Sie stellt mathematisch gesehen den Kehrwert der Retardation dar. Um begrifflich bei der Retardation zu bleiben, wurde bei den folgenden Erläuterungen von den entsprechenden chromatographischen Gleichungen der Kehrwert gebildet.

Das Prinzip der Chromatographie beruht auf dem Übergang der zu trennenden Substanzen zwischen zwei nicht mischbaren Phasen (OTTO, 1995). Die so genannte mobile Phase stellt das Trägermedium für die Probe dar. Sie kann eine Flüssigkeit, ein Gas oder eine superkritische Phase sein und wird über eine so genannte stationäre Phase (z.B. ein Gel) bewegt. Diese befindet sich auf einer Säule oder einem Flachbett. Nach der Art der mobilen und der stationären Phase kann man die Chromatographie in verschiedene Gebiete einteilen. Die durchgeführten Tracerversuche sind in ihren Grundzügen mit der Liquid-Solid-Chromatographie verwandt, in der die mobile Phase eine Flüssigkeit und die stationäre Phase ein Adsorbens ist (NAUMER & HELLER, 1997).

Verteilungskoeffizient K

Bei allen chromatographischen Prozessen stellt sich durch die Affinität des Analyten zur stationären und zur mobilen Phase ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den beiden Phasen ein. Der Verteilungskoeffizient (K) ist ein Maß für dieses Verteilungsgleichgewicht. Er muss experimentell ermittelt oder nachträglich aus dem Chromatogramm errechnet werden:

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad (2.7)$$

K	=	Verteilungskoeffizient des Analyten	[-]
C_s	=	Konzentration des Analyten in der stationären Phase	[mol/L-Feststoff]
C_m	=	Konzentration des Analyten in der mobilen Phase	[mol/L-Flüssigkeit]

Dieser Zusammenhang gilt strenggenommen nur für eine lineare Abhängigkeit zwischen C_s und C_m . Für die untersuchten Gebiete wird die Gültigkeit in Kapitel 3.3.2 überprüft.

Phasenverhältnis β

Das Phasenverhältnis (β) gibt das Verhältnis des Volumens der mobilen zur stationären Phase wieder:

$$\beta = \frac{V_m}{V_s} \quad (2.8)$$

- β = Phasenverhältnis [-]
 V_m = Volumen mobile Phase [mL-Flüssigkeit]
 V_s = Volumen stationäre Phase [mL-Feststoff]

Nach der Art der Entwicklung eines Chromatogrammes wird zwischen inneren und äußeren Chromatogrammen unterschieden. Im Folgenden wird eine nähere Erläuterung gegeben.

Retardationsfaktor R_f im inneren Chromatogramm

Innere Chromatogramme entstehen in der Dünnschichtchromatographie. Hier legen alle Komponenten in der selben Zeit unterschiedliche Wege auf dem Trennbett zurück. Der Retardationsfaktor (R_f) wird durch die Messung der Verlagerungsstrecke der mobilen Phase (Z_m) und der Verlagerungsstrecke des retardierten Analyten (Z_r) ermittelt oder kann aus dem Phasenverhältnis (β) und dem Verteilungskoeffizienten (K) berechnet werden. Diese Beziehung geht auf die Stofftransportgleichung unter Einsatz der Henry-Sorptionsisotherme zurück. Die Herleitung wurde in Anhang A2 vorgenommen:

$$R_f = \frac{Z_m}{Z_r} = 1 + \frac{K}{\beta} \quad (2.9)$$

- R_f = Retardationsfaktor [-]
 Z_m = Verlagerungsstrecke der mobilen Phase [mm]
 Z_r = Verlagerungsstrecke des retardierten Analyten [mm]

Retardationsfaktor R_f im äußeren Chromatogramm

Äußere Chromatogramme entstehen in der Säulenchromatographie. Hierbei legen alle Komponenten den gleichen Weg durch das Trennbett zurück und erscheinen auf Grund der spezifischen Wechselwirkungen mit der stationären und der mobilen Phase zu verschiedenen Zeiten am Ende der Säule (HEIN & KUNZE, 1995). Durch Messung der Totzeit (t_m), d.h. der Durchlaufzeit einer nicht retardierten Substanz, und der Retardationszeit (t_r), d.h. der Durchlaufzeit einer retardierten Substanz, wird der Retardationsfaktor (R_f) ermittelt oder aus dem Phasenverhältnis (β) und dem Verteilungskoeffizienten (K) berechnet (vgl. Anhang A3):

$$R_f = \frac{t_r}{t_m} = 1 + \frac{K}{\beta} \quad (2.10)$$

t_m = Totzeit [min]

t_r = Retardationszeit [min]

Dabei steht die Totzeit für den Durchgang einer Verbindung, die mit der mobilen Phase transportiert und dabei nicht retardiert wird.

Übertragung der Gesetze der Chromatographie auf die Tracerversuche

Bei der Übertragung der Gesetze der Chromatographie auf die Tracerversuche müssen folgende Anpassungen vorgenommen werden:

Verteilungskoeffizient K_{SO_4}

Entsprechend den in Kapitel 2.3.2 dargestellten Zusammenhängen ist eine Bindung von Sulfat an Sesquioxiden, organischer Substanz, Tonmineralen und weiterer Bodenbestandteile prinzipiell möglich. Demnach würde der Verteilungskoeffizient für Sulfat (K_{SO_4}) bei den durchgeführten Tracerversuchen vor allem vom Gehalt des Bodens an diesen Substanzen und einer Größe, welche die Sorptionsstärke (σ) des Gemisches wiedergibt, bestimmt werden:

$$K_{SO_4} = TG \cdot \sigma_{TG} + X_1 \cdot \sigma_{X_1} + X_2 \cdot \sigma_{X_2} + \dots \quad (2.11)$$

K_{SO_4} = Verteilungskoeffizient des Sulfates [-]

TG = Tongehalt des Bodens [%]

σ_{TM} = Sorptionsstärke der Tonminerale [-]

X_1, X_2 = Gehalt des Bodens an weiteren Substanzen die Sulfat sorbieren [%]

σ_{OS} = Sorptionsstärke der weiteren Substanzen die Sulfat sorbieren [-]

Sesquioxide werden bei der Körnungsanalyse innerhalb der Fraktion der Tonminerale erfasst und im Weiteren nicht getrennt behandelt. Im Bereich des Oberbodens ist zusätzlich eine Sorption von Sulfat an organischer Substanz wahrscheinlich. Durch die unterschiedliche geologische Entstehung der Untersuchungsgebiete kann die Zusammensetzung der Tonfraktion und entsprechend auch der Sorptionsstärke verschieden sein. Es ist aber zu erwarten, dass innerhalb eines Untersuchungsgebietes die Sorptionsstärke weitgehend konstant bleibt.

Der Verteilungskoeffizient (K_{SO_4}) kann im Labor durch Batchversuche ermittelt werden. Batchversuche werden z.B. zur Ermittlung der in Böden sorbierten Schwermetall-Stoffmenge genutzt. Ein Feststoff wird zusammen mit einer Lösung bekannter Stoffkonzentration bis zur Gleichgewichtseinstellung in einer Flasche geschüttelt. Um den Feststoff aus der wässrigen Phase zu trennen, wird die Suspension zentrifugiert. Anschließend wird in der wässrigen Phase die verbliebene Stoffkonzentration bestimmt. Aus der Differenz zwischen der Stoffmenge in der Lösung vor und nach dem Kontakt mit dem Adsorbens kann die Konzentration des Stoffes in der stationären (C_s) und in der mobilen Phase (C_m) abgeleitet und der Verteilungskoeffizient (K) ermittelt werden (OECD, 1993).

Alternativ kann nach Gleichung (2.11) die Sorptionsstärke (σ) solange angepasst werden, bis die gemessene Sulfatretardation mit der nach Gleichung (2.13, siehe unten) berechneten, mit guter Näherung übereinstimmt.

Phasenverhältnis β

Für einen gesättigten Boden kann das Phasenverhältnis (β) aus dem Gesamtporenvolumen (GP), dividiert durch das Volumen der festen Bodenmatrix, bestimmt werden:

$$\beta = \frac{GP}{(100 - GP)} \quad (2.12)$$

GP = Gesamtporenvolumen [%]

Jedoch wurden die Tracerversuche in der ungesättigten Bodenzone durchgeführt. Hier ist zu erwarten, dass auch während der Grundwasserneubildungsperioden nur an wenigen Tagen eine Wassersättigung des Bodens auftritt. Mit der gewählten Versuchsanordnung ist die exakte Erfassung des mit Wasser gefüllten Porenvolumens und des Volumens der benetzten Bodenpartikel nicht möglich. In erster Näherung wird davon ausgegangen, dass in dem Maße, in dem das Porenvolumen des Bodens weniger mit Wasser gefüllt ist auch ein geringerer Anteil der Bodenpartikel vom Porenwasser benetzt wird. Somit bleibt das nach obiger Gleichung berechnete Phasenverhältnis (β) auch für die ungesättigte Bodenzone anwendbar. Die Gültigkeit dieser Annahme wird in Kapitel 3.3.3 überprüft.

Das Gesamtporenvolumen des Bodens wurde nach AG BODEN (1994) aus der Bodenart ermittelt. Dabei wurde eine mittlere Lagerungsdichte angenommen. Diese Art der Ermittlung des Phasenverhältnisses (β) kann nur eine Näherung darstellen, scheint aber für eine einfache Abschätzung der Sulfatretardation ausreichend zu sein (vgl. Kapitel 3.3.3).

Retardationsfaktor R_{SO_4} im Freilandversuch

Die Tracerversuche im Freiland sind vergleichbar mit der Dünnschichtchromatographie. Bei beiden ist das Ergebnis ein inneres Chromatogramm (Abb. 10).

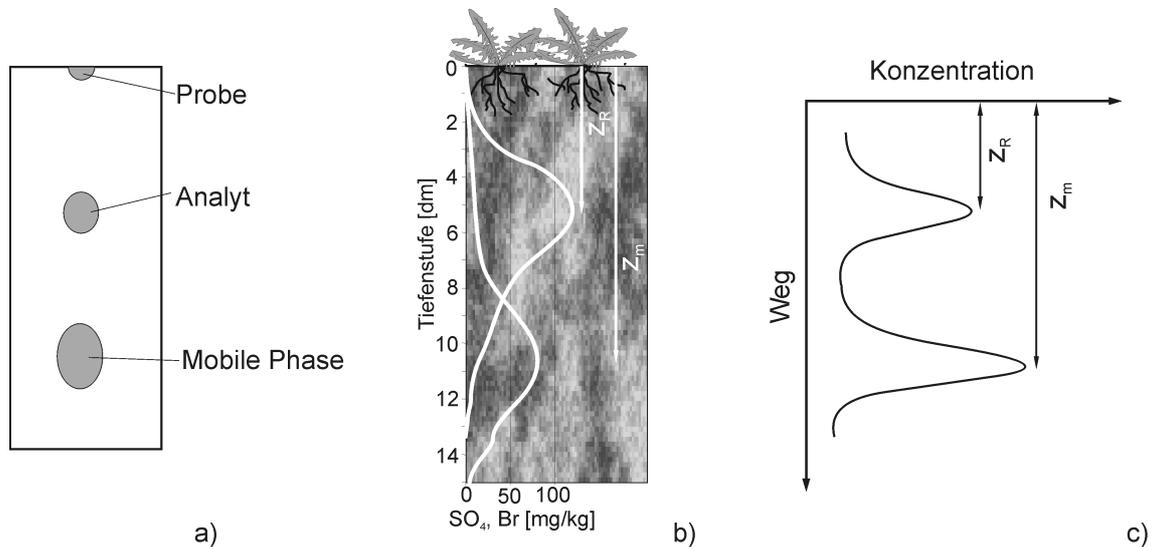


Abb. 10: Schematischer Vergleich a) einer Messanordnung in der Dünnschichtchromatographie mit b) einem Tracerversuch im Feld. Das Ergebnis ist c) ein inneres Chromatogramm

Es sei erwähnt, dass hier als Tracer für die mobile Phase Kaliumbromid (KBr) verwendet wurde (vgl. Kapitel 2.3.4). Aus dem Verhältnis der Verlagerungstrecke der mobilen Phase, die der Verlagerungstrecke des Bromides entspricht (Z_{Br}), und der Verlagerungstrecke des Sulfates (Z_{SO_4}) kann der Retardationsfaktor für Sulfat (R_{SO_4}) im Freilandversuch ermittelt werden. Er kann nur aus den während der Grundwasserneubildungsperiode ermittelten Verlagerungstrecken von Bromid und Sulfat bestimmt werden, da nur während dieses Zeitraumes eine Abwärtsbewegung des Bodenwassers über die gesamte Bodensäule stattfindet. Wegen der Auftrennung des Bromid- und Sulfatpeaks während der Bodenpassage erfolgt die Weiterverlagerung mit verschiedenen Sickerwassermengen. Daher sind die gemessenen Verlagerungstrecken aus der ersten Grundwasserneubildungsperiode nach der Tracerapplikation aussagefähiger als die der folgenden, und die Ermittlung des Retardationsfaktors aus den gemessenen Verlagerungstrecken während der Vegetationsperiode ist nicht möglich. Sind das Phasenverhältnis (β) und der Verteilungskoeffizient (K) bekannt, lässt sich daraus der Retardationsfaktor für Sulfat berechnen (vgl. Anhang A3):

$$R_{SO_4} = \frac{Z_{Br}}{Z_{SO_4}} = 1 + \frac{K}{\beta} \quad (2.13)$$

R_{SO_4}	= Retardationsfaktor für Sulfat	[-]
Z_{Br}	= Verlagerungsstrecke des Bromides	[dm]
Z_{SO_4}	= Verlagerungsstrecke des Sulfates	[dm]

Retardationsfaktor R_{SO_4} im Lysimeterversuch

Die in den Lysimetern durchgeführten Tracerversuche sind in ihrer Art mit der Säulenchromatographie vergleichbar. Bei beiden ist das Ergebnis ein äußeres Chromatogramm (Abb. 11).

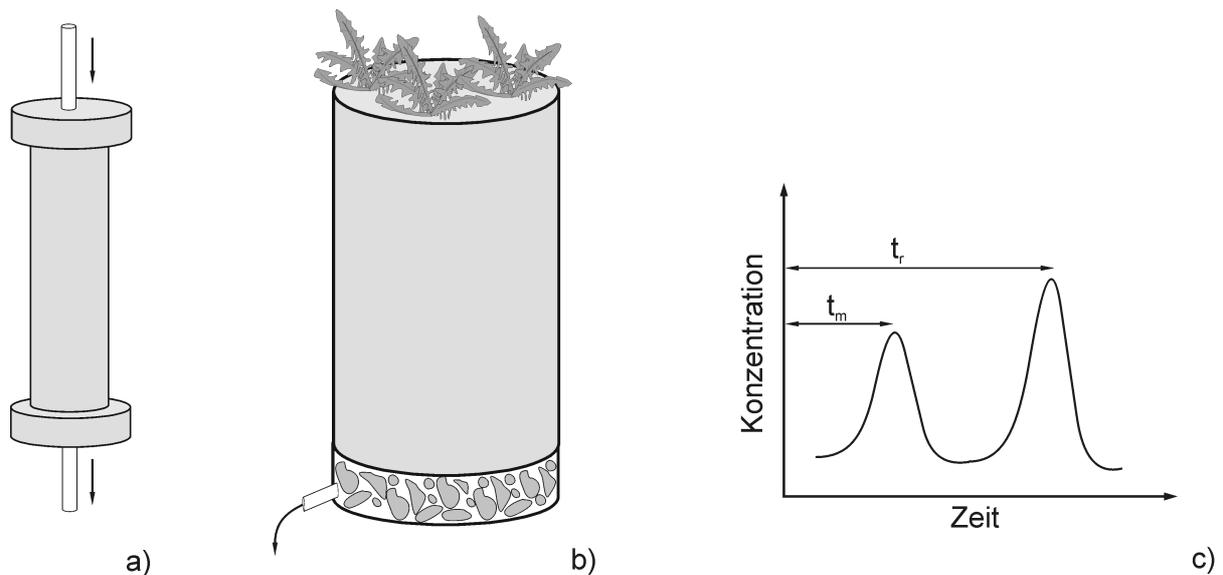


Abb. 11: Schematischer Vergleich a) einer chromatographischen Säule mit b) einem Lysimeter. Das Ergebnis ist c) ein äußeres Chromatogramm

Aus dem Verhältnis der sickerwasserbezogenen Verweilzeit des Bromides (vgl. Kapitel 2.3.5), die der Totzeit entspricht und der sickerwasserbezogenen Verweilzeit des Sulfates kann der Retardationsfaktor für Sulfat (R_{SO_4}) ermittelt werden. Auch hier kann bei bekanntem Phasenverhältnis (β) und Verteilungskoeffizienten (K) der Retardationsfaktor für Sulfat berechnet werden (vgl. A3):

$$R_{SO_4} = \frac{t_{SO_4}}{t_{Br}} = 1 + \frac{K}{\beta} \quad (2.14)$$

t_{Br} = sickerwasserbezogene Verweilzeit von Bromid [mm]

t_{SO_4} = sickerwasserbezogene Verweilzeit von Sulfat [mm]

Da durch die wechselnden hydrologischen Bedingungen beim Lysimeterversuch, im Gegensatz zur Säulenchromatographie, in der Analytik das Sickerwasser nur

diskontinuierlich anfällt, ist es sinnvoll, die Verweilzeit der Tracer auf die Sickerwassermenge zu beziehen (vg. Kapitel 3.3.2).

2.3.4 Wahl der Tracer

Tracer zur Erfassung der Wasserbewegung im Boden

Um die Verlagerungsgeschwindigkeiten der Sulfationen im Vergleich zur Sickerwasserfront zu untersuchen, muss die Geschwindigkeit des Perkolates mit einem geeigneten Tracer ermittelt werden. Hierfür wurde bei den durchgeführten Tracerversuchen Kaliumbromid (KBr) verwendet. Nach Untersuchungen von SCHOEN et al. (1999) besitzt Bromid im Boden die gleiche Verlagerungsgeschwindigkeit wie Chlorid und Deuterium. KLOTZ (1999) zeigte dagegen, dass Bromid der Wasserfront sowohl geringfügig vorauslaufen als auch nachlaufen kann. Im Allgemeinen ist Bromid als konservativer Tracer anerkannt und gilt als repräsentativ für den Wassertransport im Boden (SAFFIGNA et al., 1977; KLOTZ, 1982; BOWMAN, 1984; YANG et al., 1984; BEHRENS, 1986; BOWMAN & RICE, 1986; BUCHTER et al., 1995; MERKEL & FRIEDRICH, 2002). Da Bromid im Boden nicht natürlich vorkommt, reichen bereits geringe Konzentrationen aus, um die Verlagerungstiefe eindeutig zu bestimmen. Zudem ist der analytische Aufwand vergleichsweise gering, da Bromid und Sulfat in einem Arbeitsschritt ionenchromatographisch analysiert werden können.

Nach BÖTTCHER et al. (1983) und Bach (1987) lässt sich bei im Freiland angelegten Tracerversuchen aus der Verlagerungstiefe des Bromides (Z_{Br}) und dem Wassergehalt im Boden (WG) die Sickerwassermenge für die zurückliegende winterliche Grundwasserneubildungsperiode überschläglich berechnen:

$$SW = Z_{Br} \cdot WG \quad (2.15)$$

Die Gleichung gilt unter der vereinfachenden Annahme, dass alle Poren im Boden den gleichen Radius besitzen. Weiterführende Veröffentlichungen zu dieser Problematik finden sich in NESTLER et al. (2003), WICHMANN et al. (2003) und RICHTER et al. (2003).

Tracer zur Erfassung der Sulfatbewegung im Boden

Die Wahl eines geeigneten Sulfattracters wurde vorwiegend durch zwei Randbedingungen bestimmt. Diese sind:

- die Hintergrundbelastung mit Sulfat im Boden
- die Löslichkeit des Sulfattracters.

Hintergrundbelastung mit Sulfat

Um die Verlagerungstiefe des Tracers bestimmen zu können, muss dessen Konzentrationspeak die Hintergrundbelastung mit diesem Stoff deutlich übersteigen. Dazu sind wiederholende bzw. parallele Messungen notwendig, die bei Tracerversuchen nicht praktikabel sind.

Um einen deutlichen Konzentrationspeak zu erhalten, sollte der Sulfattracer zumindest in der gleichen Größenordnung wie die Hintergrundbelastung appliziert werden. In den Untersuchungsgebieten wurden Sulfatgehalte im Boden zwischen 40 und 325 mg/kg und an einzelnen Standorten bis zu 600 mg/kg gemessen. Lässt man die Standorte mit extrem hohen Sulfatgehalten vorerst unberücksichtigt, so sollten Sulfatgehalte im Boden von 325 mg/kg mit dem Tracer eindeutig überzeichnet werden können. Bei einer angenommenen Peakbreite von 30 cm (abhängig von Bodenart, Bewuchs und hydrologischen Verhältnissen) befinden sich bei einer Trockenrohdichte des Bodens von $1,5 \text{ g/cm}^3$ somit $145 \text{ g SO}_4/\text{m}^2$ im Boden ($0,325 \text{ g SO}_4/\text{kg} \times 1500 \text{ kg/m}^3 \times 0,3 \text{ m}$). Deshalb wurde der Tracer in einer Menge von $145 \text{ g SO}_4/\text{m}^2$ aufgebracht.

Löslichkeit

In den betrachteten Untersuchungsgebieten ist davon auszugehen, dass durch ein Überangebot an Kalzium der überwiegende Teil des Sulfates zusammen mit Kalzium ausgetragen wird. Daher sollte $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips) auch als Tracer verwendet werden. Entsprechend wurden auf den Freilandtracerflächen 250 g Gips/m^2 (ca. $145 \text{ g SO}_4/\text{m}^2$) appliziert. Ein besonderes Problem stellt hierbei die geringe Löslichkeit von Gips in Wasser dar, die für praktische Belange mit ca. $1,9 \text{ g/L}$ bei 10°C (MATTHESS, 1961) angenommen wird. Daher ist es nur schwer möglich, 250 g Gips in gelöster Form zu applizieren. Wählt man einen besser löslichen Sulfattracer, z.B. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Löslichkeit 300 g/L bei 10°C), würde dieser sofort nach der Ausbringung - auf Grund der hohen Kalziumgehalte im Boden - als Gips ausgefällt und festgelegt werden. Appliziert man jedoch 250 g Gips in trockener Form, so sind $132 \text{ mm Niederschlag}$ notwendig, um den gesamten Tracer zu lösen.

Es bestehen demnach bei der Wahl des Sulfatracers hinsichtlich der Quantität zwei gegensätzliche Effekte:

- Appliziert man den Sulfattracer in zu geringen Mengen ($\ll 145 \text{ g SO}_4/\text{m}^2$), dann besteht die Gefahr, dass der im Boden befindliche „Konzentrationspeak“ nicht eindeutig identifiziert werden kann, da die Hintergrundbelastung zu hoch ist.
- Appliziert man den Sulfattracer in zu großen Mengen ($\gg 145 \text{ g SO}_4/\text{m}^2$), dann ist der gesamte Tracer nicht auf einmal löslich. Es kann zu starken „Peakverbreiterungen“ oder gar zum längerfristigen Nachlösen und damit zu einer gesättigten Sulfatfront entsprechend der Gipslöslichkeit kommen. Damit wäre eine eindeutige Auswertung der Verlagerungstiefe nur schwer möglich. Bei der Auswertung der Tracerversuche hat sich gezeigt, dass sich bei einem Niederschlagsereignis in der Regel ein Teil des als Gips applizierten Tracers löst und als Sulfatpeak durch den Boden wandert. Dieser Sulfatpeak kann nun im Vergleich zum Bromidpeak interpretiert werden. Eine Beeinflussung des noch nicht gelösten Gipses auf die bereits verlagerten Sulfationen findet nicht statt.

2.3.5 Verlagerung der Tracer

Verlagerungsgeschwindigkeit des Perkolates im Lysimeter

Da der Sulfat-Schwefel mit dem Sickerwasser transportiert wird, sind zur Ableitung von Schutzstrategien für das Grundwasser Kenntnisse über die Verlagerungsgeschwindigkeit (VG) und die Verweilzeit (VZ) des Perkolates während der Bodenpassage notwendig.

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 erläutert, ist die Verlagerungsgeschwindigkeit des Sickerwassers im Boden unter anderem vom Porenradius abhängig. Daher beruht die Berechnung nach DVWK (1994b) auf der vereinfachenden Annahme, dass alle Poren im Boden den gleichen Radius aufweisen. Vereinfacht gilt:

$$VG = \frac{SW}{FK} \quad (2.16)$$

VG	=	Verlagerungsgeschwindigkeit	[dm/a]
SW	=	jährliche Sickerwassermenge	[mm/a]
FK	=	Feldkapazität	[mm/dm]

Daraus kann unter Berücksichtigung der Lysimetertiefe (LT) die Verweilzeit des Sickerwassers im Lysimeter abgeschätzt werden:

$$VZ = \frac{LT}{VG} \quad (2.17)$$

VZ	=	Verweilzeit des Sickerwassers im Lysimeter	[a]
LT	=	Lysimetertiefe	[dm]
VG	=	Verlagerungsgeschwindigkeit	[dm/a]

Durch spezifische und unspezifische Sorption von Sulfat an der Tonfraktion und organischer Substanz kann es zu einer Immobilisation kommen (SCHACHTSCHABEL et al., 1992). Ergebnisse eigener Traceruntersuchungen auf der Lysimeteranlage Falkenberg und im Freiland bestätigen diesen Zusammenhang (vgl. Kapitel 3.3). Ferner konnte gezeigt werden, dass diese Sorptionsprozesse zu einer Sulfatretardation und damit zu einer Verminderung der Verlagerungsgeschwindigkeit im Vergleich zur Sickerwasserfront führen. Die Stärke der Retardation ist dabei abhängig vom Gehalt und der Sorptionsstärke der Tonfraktion sowie der organischen Substanz. Entsprechend ist zu erwarten, dass sich Veränderungen des Schwefelgesamteintrages im Vergleich zur errechneten Verweilzeit des Perkolates im Lysimeter erst nach einem längeren Zeitraum auf den Sulfat-Schwefelaustrag auswirken.

Verlagerungsgeschwindigkeit der Tracer im Lysimeter

Für die Bestimmung der Durchbruchzeit der Tracer wird von einem idealen Wasser- und Tracerfluss durch den Boden nach dem Kolbenverdrängungsprinzip (piston flow) ausgegangen. Die mittlere Verweilzeit (VWZ) ist danach die Zeit, nach der 50% des Tracers das Lysimeter verlassen haben (SEEGER et al., 1999). Die mit der VWZ korrespondierende Sickerwassermenge wird als Verweilzeitvolumen (VWZV = Sickerwassermenge nach 50% Tracerdurchgang) definiert. Nach RUSOW et al. (1995) kann somit eine sickerwasserbezogene Tracerverlagerung errechnet werden:

$$TSW = \frac{LT}{VWZV} \cdot LF \quad (2.18)$$

TSW	=	sickerwasserbezogene Tracerverlagerung	[mm/L]
LT	=	Lysimetertiefe	[mm]
LF	=	Lysimeterfläche	[m ²]
VWZV	=	Verweilzeitvolumen	[L]

Die sickerwasserbezogene Tracerverlagerung für verschiedene Böden gilt nur unter der Bedingung, dass über das gesamte Bodenprofil gleiche Wassergehalte vorliegen.

Peakinterpretation im Freilandversuch

Bei der Bestimmung der Verlagerungstiefe von Tracern ist es im Allgemeinen üblich, den Schwerpunkt der Konzentrationen über das Bodenprofil als Verlagerungstiefe zu betrachten. Bei den vorliegenden Untersuchungen erschien diese Vorgehensweise wenig sinnvoll. Vielmehr ist aus folgenden Gründen eine differenzierte Betrachtung der Verlagerungskurven notwendig:

- Bei der Auswertung der Tracerflächen hat sich gezeigt, dass sowohl der Bromid- als auch der Sulfattracer in der Regel einen deutlich ausgeprägten Konzentrationspeak im Boden ausbilden. In diesen Fällen wurde, wie in der chemischen Analytik allgemein üblich (OTTO, 1995), die maximale Peakkonzentration als Verlagerungstiefe interpretiert (Abb. 12a).
- Durch die relativ grob gerasterte Beprobung des Bodens in 10 cm Tiefenstufen kann es vorkommen, dass das tatsächliche Konzentrationsmaximum nicht korrekt erfasst wird. In diesem Fall ist ein abgeplatteter Konzentrationspeak erkennbar. Die Verlagerungstiefe wird zwischen den beiden entsprechenden Tiefenstufen interpoliert (Abb. 12b).
- Während der Vegetationsperiode kann es zur Ausbildung eines zweiten Bromidkonzentrationspeaks im Oberboden kommen. Dieser Effekt lässt sich nach RUSLOW et al. (1999) durch kapillaren Aufstieg begründen. Als Startpunkt für die weitere Verlagerung während der folgenden Grundwasserneubildungsperiode wird der tieferliegende Bromidkonzentrationspeak herangezogen (Abb. 12c).
- Bei der Verlagerung des Sulfattracers während der ersten Grundwasserneubildungsperiode nach der Tracerapplikation kann es infolge der geringen Löslichkeit des verwendeten Gipstracers zu Nachlöseeffekten kommen. Dies zeigt sich in einer Sulfatfront im Boden, bei der das Sulfat offensichtlich entsprechend der maximalen Gipslöslichkeit immer wieder nachgelöst wurde. Als Verlagerungstiefe ist das Ende dieser Front zu interpretieren (Abb. 12d).

Da es technisch nur schwer möglich ist, die Tracersubstanzen völlig gleichmäßig über die Fläche zu applizieren und der Boden innerhalb der Tracerfläche ein hohes Maß an Inhomogenitäten aufweist, kann die Tracerkonzentration einer Tiefenstufe je nach Lage in der Tracerfläche variieren. Dadurch ist eine Quantifizierung der Wiederfindungsrate der applizierten Tracer nicht möglich.

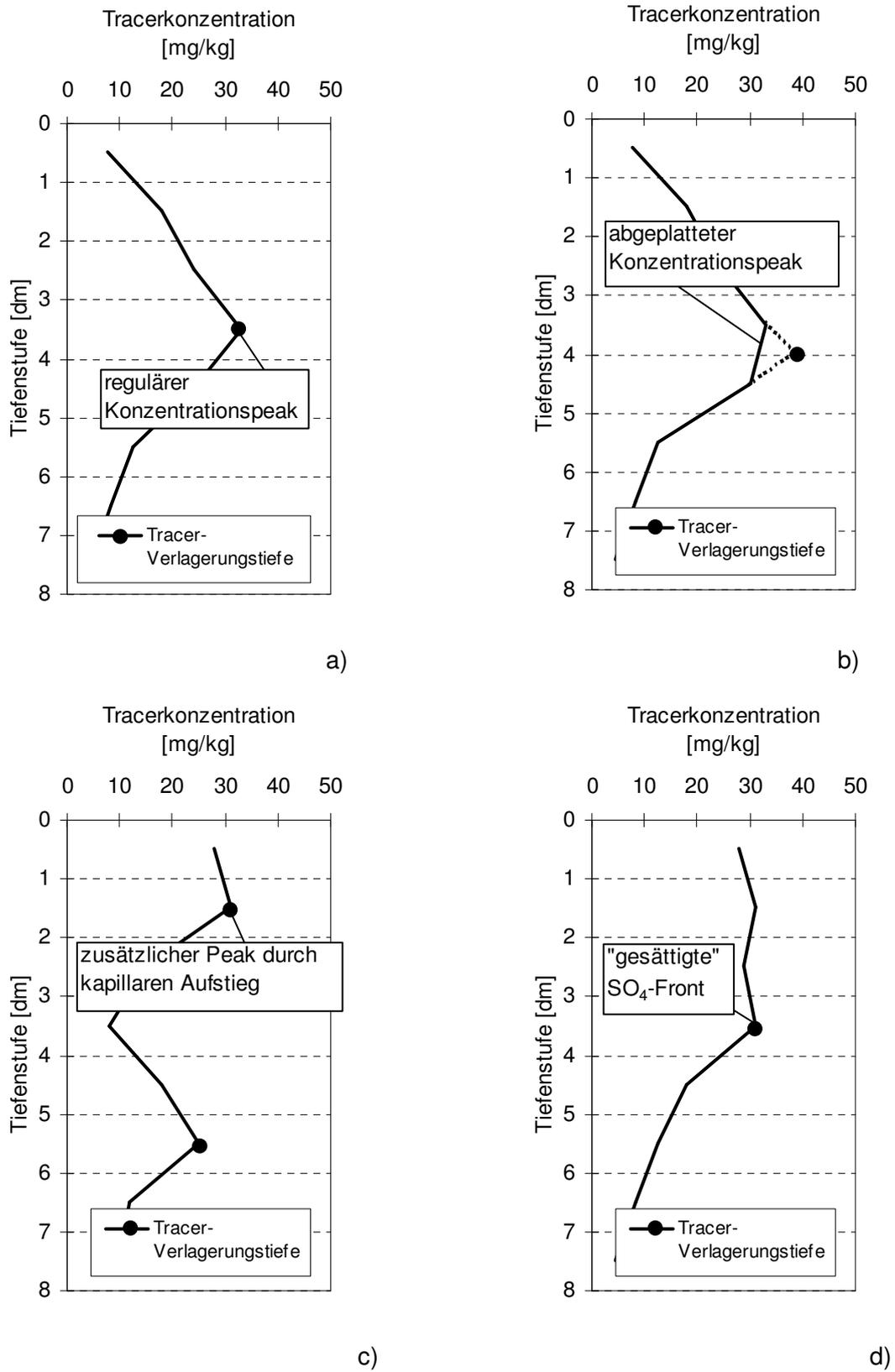


Abb. 12: Interpretation der Tracerverlagerungstiefe: a) regulärer Konzentrationspeak, b) abgeplatteter Konzentrationspeak, c) zusätzlicher Bromidpeak durch kapillaren Aufstieg, d) „gesättigte“ Sulfatfront

2.4 Bilanzierung und Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages

2.4.1 Bilanzierung

Für die detaillierte Beurteilung der Wirkung des Schwefeleintrages auf den Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser ist die Bilanzierung der Schwefelein- und -austräge notwendig. Eine häufig angewandte Methode ist die Jährliche Bilanzierung. Hier werden die Schwefelein- und -austräge als Jahressummen erfasst und aufaddiert. Bereits KÜHN & WELLER (1977) erkannten eine enge Beziehung zwischen der Sickerwassermenge und der Schwefelauswaschung in einzelnen Jahren. Ein direkter Zusammenhang zwischen Schwefelgesamteintrag und Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser ist daher mit dieser Methode nur schwer erkennbar. Die Wirkung der Veränderung des Schwefeleintrages auf den Sulfat-Schwefelaustrag kann oftmals nicht exakt beurteilt werden. Daher wurde die Methode der Jährlichen Bilanzierung nicht verwandt. Sie wird dennoch am Beispiel einer Anbauvariante der Lysimeterstation Falkenberg im Anhang A4 erläutert.

Zur Aufklärung des Zusammenhanges zwischen dem Schwefelgesamteintrag und dem Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser wurde daher die Methode der Kumulativen Bilanzierung entwickelt. Da in der Praxis häufig Ungenauigkeiten in der Bilanzierung auftreten, wird die Methode im Folgenden an einem theoretischen Beispiel in monatlicher Auflösung erläutert. Es wurde eine für die UFZ-Lysimeterstation Falkenberg typische Entwicklung der Sickerwassermenge sowie Schwefelein- und -austräge erarbeitet. Die Jahressummen dieser Parameter sind in Tab. 1 dargestellt.

Tab. 1: *Jährliche Sickerwassermenge sowie Schwefelein- und -austräge des konstruierten Beispiels*

Lysimeter-jahr	Sickerwasser [mm]	S-Gesamteintrag [kg/ha]	SO ₄ -S-Austrag mit Sickerwasser [kg/ha]	S-Entzug mit Erntegut [kg/ha]	S-Gesamtaustrag [kg/ha]
1	120	216	192	24	216
2	65	205	154	24	178
3	24	133	60	24	84
4	6	84	15	24	39
5	0	60	0	24	24
6	0	60	0	24	24
7	36	60	131	24	154
8	48	60	111	24	135
9	60	60	60	24	84
10	60	60	36	24	60
Σ	419	998	759	240	998

Mit der Methode der Kumulativen Bilanzierung wird die kumulierte Summenkurve des Sulfat-Schwefelaustrages über die Summe der Sickerwassermenge aufgetragen (Abb. 13).

Aus der Steigung der Summenkurve kann die Sulfatkonzentration im Sickerwasser direkt abgelesen werden. Zum Vergleich sind in einer Graphik in der linken oberen Ecke des Diagramms die Steigungen der Konzentrationen der Indikatorwerte von 240 und 500 mg SO_4/L dargestellt.

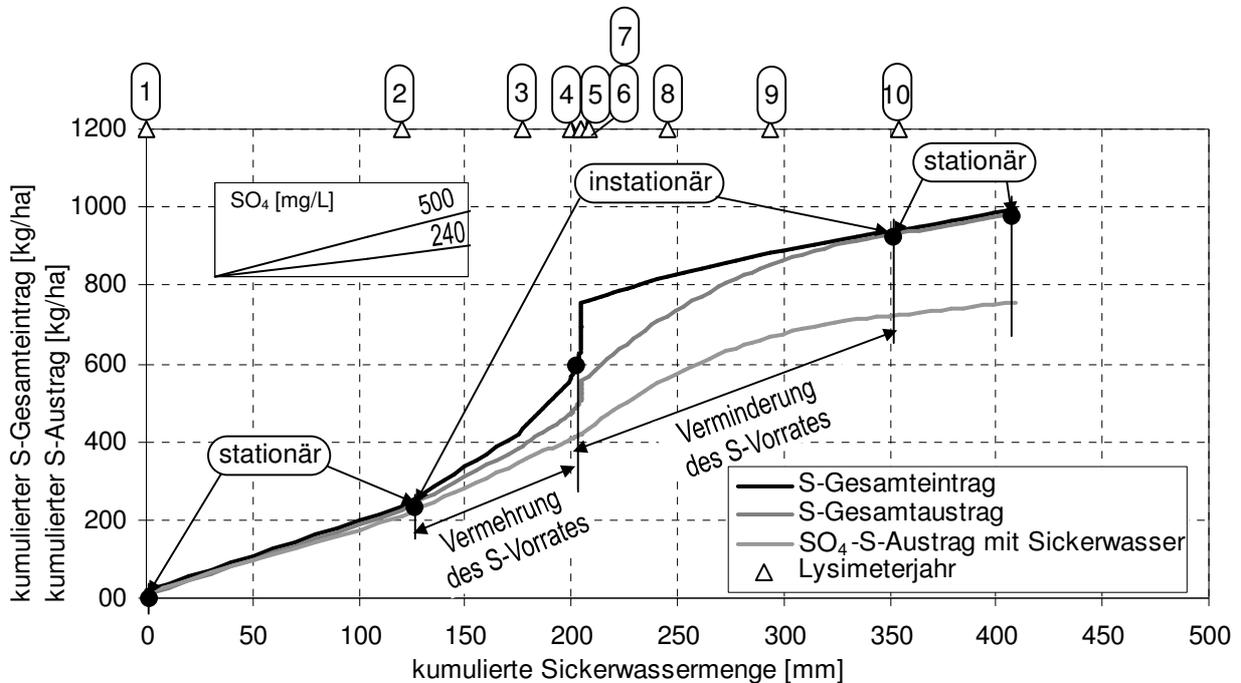


Abb. 13: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes, dargestellt an einem konstruierten Beispiel

Obwohl der Schwefelgesamteintrag und der Schwefelentzug durch das Erntegut nicht von der Sickerwassermenge abhängig sind, wurden auch diese beiden Parameter als Summenkurve über die gleiche Abszisse aufgetragen. In der graphischen Auswertung wurde der Schwefelentzug mit dem Erntegut auf den Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser aufaddiert und ist somit im Schwefelgesamtaustrag enthalten. Da der Sickerwasseranfall entsprechend den Witterungs-, Standort- und Bewirtschaftungsbedingungen stark schwanken kann, ist die lineare Darstellung einer Zeitachse nicht möglich. Daher wurde auf der sekundären Abszisse der Beginn der Lysimeterjahre (vgl. Kapitel 3.4.1) markiert.

Im ersten Lysimeterjahr betrug die Summe des Schwefelgesamteintrages 216 kg/ha. Davon sind 192 kg/ha mit dem Sickerwasser und weitere 24 kg/ha durch die Pflanzenaufnahme ausgetragen worden. Da die Summenlinien des Schwefelgesamtein- und -austrages in diesem Bereich linear und deckungsgleich sind, vermehrte sich hier der Schwefelvorrat im Boden nicht und das Lysimeter befand sich somit in einem stationären Zustand. Die Sulfat-Schwefelfracht und die Sulfatkonzentration ($\text{SO}_{4\text{stat(Jahr)}}$) im Sickerwasser können hier

dem Schwefelgesamteintrag direkt zugeordnet werden. Aus dem Anstieg der Summenkurve der Sulfat-Schwefelfracht wurde so eine mittlere Sulfatkonzentration im 1. Lysimeterjahr ($\text{SO}_{4\text{stat}(1)}$) in Höhe von 480 mg/L ermittelt.

Bis zum 5. Lysimeterjahr verminderte sich der jährliche Schwefelgesamteintrag auf 60 kg/ha. Im Verhältnis zur Sickerwassermenge dieser Jahre kam es, im Vergleich zum ersten Lysimeterjahr, zu einem Anstieg des Schwefelgesamteintrages. Die Sickerwassermengen in diesem Zeitraum reichten nicht aus, um den gesamten eingetragenen Schwefel aus dem Lysimeter auszutragen. Es kam zu einer Anreicherung des Schwefelvorrates im Boden (RICHTER et al., 2002), der am Ende des 6. Lysimeterjahres 193 kg S/ha betrug. Die Summenkurven von Schwefelgesamtein- und -austrag verlaufen während dieses Zeitraumes nicht mehr linear und deckungsgleich. Das Lysimeter befindet sich nun in einem instationären Zustand. Der Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser kann dem Schwefelgesamteintrag nicht mehr direkt zugeordnet werden.

Mit dem Wiederanstieg der Sickerwassermengen im 7. Lysimeterjahr wurde der während der Trockenperiode im Boden gespeicherte Schwefel zusätzlich zum „erwarteten“ Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser bis zum Ende des 9. Lysimeterjahres ausgetragen. Unter einem „erwarteten“ Sulfat-Schwefelaustrag wird der Sulfat-Schwefelaustrag ohne den zusätzlich im Boden gespeicherten Schwefel verstanden. Damit kam es zu einer Verminderung des Schwefelvorrates im Boden. Dies führte zu Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser von bis zu 1260 mg/L. Während dieses Zeitraumes bestand eine erhebliche Gefährdung des Grundwassers durch erhöhte Sulfatkonzentrationen, auch wenn unter diesem Bewirtschaftungsregime im langjährigen Mittel deutlich geringere Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser zu erwarten sind.

Ab dem 10. Lysimeterjahr befand sich das System wieder in einem stationären Zustand. Es war kein vermehrter Schwefelvorrat im Boden vorhanden. Die Summenlinien des Schwefelgesamtein- und -austrages verliefen wieder linear und deckungsgleich. Der Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser (36 kg/ha) kann dem Schwefelgesamteintrag (60 kg/ha) direkt zugeordnet werden. Der Differenzbetrag (24 kg/ha) wurde vom Erntegut aufgenommen. Aus dem Anstieg der Summenkurve der Sulfat-Schwefelfracht wurde eine mittlere Sulfatkonzentration im 10. Lysimeterjahr ($\text{SO}_{4\text{stat}(10)}$) in Höhe von 180 mg/L ermittelt. Entsprechend verminderte sich im hier betrachteten Beispiel die Sulfatkonzentration im Sickerwasser im Verlauf von 10 Lysimeterjahren von 480 mg/L ($\text{SO}_{4\text{stat}(10)}$) auf 180 mg/L. Mit der Methode der Kumulativen Bilanzierung ist demnach eine Quantifizierung der Entwicklung des Sulfat-Schwefelaustrages in Abhängigkeit von der Entwicklung des Schwefeleintrages

möglich. Um die Entwicklung der Sulfatkonzentration im Sickerwasser beurteilen zu können, reichen bereits sehr kurze Zeiträume (2 aufeinander folgende Messwerte) aus, in denen sich das System in einem stationären Zustand befindet.

Bei der praktischen Anwendung der Methode der Kumulativen Bilanzierung ist zu berücksichtigen, dass zum Zeitpunkt des Messbeginns nicht bekannt ist, ob sich das System in einem stationären oder instationären Zustand befindet. Somit ist die Lage der kumulierten Schwefelausträge auf der Abszisse im Vergleich zur Summenkurve des Schwefelgesamteintrages nicht exakt bekannt. In der Praxis kann dieses Problem wie folgt gelöst werden: Nach sickerwasserreichen Jahren stellt sich in der Regel ein stationärer Zustand ein, so dass hier die Summenkurven von Schwefelgesamtein- und -austrag manuell deckungsgleich gesetzt werden können.

Es bleibt anzumerken, dass der Begriff des stationären Zustandes nicht zu eng ausgelegt werden darf. In der Physik wird ein stationärer Zustand dadurch charakterisiert, dass die zeitveränderlichen Größen des Systems sämtlich konstant und ihre Ableitungen daher alle Null sind. Diese Bedingung wurde bereits durch die wechselnden Niederschlagsmengen und Verdunstungsraten nicht erfüllt. Bei der Auswertung der Lysimeterdaten grenzte sich der stationäre vom instationären Zustand durch weitgehend konstante Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser ab. Die Begriffe wurden gewählt, da sie die unterschiedlichen Phasen im Schwefelhaushalt anschaulich wiedergeben.

2.4.2 Steuerung

Nach GÄTH & WOHLRAB (1992) müssen sich Vermeidungs- und Sanierungsstrategien, soweit sie diffuse, bodennutzungsbedingte Grundwasserbelastungen betreffen, auf eine dem Zweck angemessene Reduzierung der Stofffracht mit dem Sickerwasser beziehen. Das Ausmaß der Stoffbelastung im Grundwasser ist eine Folge des vom Standort abhängigen Verlagerungsrisikos, des vom Stoff abhängigen Befruchtungsrisikos und des von der Nutzungsform und -intensität abhängigen Bewirtschaftungsrisikos.

Das standortabhängige Verlagerungsrisiko wird hauptsächlich durch das Standortklima, die atmosphärische Deposition, die Bodenart, das Wasserspeichervermögen des Bodens, den kapillaren Aufstieg sowie die Schwefelnettomineralisation und geogene Schwefelquellen bestimmt. Die Höhe der Schwefelnettomineralisation ist, analog der Stickstoffmineralisation, abhängig von der Temperatur, dem Bodenwassergehalt, dem Humusgehalt sowie dem C:S-Verhältnis und dem pH-Wert (SCHACHTSCHABEL et al., 1992). Als Vorgriff auf die Ergebnisse sei erwähnt, dass für die Lysimeterböden der Stationen Brandis und Falkenberg

Gehalte an organischem Schwefel von 243 kg/ha bis 940 kg/ha kalkuliert wurden (vgl. Kapitel 3.1.3 und 3.4.2). Durch diesen enormen Schwefelpool führen Änderungen im Bewirtschaftungssystem, die den Humusgehalt des Bodens nachhaltig beeinflussen, nur langfristig zu einer Änderung des Gehaltes an organischem Schwefel und damit zu einer veränderten Schwefelnettomineralisation. Es wird davon ausgegangen, dass der Schwefeleintrag durch diesen Pfad nur über längere Zeiträume zu einem veränderten Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser führt. Die weiteren standortabhängigen Faktoren können durch landwirtschaftliche Maßnahmen nicht nachhaltig beeinflusst werden und eignen sich nicht zur Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser.

Das stoffabhängige Befruchtungsrisiko wird durch die Löslichkeit, das Sorptionsverhalten sowie die Abbaubarkeit bestimmt. Es kann durch landwirtschaftliche Maßnahmen im Prinzip nicht beeinflusst werden und eignet sich somit nicht zur Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages.

Zur Bewertung des Bewirtschaftungsrisikos stellt der Nährstoffüberschuss einer auf die Fläche bezogenen Bilanz eine Größe dar, mit der die potentielle Stoffbelastung des Sickerwassers abgeschätzt werden kann (GÄTH & WOHLRAB, 1992). Die Berechnung der Nährstoffbilanz erfolgt unter Berücksichtigung aller relevanten quantifizierbaren Größen der Nährstoffzu- und -abfuhr (Tab. 2).

Tab. 2: Die Schwefelbilanz beeinflussende Faktoren

Zufuhr/ Abfuhr	Erfassungsgrößen	Vorrangig abhängig von	
		Standort	Nutzung
S-Zufuhr	Atmosphärische Deposition	X	
	Nettomineralisation	X	
	Geogene Quellen	X	
	Düngemittel		X
	Zusatzbewässerung		X
S-Abfuhr	Abfuhr mit Erntegut		X
S-Saldo = Σ Zufuhr - Σ Abfuhr			

Durch die Steuerung der Schwefelzufuhr (Düngemittel und Zusatzbewässerung) sowie die Regulierung der Schwefelabfuhr mit dem Erntegut wird der Schwefelsaldo einer Fläche mit landwirtschaftlichen Maßnahmen beeinflusst. Durch den verminderten Einsatz von Düngemitteln und eine Verringerung der Zusatzbewässerung kann der Schwefeleintrag und

damit der Schwefelsaldo vermindert werden. Die Maximierung der Schwefelabfuhr kann durch die Steigerung des Ertrages oder durch die Erhöhung der Schwefelgehalte im Erntegut erreicht werden. Eine Ertragssteigerung ist jedoch mit einer Verbesserung der Wachstumsbedingungen der Pflanzen und einer damit meist einhergehenden Erhöhung des Düngemittel- und Zusatzbewässerungseinsatzes verbunden. Steigende Schwefelgehalte im Erntegut gehen mit vermehrten Schwefelgehalten im Boden einher. Hierfür muss gleichfalls der Schwefeleintrag gesteigert werden. Es ist nicht geklärt, ob der vermehrte Schwefeleintrag durch die Steigerung der Schwefelabfuhr überkompensiert werden kann oder ob dieser einen erhöhten Sulfat-Schwefelaustrag zur Folge hat.

2.5 Schwefeldüngemittel

Konventionelle Lysimeterversuche können nur die Veränderung des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser in Abhängigkeit von der Variation des Schwefeleintrages, z.B. durch andere Düngemittelarten aufklären. Mit dem vorgestellten Ansatz ist darüber hinaus die Identifikation des mit den Düngemitteln eingetragenen Schwefels im Sickerwasser und somit die Beurteilung der Gefährdung des Grundwassers möglich.

Schwefel besitzt vier stabile Isotope, deren natürliche relative Häufigkeiten 95,02% (^{32}S), 0,75% (^{33}S), 4,21% (^{34}S) und 0,02% (^{36}S) betragen (MACNAMARA & THODE, 1950). Auf Grund der relativen Häufigkeiten und der großen prozentualen Differenz der Isotopenmassen lässt sich die Isotopenzusammensetzung des Schwefels am besten durch das Verhältnis von ^{34}S und ^{32}S charakterisieren (KNÖLLER & TRETTIN, 2003).

In der Natur kommt es durch verschiedene physikalische und chemische Prozesse zu einer Fraktionierung der Schwefelisotope. Zur Vereinheitlichung des Umgangs mit den Daten, wie auch aus messtechnischen Gründen, gibt man das Isotopenverhältnis einer Probe relativ zu derjenigen einer international festgelegten Standardsubstanz an. Im Falle des Schwefels dient ein Troilit (FeS) aus dem Canon Diablo Eisenmeteoriten (CDT) als weltweiter Standard. Das mittlere $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis beträgt hier 0,04431 (KNÖLLER & TRETTIN, 2003). Der Vergleich einer Probe mit dem Standard wird in der so genannten Delta(δ)-Notation angegeben und in Promille (‰) ausgedrückt:

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{Probe}}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{CDT}}} - 1 \right] \cdot 1000 \quad (2.19)$$

$$\delta^{34}\text{S} = \text{Verschiebung des } ^{34}\text{S}/^{32}\text{S}\text{-Verhältnis der Probe gegen den Standard CDT} \quad [‰]$$

$$(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{Probe}} = ^{34}\text{S}/^{32}\text{S}\text{-Verhältnis der Probe} \quad [-]$$

$$(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{CDT}} = ^{34}\text{S}/^{32}\text{S}\text{-Verhältnis des Standardes CDT} \quad [-]$$

Hieraus ergibt sich, dass positive $\delta^{34}\text{S}$ -Werte einer Probe eine Anreicherung der schweren ^{34}S -Isotope gegenüber dem Standard CDT bedeuten, wohingegen negative $\delta^{34}\text{S}$ -Werte eine Verarmung anzeigen.

Die stabilen Isotope eines Elementes unterscheiden sich in ihren chemischen Eigenschaften nur unwesentlich. Sie weisen aber, bedingt durch ihre verschiedenen Massen, unterschiedliche physikalische Eigenschaften auf (KNIEF, 1998). Dadurch kann es bei Phasenübergängen, physikalischen und mikrobiellen Reaktionen zu einer Änderung der Isotopenverteilung bzw. Isotopenfraktionierung kommen. Man unterscheidet Gleichgewichts-Isotopieeffekte und kinetische Isotopieeffekte. Gleichgewichts-Isotopieeffekte beziehen sich in der Regel auf Prozesse, die durch ein chemisches oder thermodynamisches Gleichgewicht charakterisiert sind. Hierbei stellt sich zwischen den Austauschpartnern eine definierte Verteilung der stabilen Isotope ein. Eine Netto-Reaktion findet nicht statt. Kinetische Isotopieeffekte treten bei Reaktionen auf, die nur in eine Richtung ablaufen. Hierbei kommt es zu Unterschieden in den Reaktionsraten der verschiedenen Isotopenspezies und entsprechend zu deren Fraktionierung (KNÖLLER & TRETTIN, 2003).

In den Arbeiten von KNIEF (1998) sowie KNÖLLER & TRETTIN (2003) sind durchschnittliche $\delta^{34}\text{S}$ -Werte verschiedener Schwefelquellen und -senken im agrarischen Schwefelkreislauf zusammengefasst. Daher soll hier lediglich auf die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von mineralischen Düngemitteln näher eingegangen werden, da diese für die durchgeführten Untersuchungen von besonderer Bedeutung sind.

Die isotopische Schwefelkomponente in den Düngemitteln wird nach KNÖLLER & TRETTIN (2003) maßgeblich von der Herstellung der Düngemittel bestimmt. So weisen beispielsweise Düngemittel aus Zechsteinsulfaten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen $+10‰$ und $+14‰$ CDT auf, da Gesteine des Zechsteins $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in ähnlicher Größenordnung besitzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von vier verwendeten mineralischen Düngemitteln bestimmt (Tab. 3).

Tab. 3: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte und Nährstoffgehalte ausgewählter mineralischer Düngemittel

mineralisches Düngemittel	$\delta^{34}\text{S}$ [‰] CDT	Nährstoffgehalte [%]	
Kalkammonsalpeter KAS	+5,0	N = 27	S = 0,15
Schwefelsaures Ammoniak SSA	+5,1	N = 21	S = 24
Hydrosulfan	+22,0	N = 24	S = 6
Kieserit	+9,8	MgO = 25	S = 20

Der $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfates, der sich im Sickerwasser unter einer landwirtschaftlich genutzten Fläche einstellt, resultiert aus den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten aller Schwefelquellen und -senken in diesem System. Appliziert man auf eine Fläche nun ein anderes als das bisher verwendete Düngemittel mit einem im Vergleich zum Sulfat des Sickerwassers deutlich verschiedenen $\delta^{34}\text{S}$ -Wert, so ist zu erwarten, dass sich der $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfates im Sickerwasser entsprechend dem Anteil des Düngemittel-Sulfates einstellt:

$$\text{DMA} = \left[\frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{SW(DM)}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{SW(0)}}}{\delta^{34}\text{S}_{\text{DM}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{SW(0)}}} \right] \cdot 100 \quad (2.20)$$

DMA = Anteil des Düngemittel-Sulfates am Gesamtsulfat im Sickerwasser [%]

$\delta^{34}\text{S}_{\text{DM}}$ = $\delta^{34}\text{S}$ -Wert der Schwefelspezies des Düngemittels [-]

$\delta^{34}\text{S}_{\text{SW(DM)}}$ = $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfates im Sickerwasser entsprechend dem Anteil des Düngemittel-Sulfates [-]

$\delta^{34}\text{S}_{\text{SW(0)}}$ = $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfates im Sickerwasser vor der Düngemittelapplikation [-]

Verändert sich der $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfates im Sickerwasser nach der Düngemittelapplikation nicht, so ist kein Düngemittel-Sulfat im Sickerwasser vorhanden. Erreicht dieser hingegen den Wert des Düngemittels, dann stammt das gesamte im Sickerwasser befindliche Sulfat von dem applizierten Düngemittel.

3 Ergebnisse

3.1 Differenzierung des Sulfat-Schwefelaustrages nach Quellen

3.1.1 Versuchsbedingungen

Für die Ermittlung von Stofffrachten stellen Lysimeteruntersuchungen ein geeignetes Werkzeug dar, da hier eine direkte Messung des Wasser- und Stoffhaushaltes möglich ist (MÖLLER, 2002). Für die Quantifizierung des nicht geogenen und geogenen Sulfat-Schwefelaustrages aus der ungesättigten Bodenzone sind die Lysimeter der Station Brandis (Sachsen) auf Grund ihrer Bauart und dem Einbau von 8 verschiedenen Bodentypen besonders gut geeignet.

Die Lysimeterstation Brandis befindet sich etwa 15 km südöstlich von Leipzig am südlichen Ortsrand der Stadt Brandis 136 m über NN. Die Anlage umfasst 43 Lysimetergefäße mit einer Oberfläche von je 1 m². In die vorliegende Auswertung wurden 24 wägbare Lysimeter mit einer Profiltiefe von 3 m einbezogen. Die Entnahme der Bodenmonolithe für diese Lysimeter erfolgte in den Jahren 1976 - 1978. Die Bodenmonolithe wurden von repräsentativen Standorten mit intensiver Landwirtschaft in den jetzigen Bundesländern Sachsen und Sachsen-Anhalt im „Norddeutschen Tiefland“ gewonnen. Fünf Entnahmeorte befinden sich im Einzugsgebiet der Parthe (Sachsen) sowie jeweils ein Entnahmeort im Raum Oschatz (Sachsen), Wittenberg und Halle (Sachsen-Anhalt). Diese wurden so gewählt, dass an der Sohle der Lysimeter von Natur aus mindestens 50 cm gut durchlässiges Lockergestein ansteht (HAFERKORN, 2000). In Tab. 4 sind Informationen zu den Böden der 8 Lysimetergruppen zusammengestellt. Die Nomenklatur der 8 Lysimetergruppen (LG) wurde in Anlehnung an frühere Arbeiten über die Lysimeter der Station Brandis modifiziert. Die hier verwendete Bezeichnung einer so genannten Lysimetergruppe setzt sich aus einer der Zahlen 1, 4, 5, 7, 9, 10, 11 mit einem vorangestellten Buchstaben (A - D) zusammen (Abb. 14). Die Zahlen sind mit der bisher üblichen Nummerierung der Lysimetergruppen identisch. Der vorangestellte Buchstabe entspricht einem der 4 Versickerungstypen (VT), in die HAFERKORN (2000) die Lysimeter der Station Brandis entsprechend ihrer steigenden Verdunstung und damit abnehmenden Sickerwassermenge eingeordnet hat (vgl. Kapitel 3.1.2). In einer Lysimetergruppe werden die Ergebnisse von jeweils 3 einzelnen zugehörigen Lysimetern zusammengefasst.

Tab. 4: Charakterisierung der Böden der 8 Lysimetergruppen der Station Brandis.
Verändert nach HAFERKORN (2000)

LG	Bodenform	Tiefe [cm]	Bodenart	FK [%]	nFK [%]	PWP [%]	Ton [%]
A5	<u>Erodierte Braunerde</u> geringer Entwicklungstiefe aus Sandlöss über kiesführendem Fluvialsand [Brandis, Muldentalkreis]	0 - 35	Su3/ Sl3	25,6	16,8	8,8	8
		35 - 170	mSgs	8,1	5,9	2,2	2
		170 - 300	mSfs	17,2	13,2	3,9	4
B4	<u>Braunerde-Fahlerde</u> mittlerer Entwicklungstiefe aus Sandlöss über kiesführendem Fluvialsand [Pomßen, Muldentalkreis]	0 - 30	Su4/ Slu	38,0	26,6	11,4	8
		30 - 55	Us/ Uls	31,4	21,9	9,5	8
		55 - 120	St2	15,2	9,3	5,9	8
		120 - 300	mS	12,4	8,3	4,1	1
B8	<u>Parabraunerde-Braunerde</u> mittlerer Entwicklungstiefe aus Sandlöss über tiefem, kiesführendem Moränenlehm [westl. Brandis, Muldentalkreis]	0 - 25	Su4	29,3	22,6	6,7	6
		25 - 70	Su4	29,3	22,6	6,7	7
		70 - 150	Sl3/ Sl4	23,4	14,4	9,0	13
		150 - 300	mSfs	19,0	12,5	6,5	1
C1	<u>lessiverter Braunerde-Pseudogley</u> mittlerer Entwicklungstiefe über fossilem Gley im nahen Untergrund aus Sandlöss über kiesführendem Moränenlehm [Naunhof, Muldentalkreis]	0 - 25	Uls	46,1	28,0	18,1	11
		25 - 40	Uls	32,1	20,9	11,2	10
		40 - 50	Uls	30,0	20,0	10,0	12
		50 - 120	Ls4	25,8	11,5	14,3	20
		120 - 300	mSgs	4,1	3,0	1,1	2
C7	<u>Braunerde-Pseudogley</u> mittlerer Entwicklungstiefe aus Sandlöss über kiesführendem Moränenlehm [Beucha, Muldentalkreis]	0 - 35	Slu	34,3	21,6	12,7	10
		35 - 50	Slu	26,9	18,1	8,8	10
		50 - 135	Ls4	26,9	12,0	14,9	25
		135 - 220	Ls3	28,1	12,6	15,5	25
		220 - 300	mSfs	12,2	9,5	2,7	1
C11	<u>pseudovergleyte Braunerde-Fahlerde</u> mittlerer Entwicklungstiefe aus Geschiebedecksand über Geschiebemergel [Rahnsdorf, Kreis Wittenberg]	0 - 20	Su2/ Su3	21,9	15,7	6,2	4
		20 - 35	Su2/ Su3	20,6	15,3	5,3	3
		35 - 55	Su2	19,6	14,6	5,0	2
		55 - 90	Ls4	26,9	12,0	14,9	23
		90 - 240	Sl4	24,5	13,9	10,6	15
		240 - 300	mSfs	19,0	14,5	4,5	0
D9	<u>Parabraunerde</u> mittlerer Entwicklungstiefe aus Löss [Sornzig, Kreis Oschatz]	0 - 30	Ut3/ Ut4	40,0	22,0	18,0	17
		30 - 60	Ut4	38,5	21,0	17,5	20
		60 - 170	Ut3	36,0	23,5	12,5	15
		170 - 205	Ut3	35,6	23,2	12,4	15
		205 - 225	Uls	31,0	20,7	10,3	16
		225 - 300	mS	9,9	6,7	3,2	2
D10	<u>Schwarzerde</u> mittlerer Entwicklungstiefe aus Löss [Etzdorf, Saalkreis]	0 - 25	Ut4	39,9	21,9	18,0	20
		25 - 45	Ut4	43,0	23,5	19,5	22
		45 - 60	Ut4/ Ut3	41,5	22,5	19,0	17
		60 - 220	Ut2/ Ut3	34,7	24,0	10,7	11
		220 - 260	mS	13,5	9,0	4,5	0
		260 - 300	St2	10,7	5,8	4,9	9

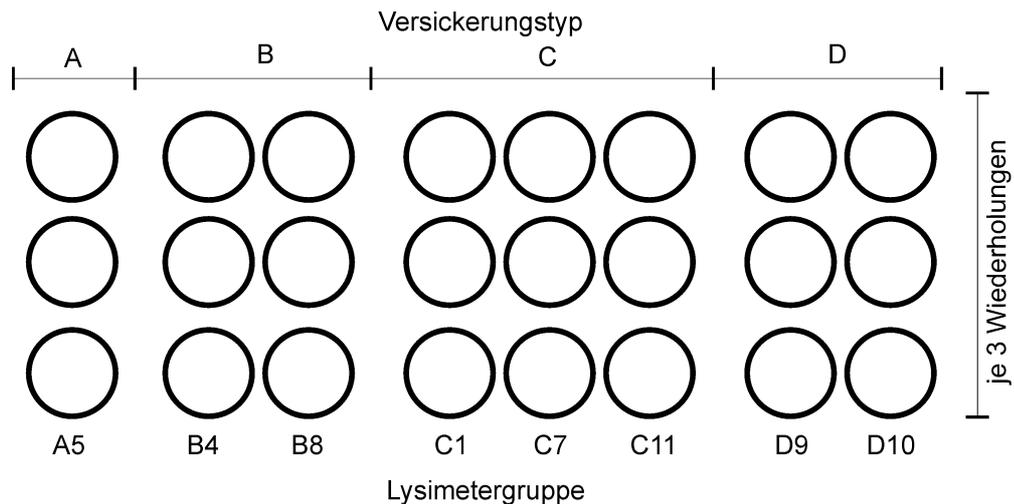


Abb. 14: Schematische Aufteilung der Lysimeter der Station Brandis

Die kontinuierlichen Messungen begannen im November 1980 (MORITZ et al., 1991). Zum Messprogramm gehört die Erfassung meteorologischer Daten sowie die tägliche Wägung der Lysimeter (Bodenwasservorratsänderung). Seit 1994 wird zusätzlich die Sulfatkonzentration im Poren- und Sickerwasser der Lysimeter analysiert. Die täglich gewonnenen Perkolatmengen werden gemessen und zu Monatssammelproben vereinigt. In den Monatssammelproben wird die Sulfatkonzentration bestimmt. Über Saugsonden wird in drei Tiefenstufen (0,5 m, 1,5 m, 2,5 m) das Porenwasser beprobt und auf Sulfat analysiert. Die Quantifizierung des Anteils geogener und nicht geogener Schwefelquellen wird hier als Mittel der Jahre 1994 bis 2000 vorgenommen.

Um die Ergebnisse der 8 Lysimetergruppen direkt miteinander vergleichen zu können, erfolgte die Bewirtschaftung aller Lysimeter mit einer einheitlichen ackerbaulichen Fruchtfolge. Zur Vermeidung von so genannten „Inseleffekten“ wurde das unmittelbare Umfeld der Lysimeter mit der gleichen Fruchtfolge bewirtschaftet.

3.1.2 Wasserhaushalt

Am Standort Brandis betrug die mittlere jährliche Niederschlagsmenge (1994 bis 2000) am Erdboden 803 mm. Die Lysimeterfüllböden der 8 betrachteten Lysimetergruppen besitzen in Abhängigkeit von der mittleren Durchwurzelungstiefe und der nutzbaren Feldkapazität in der Wurzelzone unterschiedliche pflanzenverfügbare Wassermengen. Hieraus ergaben sich zum Teil signifikante Unterschiede in der mittleren jährlichen Sickerwassermenge (Abb. 15).

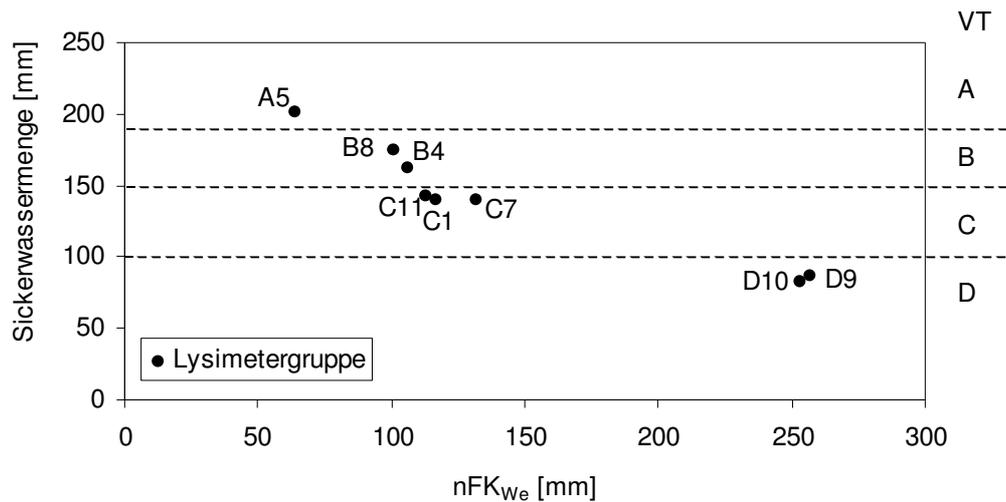


Abb. 15: Mittlere jährliche Sickerwassermenge (1994 - 2000) der 8 Lysimetergruppen in Abhängigkeit von der nutzbaren Feldkapazität der Wurzelzone (nFK_{We})

Der t-Test ergab, dass sich die mittleren jährlichen Sickerwassermengen (1994 - 2000) der Lysimetergruppen, die nach HAFERKORN (2000) zu einem Versickerungstyp zusammengefasst wurden, nicht signifikant voneinander unterscheiden. Hingegen wurden signifikante Unterschiede der mittleren jährlichen Sickerwassermengen zwischen den 4 Versickerungstypen festgestellt. Erwartungsgemäß wurden unter der Lysimetergruppe mit der geringsten pflanzenverfügbaren Wassermenge in der Wurzelzone (A5: $nFK_{We} = 64$ mm; Substrat: Mittel- und Grobsand) die höchsten mittleren jährlichen Sickerwassermengen (201 mm) gemessen. Mit steigender pflanzenverfügbare Wassermenge sank die mittlere jährliche Sickerwassermenge ab. Im Vergleich zum Versickerungstyp A wiesen die Lysimetergruppen der Versickerungstypen B und C mit mittleren jährlichen Sickerwassermengen zwischen 174 mm (B8) und 139 mm (C1) deutlich geringere jährliche Sickerwassermengen auf. Unter den Lysimetergruppen mit der höchsten pflanzenverfügbaren Wassermenge (D9: $nFK_{We} = 257$ mm; D10: $nFK_{We} = 253$ mm) waren mit 87 mm und 83 mm die geringsten mittleren jährlichen Sickerwassermengen zu beobachten.

3.1.3 Schwefelbilanz

Schwefeleintrag aus nicht geogenen Quellen

Neben den geogenen Schwefelquellen erfolgte der Schwefeleintrag in die Lysimeter der Station Brandis hauptsächlich durch die vorwiegend nicht geogenen Eintragspfade:

- Atmosphärische Deposition
- Düngemittel
- Nettomineralisation.

Eine Zusatzbewässerung der Lysimeter und ein damit verbundener Schwefeleintrag erfolgte nicht.

Atmosphärische Deposition

Im Zeitraum 1994 bis 2000 betrug der mittlere jährliche Schwefeleintrag aus der atmosphärischen Deposition 62 kg/ha. Die detaillierte Darstellung der Entwicklung der atmosphärischen Deposition am Standort Brandis wird im Kapitel 3.2.3 vorgenommen.

Düngemittel

Der jährliche Schwefeleintrag durch Mineraldüngemittel betrug im Mittel der Jahre 1994 - 2000 weniger als 1 kg/ha. Im Jahr 1997 erfolgte eine einmalige Stallunggabe in Höhe von 200 dt/ha und ein damit verbundener Schwefeleintrag von ca. 12 kg/ha. Im Mittel der Jahre 1994 - 2000 betrug der jährliche Schwefeleintrag weniger als 2 kg/ha.

Nettomineralisation

Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Schwefeleintragspfad in Agrarökosysteme stellt die Schwefelmineralisation dar. Da Mobilisations- und Immobilisationsprozesse im Boden zeitgleich ablaufen, wird in der Regel die Nettomineralisation angegeben (BLOEM, 1998). Es ist davon auszugehen, dass die Masse der organischen Substanz im Boden über einen längeren Zeitraum weitgehend konstant ist. Daher wird sich auch die jährliche Schwefelnettomineralisation über den betrachteten Zeitraum nicht wesentlich verändern. Aus dem Humusgehalt (Masse-% organische Substanz) der Lysimeterböden in den obersten 30 cm wurde die jährliche Schwefelnettomineralisierung für die 8 Lysimetergruppen ermittelt (Tab. 5). Da am Standort Brandis für den Anteil des organischen Schwefels (S_{org}) sowie für die Nettomineralisationsrate keine Messwerte vorlagen, wurde eine Abschätzung anhand von Literaturdaten vorgenommen. Das Verhältnis zwischen organischer Substanz und organischem Kohlenstoff (C_{org}) wird im Allgemeinen mit 1,72 : 1 angenommen (AG BODEN, 1994). Der organische Schwefel (S_{org}) beträgt zwischen 0,6% und 1,2% der organischen Substanz (BLOEM, 1998) und wurde für die Böden der Lysimeterstation Brandis mit 0,6% angenommen. Die Plausibilität dieser Annahme wurde in der durchgeführten Schwefelbilanzierung durch den Vergleich der gemessenen mit der berechneten Sulfat-Schwefelkonzentration des Porenwassers in 5 dm Tiefe geprüft. Nach FRENEY (1986) und ERIKSEN et al. (1998) liegt die jährliche Nettomineralisationsrate des organischen Schwefels zwischen 1,7% - 3,0%. Für den Standort Brandis wurde entsprechend der durchgeführten Schwefelbilanzierung die jährliche Nettomineralisationsrate als 1,7% bestimmt. Die jährliche

Schwefelnettomineralisation der Böden lag in Abhängigkeit vom Humusgehalt zwischen 6 kg S/ha (C11) und 16 kg S/ha (C1).

Tab. 5: Berechnung der jährlichen Schwefelnettomineralisation

LG	Humus [%]*	TRD [g/cm ³]*	C _{org} [t/(ha·30cm)]	S _{org} [kg/(ha·30cm)]	S-Nettomineralisation [kg/ha]**
A5	2,1	1,6	59	605	10
B4	2,3	1,4	57	588	10
B8	1,4	1,6	39	401	7
C1	3,6	1,5	91	940	16
C7	2,2	1,7	64	665	11
C11	1,1	1,7	32	331	6
D9	2,5	1,6	71	729	12
D10	3,0	1,5	77	794	13

* gemessen

** berechnet mit Nettomineralisationsrate = 1,7%/a

Nicht geogener Schwefelgesamteintrag ($S_{\text{ngео}}$)

Der mittlere jährliche Schwefelgesamteintrag ($S_{\text{ngео}}$) der Jahre 1994 bis 2001, der sich vorwiegend aus den nicht geogenen Schwefelquellen atmosphärische Deposition, Nettomineralisation, schwefelhaltige Begleitstoffe in Düngemitteln zusammensetzt, lag bei den hier untersuchten Böden zwischen 69 kg/ha (C11) und 79 kg/ha (C1).

Schwefelentzug durch das Erntegut (S_{Entzug})

Die Schwefelgehalte des Erntegutes werden auf der Lysimeteranlage Brandis erst ab 2001, also außerhalb des Untersuchungszeitraumes 1994 bis 2000 erfasst. In diesem Jahr konnten keine signifikanten Unterschiede im Schwefelgehalt der Pflanzen über die 8 Lysimetergruppen festgestellt werden. Die ermittelten durchschnittlichen trockenmassebezogenen Schwefelgehalte des Winterweizens betragen 0,10% im Stroh und 0,14% im Korn. Diese Werte stimmen sehr gut mit den von EULENSTEIN et al. (2003) in einer Liste für 71 Fruchtarten zusammengestellten Schwefelgehalten überein (Winterweizen: Stroh = 0,10% und Korn = 0,14%). Daher wurde die Abschätzung der Schwefelgehalte für die weiteren auf der Lysimeterstation Brandis angebauten Fruchtarten (von denen die Schwefelgehalte nicht gemessen wurden) nach den von EULENSTEIN et al. (2003) angegebenen Kenndaten vorgenommen. Durch Verrechnung mit den gemessenen Trockenmassen des Erntegutes ergaben sich die in Tab. 6 zusammengestellten mittleren jährlichen Schwefelentzüge (S_{Entzug}).

Tab. 6: Berechnung der Schwefelentzüge durch das Erntegut (S_{Entzug}) auf den 8 Lysimetergruppen von 1994 bis 2000

Jahr	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	Mittelwert
Fruchtart	Grünbrache	Rotklee	Kartoffel	Somm.-weizen	Winterroggen	Winterweizen	Futtererbse	
S-HEG [%]	0,08	0,12	0,12	0,13	0,14	0,13	0,18	-
S-NEG [%]	-	-	-	0,15	0,11	0,14	0,35	-
Lysimetergruppe A5								
TM-HEG [dt/ha]	21	24	105	14	16	40	14	-
TM-NEG [dt/ha]	-	-	-	11	23	39	9	-
S-Entzug [kg/ha]	1,7	2,8	12,2	3,7	4,7	10,5	5,7	5,9
Lysimetergruppe B4								
TM-HEG [dt/ha]	45	41	137	26	23	28	19	-
TM-NEG [dt/ha]	-	-	-	23	30	33	21	-
S-Entzug [kg/ha]	3,5	4,8	16,0	7,0	6,4	8,1	10,8	8,1
Lysimetergruppe B8								
TM-HEG [dt/ha]	27	21	112	29	27	40	22	-
TM-NEG [dt/ha]	-	-	-	22	34	32	24	-
S-Entzug [kg/ha]	2,2	2,5	13,1	7,3	7,4	9,6	12,2	7,8
Lysimetergruppe C1								
TM-HEG [dt/ha]	53	33	116	32	41	30	22	-
TM-NEG [dt/ha]	-	-	-	26	48	34	21	-
S-Entzug [kg/ha]	4,2	3,9	13,6	8,3	10,9	8,5	11,4	8,7
Lysimetergruppe C7								
TM-HEG [dt/ha]	47	37	106	40	40	48	17	-
TM-NEG [dt/ha]	-	-	-	34	47	38	16	-
S-Entzug [kg/ha]	3,7	4,3	12,4	10,5	10,8	11,5	8,7	8,8
Lysimetergruppe C11								
TM-HEG [dt/ha]	44	22	129	33	41	40	24	-
TM-NEG [dt/ha]	-	-	-	31	44	29	20	-
S-Entzug [kg/ha]	3,5	2,6	15,1	9,1	10,6	9,3	11,4	8,8
Lysimetergruppe D9								
TM-HEG [dt/ha]	47	43	148	65	55	63	42	-
TM-NEG [dt/ha]	-	-	-	53	56	52	30	-
S-Entzug [kg/ha]	3,7	5,1	17,2	16,8	13,8	15,4	17,8	12,8
Lysimetergruppe D11								
TM-HEG [dt/ha]	31	64	138	51	41	29	40	-
TM-NEG [dt/ha]	-	-	-	56	39	26	29	-
S-Entzug [kg/ha]	2,5	7,5	16,1	15,3	10,0	7,3	17,3	10,9

S-HEG = Schwefelgehalt im Haupterntegut

S-NEG = Schwefelgehalt im Nebenerntegut

TM-HEG = Trockenmasse Haupterntegut

TM-NEG = Trockenmasse Nebenerntegut

Die Höhe der Schwefelentzüge wurde durch die jeweils angebauten Fruchtarten und deren Erträge beeinflusst. So wies die des Erntegutes der Lysimetergruppe A5 mit 5,9 kg/ha einen deutlich geringeren jährlichen Schwefelentzug als die des Erntegutes der Gruppe D9 mit durchschnittlich 12,8 kg/ha auf. In Abhängigkeit von der angebauten Fruchtart ergaben sich

in den einzelnen Jahren deutlich geringere (A5: Grünbrache mit Abfuhr; 1,7 kg/ha) bzw. höhere (D9: Futtererbse; 17,8 kg/ha) jährliche Schwefelentzüge.

Berechnung der Sulfatkonzentration des Porenwassers in 5 dm Tiefe

Mittlere Sulfatkonzentrationen im Poren- und Sickerwasser (1994 - 2000)

Für die Differenzierung der Schwefelquellen ist die Kenntnis des Verlaufs der Sulfatkonzentration im Porenwasser über die Lysimetertiefe aussagekräftig, da geogene Schwefelquellen zu einer Konzentrationserhöhung mit zunehmender Tiefe führen (RICHTER et al., 2003). Vergleicht man bei den betrachteten Lysimetergruppen in den einzelnen Tiefenstufen die mittleren Sulfatkonzentrationen im Porenwasser, so ist festzustellen, dass diese sich sowohl im Niveau als auch im Verlauf über das Lysimeterprofil signifikant voneinander unterscheiden (Abb. 16).

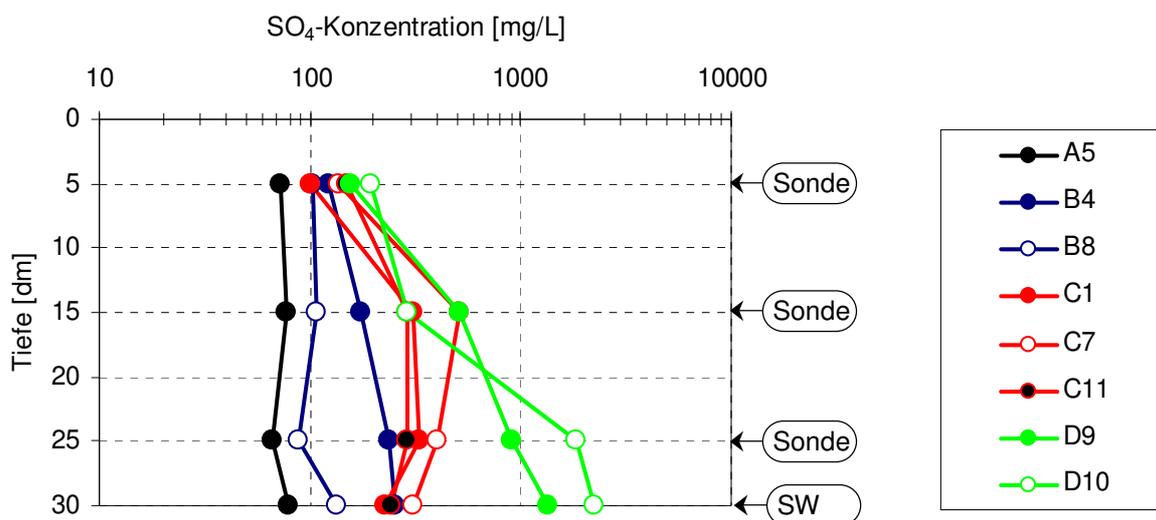


Abb. 16: Mittlere Sulfatkonzentrationen im Poren- und Sickerwasser der 8 Lysimetergruppen als Funktion der Tiefe (Mittelwerte 1994 - 2000)

Das Porenwasser der Lysimetergruppen A5 und B8 wies in 0,5 dm Tiefe im Vergleich der 8 Lysimetergruppen mit durchschnittlich 70 mg/L und 100 mg/L die geringsten Sulfatkonzentrationen auf. Im weiteren Tiefenverlauf blieben die Sulfatkonzentrationen weitgehend unverändert. Das Porenwasser der übrigen 6 Lysimetergruppen wies bereits in 0,5 m Tiefe Sulfatkonzentrationen bis 195 mg/L auf. Mit zunehmender Tiefe wurde bei diesen Lysimetergruppen ein Ansteigen der Sulfatkonzentrationen bis auf 2220 mg/L (D10) festgestellt. Hier liegt ein Indiz für das Vorhandensein von geogenen Schwefelquellen im Boden vor.

Ermittlung des Anteiles nicht geogener Schwefelquellen

Es wird davon ausgegangen, dass die Anreicherung des Porenwassers aus geogenen Schwefelquellen mit löslichen Sulfaten oder oxidierbaren Schwefelverbindungen im Vergleich zur Konzentrationserhöhung durch Evapotranspiration bis in die Tiefe der ersten Saugsonde (5 dm) eine untergeordnete Bedeutung besitzt. So kann z.B. Pyrit ausschließlich unter anaeroben Bedingungen vorliegen und ist damit bis in 5 dm Tiefe nicht zu erwarten.

Die effektive Durchwurzelungstiefe der Böden der Lysimetergruppen A5, B4, B8, C1, C7 und C11 beträgt nach HAFERKORN (2000) maximal 6,5 dm. Daher ist das Aufkonzentrieren des Porenwassers mit Sulfat infolge Evapotranspiration bei diesen Lysimetergruppen bis in 5 dm Tiefe weitgehend abgeschlossen. Entsprechend lassen sich die gemessenen mittleren Sulfatkonzentrationen des Porenwassers dieser Tiefenstufe (SO_{4in5dm}) nach Gleichung (2.1) berechnen. Die nach diesem Ansatz ermittelten Sulfatkonzentrationen ($SO_{4/geo}$) stimmen für den Zeitraum von 1994 bis 2000 mit den in 5 dm Tiefe gemessenen Sulfatkonzentrationen (SO_{4in5dm}) gut überein ($r = 0,82$). Dieser Sachverhalt ist in Abb. 17 in zwei Varianten dargestellt. Entsprechend lassen sich die im Porenwasser dieser Tiefenstufe gemessenen Sulfatkonzentrationen durch das Aufkonzentrieren des vorwiegend aus nicht geogenen Quellen eingetragenen Schwefels erklären.

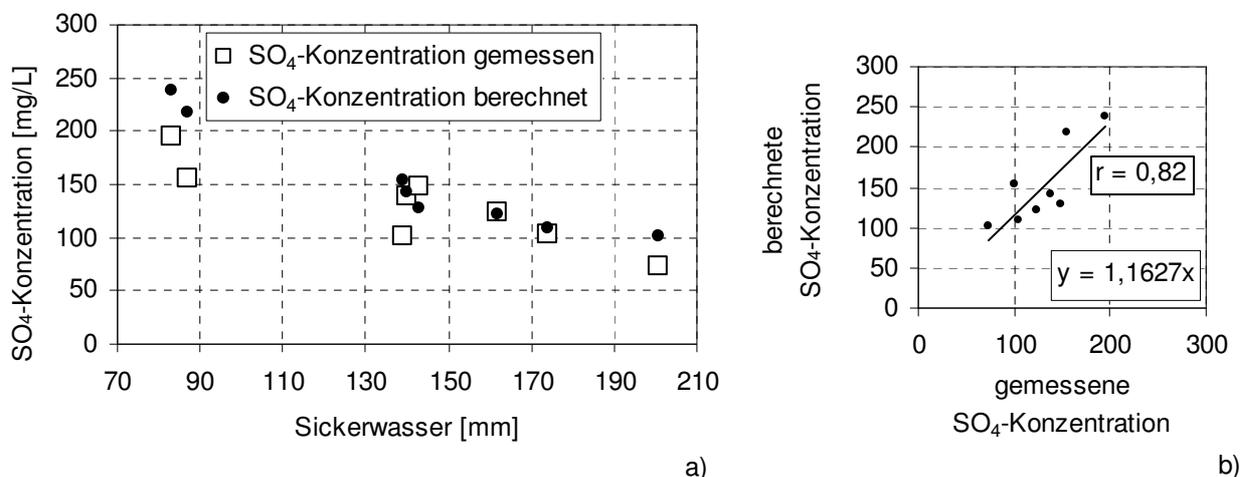


Abb. 17: Vergleich von gemessener (SO_{4in5dm}) und berechneter ($SO_{4/geo}$) mittlerer Sulfatkonzentration im Porenwasser in 5 dm Tiefe (1994 - 2000) in zwei Varianten (a und b)

Da die Lysimetergruppe A5 im Vergleich der 8 Lysimetergruppen im betrachteten Zeitraum die höchste mittlere jährliche Sickerwassermenge aufwies (201 mm), kam es hier nur zu einem geringen Aufkonzentrieren des im Boden befindlichen Sulfates. Entsprechend besaß das Porenwasser dieser Lysimetergruppe in 5 dm Tiefe auch die geringste mittlere Sulfatkonzentration (72 mg/L). Mit steigender Feldkapazität in der Wurzelzone und daraus

folgender zunehmender Evapotranspiration sank die jährliche Sickerwassermenge ab. Entsprechend stiegen die mittleren Sulfatkonzentrationen im Porenwasser des Oberbodens weiter an. So wies das Porenwasser im Oberboden der Lysimetergruppe C7 bei einer mittleren jährlichen Sickerwassermenge von 140 mm bereits Sulfatkonzentrationen von durchschnittlich 138 mg/L auf. Die mittlere gemessene Sulfatkonzentration des Porenwassers der Lysimetergruppen D9 und D10 wurde mit der vorliegenden Rechnung überschätzt, da hier die effektive Durchwurzelungstiefe größer als 5 dm ist und bis in die gemessene Tiefe noch kein vollständiges Aufkonzentrieren der Bodenlösung durch Evapotranspiration stattfand. So lagen die berechneten Sulfatkonzentrationen mit 218 mg/L und 239 mg/L um 40% bzw. 23% über den gemessenen Werten.

Differenzierung des Sulfat-Schwefelaustrages nach Quellen

Ermittlung der nicht geogenen und geogenen Sulfat-Schwefelfracht

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass der Sulfat-Schwefel in 5 dm Tiefe vorwiegend nicht geogener Herkunft ist und das Aufkonzentrieren der Bodenlösung bis in diese Tiefenstufe weitgehend abgeschlossen ist. Daher weisen über das Lysimeterprofil weitersteigende Sulfatkonzentrationen auf die Anreicherung des Perkolates aus schwefelhaltigem geogenen Substrat hin (RICHTER et al., 2003). Entsprechend wurde für den Zeitraum zwischen 1994 und 2000 die mittlere jährliche Sulfat-Schwefelfracht unter den acht Lysimetergruppen getrennt nach der Fracht aus nicht geogenen und geogenen Schwefelquellen berechnet.

Die nicht geogen verursachte Sulfat-Schwefelfracht (S_{ngoe}) berechnet sich nach Gleichung (2.2) aus der Sulfatkonzentration in 5 dm Tiefe ($SO_{4\text{in}5\text{dm}}$) und der mittleren jährlichen Sickerwassermenge (SW). Da diese bei der Lysimetergruppe A5 um 29 mg/L größer war als die gemessene Sulfatkonzentration im Sickerwasser (80 mg/L), wurde der mittlere jährliche Sulfat-Schwefelaustrag mit 68 kg/ha um 28% überschätzt (Abb. 18).

Die mittlere Sulfat-Schwefelfracht unter der Lysimetergruppe A5 wurde zu 100% durch nicht geogene Quellen verursacht. Bei der Lysimetergruppe B8 besitzt der geogen eingetragene Schwefel mit 18% am jährlichen Gesamtaustrag (77 kg/ha) ebenfalls nur eine untergeordnete Bedeutung. Mit dem Ansteigen des jährlichen Sulfat-Schwefelgesamtaustrages nahm auch der Anteil des geogen eingetragenen Schwefels weiter zu. Die Lysimetergruppen B4, C1, C7 und C11 besaßen im Vergleich zu den Lysimetergruppen A5 und B8 deutlich höhere mittlere jährliche Sulfat-Schwefelgesamtausträge (C1: 104 kg/ha bis C1: 145 kg/ha). Entsprechend betrug hier der Anteil des geogen eingetragenen Schwefels zwischen 32% (C1) und 54% (C7). Der Sulfat-Schwefelaustrag der Lysimetergruppen D9

und D10 wurde hauptsächlich durch geogene Schwefelquellen verursacht (D9: 335 kg/ha; D10: 554 kg/ha), deren Anteile betragen am Gesamtaustrag 84 % bzw. 89%.

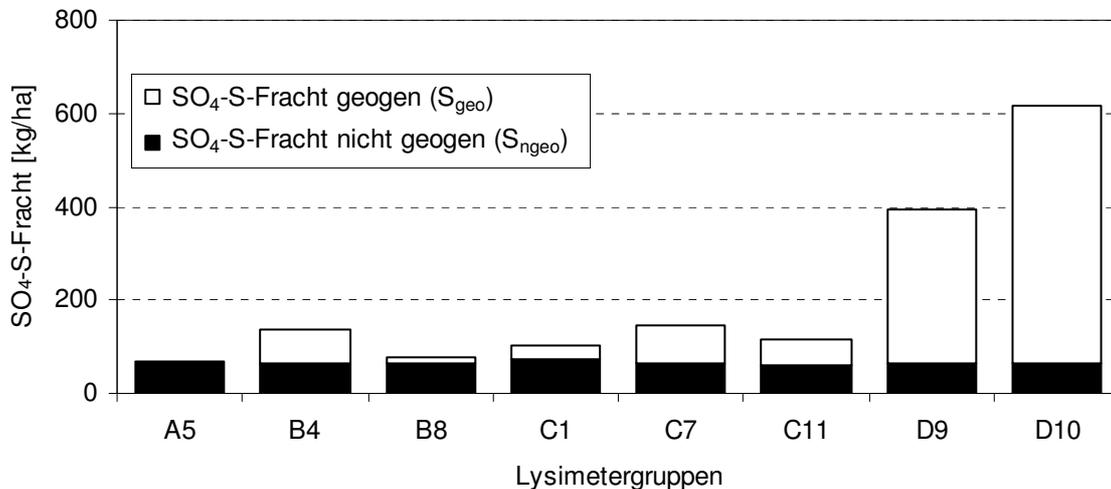


Abb. 18: Berechnete mittlere jährliche Sulfat-Schwefelfracht unter den 8 Lysimetergruppen getrennt nach nicht geogener und geogener Herkunft (1994 - 2000)

Möglichkeiten zur Steuerung der Sulfatkonzentration im Sickerwasser

Geht man von einem anhaltenden Trend zurückgehender Sulfat-Schwefeldepositionen, der Verwendung schwefelarmer Düngemittel und dem Anbau von Fruchtarten mit hohem Schwefelentzug aus, so kann unter den bewirtschafteten Flächen eine ausgeglichene landwirtschaftliche Schwefelbilanz erreicht werden. In welchem Zeitraum dies der Fall ist, hängt maßgeblich von der Steuerung der einzelnen Parameter ab. Bei einer ausgeglichenen landwirtschaftlichen Schwefelbilanz wird sich eine Sulfatkonzentration im Sickerwasser in Abhängigkeit vom geogenen Schwefel einstellen (Abb. 19).

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass am Standort Brandis die Lysimetergruppen mit hohen Sulfatkonzentrationen und entsprechend großen Sulfat-Schwefelfrachten einen erheblichen Anteil an geogenem eingetragenen Schwefel aufwiesen. In entsprechendem Maße vermindern sich die Möglichkeiten zur Steuerung der Sulfatkonzentration im Sickerwasser. Im betrachteten Zeitraum wurde die geringste Sulfatkonzentration im Sickerwasser unter der Lysimetergruppe A5 mit durchschnittlich 80 mg/L ermittelt. Durch das relativ grobkörnige Substrat (Hauptbodenart Sand) und die damit verbundene geringe Feldkapazität (13,9%) und die hohe mittlere jährliche Sickerwassermenge (201 mm) liegen hier wahrscheinlich im Boden keine oxidierbaren Schwefelverbindungen oder löslichen Sulfate vor. Es besteht damit zumindest theoretisch die Möglichkeit, durch eine ausgeglichene landwirtschaftliche

Schwefelbilanz das Sulfat im Sickerwasser auf ein für den Grundwasserschutz angemessenes Maß zu reduzieren.

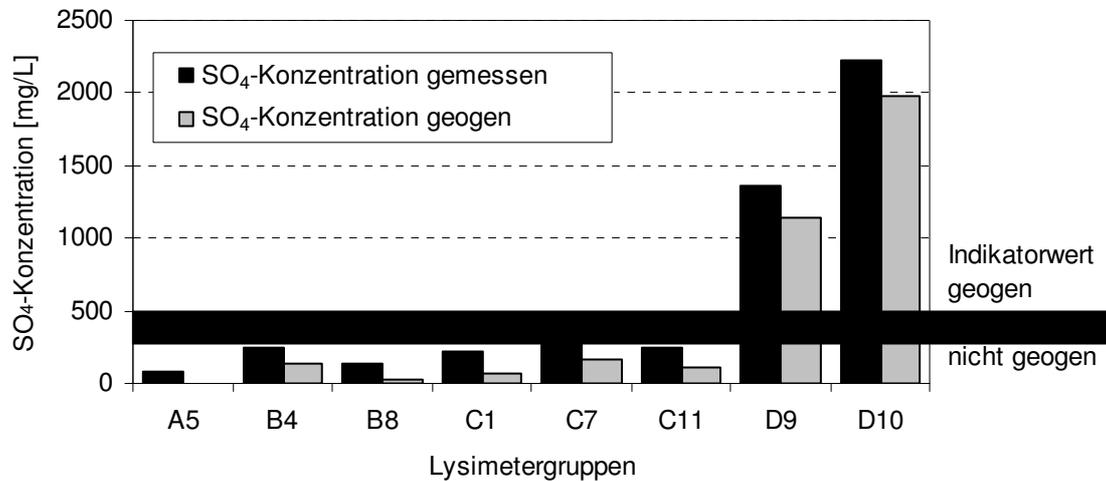


Abb. 19: Gemessene gesamte und berechnete geogene Sulfatkonzentration im Sickerwasser der 8 Lysimetergruppen (1994 - 2000)

Das Sickerwasser der Lysimetergruppen B8 und C1 wies mit 133 mg/L und 225 mg/L gleichfalls Sulfatkonzentrationen auf, die unter dem Indikatorwert lagen. Da der Anteil des geogenen Schwefels nur 24 mg/L bzw. 72 mg/L betrug, kann mit einer ausgeglichenen landwirtschaftlichen Schwefelbilanz die Sulfatkonzentration bis auf dieses Niveau abgesenkt werden.

Bei den Lysimetergruppen B4, C7 und C11 wurden im Mittel der Jahre 1994 - 2000 Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser ermittelt, die maximal 71 mg/L (C7) über dem Indikatorwert von 240 mg/L lagen. Da der Anteil des geogenen Schwefels ca. 50% betrug, können mit einer ausgeglichenen landwirtschaftlichen Schwefelbilanz die Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser dieser Lysimetergruppen deutlich unter den Indikatorwert verringert werden.

Das Sickerwasser der Lysimetergruppen D9 und D10 wies mit durchschnittlich 1353 mg/L (D9) und 2219 mg/L (D10) Sulfatkonzentrationen auf, die über dem Indikatorwert für geogene Quellen (500 mg/L) lagen. Insbesondere auf Grund der stark negativen klimatischen Wasserbilanz (kWB -212 mm/a) des Herkunftsortes der Gruppe D10 (Etzdorf) im Vergleich zu Brandis (kWB -58 mm/a) wurden in der Vergangenheit wahrscheinlich Schwefelverbindungen im Boden ausgefällt, die nun zusätzlich aus dem Boden ausgewaschen werden. Untersuchungen des Bodenprofils bestätigten das Vorhandensein von Gipsausfällungen. Da der Anteil des geogenen Schwefels zwischen 84% und 89% lag,

ist hier mit einer ausgeglichenen landwirtschaftlichen Schwefelbilanz auf absehbare Zeit keine effektive Verminderung der Sulfatkonzentration auf Werte unterhalb des Indikatorwertes zu erwarten.

3.1.4 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass die Sulfatkonzentrationen im Porenwasser der Lysimeter in 5 dm Tiefe hauptsächlich von den nicht geogenen Schwefelquellen atmosphärische Deposition, Düngung und Nettomineralisation (abzüglich des Schwefelpflanzenentzuges) abhängig waren. Durch Verrechnung mit der jährlichen Sickerwassermenge gelang es, die im Porenwasser der effektiven Wurzelzone gemessenen Sulfatkonzentrationen mit guter Näherung zu berechnen ($r = 0,82$). Der Differenzbetrag zum Sulfat-Schwefelaustrag im Sickerwasser muss somit durch geogene Schwefelquellen verursacht worden sein.

Bei den betrachteten Lysimetergruppen stieg mit zunehmendem jährlichen Sulfat-Schwefelaustrag der Anteil des geogen eingetragenen Schwefels an. Entsprechend ist zu erwarten, dass der Rückgang nicht geogener (anthropogener) Schwefelquellen den Sulfat-Schwefelgesamtaustrag unter Standorten mit niedrigem Schwefelaustragsniveau stark vermindert und bei Standorten mit hohem Schwefelaustragsniveau keine oder nur geringfügige Verringerungen zu erwarten sind.

3.2 Ermittlung der Sulfatretardation im Boden - Lysimeterstation Brandis

3.2.1 Versuchsbedingungen

Unter der Voraussetzung, dass Sulfat-Schwefel unter oxidativen Bedingungen und pH-Werten > 6 im Boden mobil bleibt (SCHMALZ et al., 2001), muss der Differenzbetrag zwischen eingetragenen und durch die Pflanzen aufgenommenem Sulfat-Schwefel aus der ungesättigten Bodenzone ausgetragen werden. Setzt man eine konstante Schwefelnachlieferung durch die Mineralisation aus dem Bodenvorrat voraus, müsste der seit 1989 zurückgegangene Schwefeleintrag in die Lysimeter zu einer Verminderung der Sulfatkonzentration im Sickerwasser führen. Im Vorgriff auf die Ergebnisse der Tracerversuche im Kapitel 3.3 sei erwähnt, dass Sulfat beim Transport durch den Boden sorbiert wird. Die Verlagerung erfolgt also mit einer verminderten Geschwindigkeit. Durch den Vergleich mit den ermittelten durchschnittlichen Verweilzeiten des Perkolates im Lysimeter soll untersucht werden, ob eine Sulfat-Retardation bei den Lysimetern der Anlage in Brandis nachgewiesen werden kann. Dazu wurden Daten für den Zeitraum zwischen 1994 und 2001 ausgewertet.

3.2.2 Wasserhaushalt

Niederschlags- und Sickerwassermengen

Das Niederschlagsregime am Standort Brandis wies zwischen 1994 und 2001 maximale Abweichungen von ca. 20% vom langjährigen Mittel auf und ist daher als weitgehend ausgeglichen zu bezeichnen (Abb. 20).

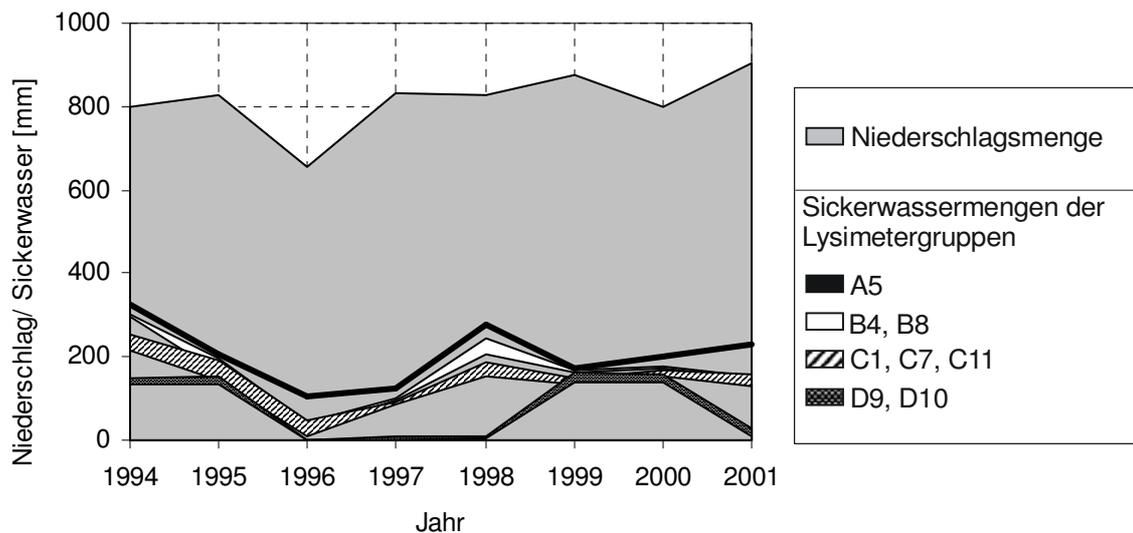


Abb. 20: Jährliche Niederschlagsmenge sowie minimale und maximale Sickerwassermengen der 4 Versickerungstypen (1994 - 2001)

Relativ niederschlagsarme Jahre, Fruchtarten mit einer hohen Transpiration (z.B. Zuckerrüben) sowie der Anbau von Zwischenfrüchten und Wintergetreide führten zu einer starken Ausschöpfung des Bodenwasservorrates. Damit im nachfolgenden Zeitraum die Sickerwasserbildung wieder einsetzte, musste der Bodenwasservorrat aufgefüllt werden. Entsprechend waren die jährlichen Sickerwassermengen der Lysimetergruppen trotz des relativ ausgeglichenen Niederschlagsregimes starken jährlichen Schwankungen unterworfen. Da bei der Lysimetergruppe A5 die nutzbare Feldkapazität in der Wurzelzone im Vergleich der 8 Lysimetergruppen am geringsten ist, wurde hier der Bodenwasservorrat am schnellsten wieder aufgefüllt. Entsprechend wies diese Lysimetergruppe zwischen 1994 und 2001 die geringsten Schwankungen in der jährlichen Sickerwassermenge auf (immerhin noch bis zu ca. 50% vom langjährigen Mittel). Mit steigender nutzbarer Feldkapazität in der Wurzelzone der Lysimetergruppen stiegen auch die Schwankungen der jährlichen Sickerwassermengen an. Entsprechend wurde bei den Lysimetergruppen D9 und D10 im relativ niederschlagsarmen Jahr 1996 (656 mm) der Bodenwasservorrat soweit aufgezehrt, dass auch im Folgejahr keine nennenswerte Sickerwasserbildung einsetzte.

Verlagerungsgeschwindigkeit und Verweilzeit des Perkolates

Anhand der Gleichungen (2.16) und (2.17) wurden die mittleren Verlagerungsgeschwindigkeiten und Verweilzeiten des Perkolates in den untersuchten Lysimetern für den Zeitraum 1994 bis 2001 ermittelt (Tab. 7).

Tab. 7: *Mittlere Verlagerungsgeschwindigkeit (VG) bzw. Verweilzeit (VZ) des Perkolates in den 8 Lysimetergruppen (1994 - 2001)*

LG	FK* [mm/dm]	nFK** [mm]	SW*** [mm/a]	VG [dm/a]	VZ [a]
A5	13,9	64	205	14,7	2,0
B4	17,2	106	160	9,4	3,2
B8	22,6	101	172	7,6	3,9
C1	14,9	117	138	9,2	3,3
C7	24,2	132	139	5,7	5,2
C11	23,0	113	145	6,3	4,8
D9	29,7	257	79	2,7	11,1
D10	30,0	253	74	2,5	12,0

* mittlere tiefengewichtete Feldkapazität im Lysimeter

** nutzbare Feldkapazität in der Wurzelzone

*** mittlere jährliche Sickerwassermenge (1994 - 2001)

Die jährliche Sickerwassermenge wurde vorrangig durch die pflanzenverfügbare Wassermenge und damit durch die nutzbare Feldkapazität in der Wurzelzone bestimmt (vgl. Abb. 15). Hingegen war für die Abschätzung der Verlagerungsgeschwindigkeit und der Verweilzeit des Sickerwassers im Lysimeter das Porenvolumen von Bedeutung, welches während des Fließvorganges mit Wasser gefüllt ist. Dieses Volumen wird mit guter Näherung durch die Feldkapazität beschrieben. Im Vergleich der 8 Lysimetergruppen wies das Perkolat in der Gruppe A5 (VZ = 2 a) die kürzeste mittlere Verweilzeit im Lysimeterkörper auf (3 m tief), da hier die mittlere Feldkapazität (13,9 mm/dm) am geringsten und die mittlere jährliche Sickerwassermenge am höchsten war. Mit steigender Feldkapazität des Bodens und abnehmender Sickerwassermenge nahm die Verweilzeit des Perkolates zu. Daher besaß das Perkolat der Lysimetergruppe D10 (FK = 30,0 mm/dm) mit durchschnittlich 12,0 a die höchste Verweilzeit im Vergleich aller Lysimetergruppen.

Die ermittelte Verweilzeit des Perkolates im Lysimeter gilt im Mittel der Jahre 1994 bis 2001. Da in einzelnen Jahren die Sickerwassermengen der Lysimetergruppen sehr stark von der mittleren jährlichen Sickerwassermenge abweichen können, kann es in diesen „Zeitabschnitten“ auch zu stark variierenden Verlagerungsgeschwindigkeiten des Perkolates im Lysimeter kommen.

3.2.3 Schwefelbilanz

Entwicklung des Schwefeleintrages (1988 - 2001)

Um bereits zum Messbeginn 1994 das Sulfat-Schwefelaustragsniveau dem Schwefeleintragsniveau zuordnen zu können, muss die Verweilzeit des Perkolates in den Lysimetern berücksichtigt werden. Sie betrug in den einzelnen Lysimetergruppen durchschnittlich 2 bis 12 Jahre (vgl. Kapitel 3.2.2). Somit hätte der Schwefelgesamteintrag in einigen Lysimetern ab 1982 erfasst werden müssen. Auf Grund der Datenlage war die Kalkulation des Schwefelgesamteintrages erst ab 1988 möglich. Dadurch konnte der Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser nicht bei allen Lysimetergruppen ab 1994 einem Schwefeleintragsniveau zugeordnet werden.

Atmosphärische Sulfat-Schwefeldeposition

Für die Lysimeterstation Brandis liegen Daten zur atmosphärischen Sulfat-Schwefelposition seit 1994 vor. Für den Zeitraum vor 1994 kann der Sulfat-Schwefeleintrag durch diesen Pfad nur qualitativ abgeschätzt werden. Da der größte Teil der Sulfat-Schwefeldeposition am Standort Brandis auf die petrochemische Industrie und ein nahe gelegenes Kohlekraftwerk zurückgeführt wurde, welches erst im Jahre 1999 abgeschaltet wurde, war zu erwarten, dass sich die Sulfat-Schwefeldeposition auf der Lysimeterstation zwischen 1988 und 1994 nicht so stark vermindert hat wie im Durchschnitt der neuen Bundesländern (ca. 80% nach MEISSNER et al., 2000b). Für Brandis wurde der jährliche Rückgang der Sulfat-Schwefeldeposition für diesen Zeitraum 1988 bis 1994 mit 3 kg/ha angesetzt. Es sei darauf hingewiesen, dass es sich hier um einen Schätzwert handelt. Auf Grund der Datenlage ist aber eine exaktere Erfassung der Sulfat-Schwefeldeposition für diesen Zeitraum nicht möglich. Ausgehend von der 1994 gemessenen jährlichen Sulfat-Schwefeldeposition wurde für das Jahr 1988 die Sulfat-Schwefeldeposition in der Größenordnung von 110 kg/ha geschätzt (Abb. 21).

Zwischen 1995 und 1996 war ein abrupter Rückgang der jährlichen Sulfat-Schwefeldeposition auf 28 kg/ha und bis 1998 ein Wiederansteigen auf 78 kg/ha zu beobachten. Für den Zeitraum zwischen 1996 und 2000 betrug der Mittelwert der jährlichen Sulfat-Schwefelfracht 48 kg/ha und war damit ungefähr 6 mal höher als im Leipziger Umland. Erst mit der Abschaltung des Kohlekraftwerkes im Jahr 1999 verminderte sich der Sulfat-Schwefeleintrag durch die atmosphärische Deposition bis 2001 auf 15 kg/ha. Im selben Zeitraum war auch ein stärkerer Rückgang der Sulfatkonzentration im Niederschlagswasser (von 1999: 21 mg/L, 2001: 6 mg/L) zu beobachten.

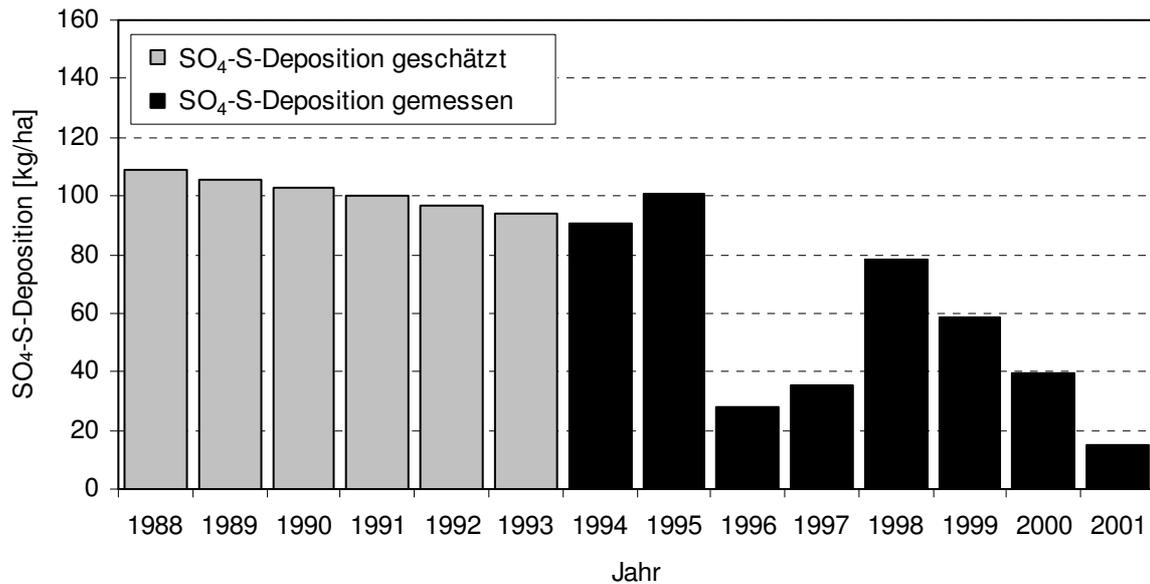


Abb. 21: Entwicklung der jährlichen Sulfat-Schwefeldeposition am Standort Brandis zwischen 1988 und 2001

Schwefelhaltige Begleitstoffe in Düngemitteln

Auf der Lysimeterstation in Brandis wurde keine gezielte Schwefeldüngung mit speziellen Schwefeldüngemitteln wie z.B. Schwefelsaures Ammoniak oder Hydro-Sulfan durchgeführt. Jedoch kann der Schwefeleintrag durch Begleitstoffe in den Düngemitteln erheblich sein. So enthält z. B. das Phosphordüngemittel Super-Phosphat nur 8% Phosphor, aber 10% Schwefel. Im Jahr 1989 betrug der Schwefeleintrag durch dieses Düngemittel (Düngeniveau 50 kg P/ha) ca. 63 kg S/ha (Tab. 8).

Durch den Verzicht auf Phosphor- und Kaliumdüngung ab 1990 verminderte sich der jährliche Schwefeleintrag durch Düngemittel abrupt auf weniger als 1 kg/ha. Im Jahr 1997 wurde mit einer Stallmistgabe von 200 dt/ha ein Schwefeleintrag von 12 kg/ha erzielt.

Tab. 8: Schwefel-Eintrag mit Düngemitteln für verschiedene Fruchtarten auf der Lysimeterstation Brandis zwischen 1988 und 2001

Jahr	Fruchtart	N-Düngung		P-Düngung		K-Düngung		S-Eintrag [kg/ha]	
		Dünger	N/S [kg/ha]	Dünger	P/S [kg/ha]	Dünger	K/S [kg/ha]		
1988	W-Weizen	Harn-	140/0	Super-	40/50	Korn-Kali	120/2	52	
1989	W-Gerste	stoff	120/0	Phosphat	50/63	K 50	250/5	68	
1990	Zuckerrübe	KAS	140/1	ohne Düngung				1	
1991	W-Weizen		140/1						
1992	W-Gerste		120/1						
1993	Grünbrache	ohne Düngung							
1994	Grünbrache								
1995	Rotklee								
1996	Kartoffel								
1997	S-Weizen	Stallmist 200 dt/ha (S = 0,06%)							12
1998	W-Roggen	ohne Düngung							
1999	W-Gerste	KAS	140/1	ohne Düngung				1	
2000	Futtererbse	ohne Düngung							
2001	W-Weizen								

Schwefelnettomineralisation

Bezüglich der Quantifizierung der Schwefelnettomineralisation wird auf Kapitel 3.1.3 verwiesen. Der jährliche Eintrag über diesen Pfad betrug zwischen 6 kg S/ha (C11) und 16 kg S/ha (C1).

Schwefelgesamteintrag aus Deposition, Düngung und Nettomineralisation

Der jährliche Schwefelgesamteintrag in die Lysimeter verminderte sich von 1988 bis 2001 hauptsächlich in zwei Stufen (Abb. 22). Von 1989 bis 1990 kam es durch den Verzicht auf Phosphor- und Kalium-Düngemittel zu einer Verminderung des jährlichen Schwefelgesamteintrages um ca. 55% auf ca. 115 kg/ha (C11) bzw. 120 kg/ha (C1). Durch den abrupten Rückgang der atmosphärischen Sulfat-Schwefeldeposition von 1995 bis 1996 verminderte sich der jährliche Schwefelgesamteintrag auf 34 kg/ha (C11) bzw. 44 kg/ha (C1). Bis zum Jahr 1998 kam es zu einem Wiederanstieg des Schwefelgesamteintrages auf 84 kg/ha (C11) bzw. 94 kg/ha (C1) und bis zum Jahr 2001 zu einem allmählichen Absinken auf 21 kg/ha bzw. 31 kg/ha. Während die Schwefelnettomineralisation Ende der 80er Jahre nur 3% bis 8% am Schwefelgesamteintrag ausmachte, so waren es im Jahre 2001 je nach Humusgehalt der Lysimeterböden nun zwischen 29% (C11) und 52% (C1).

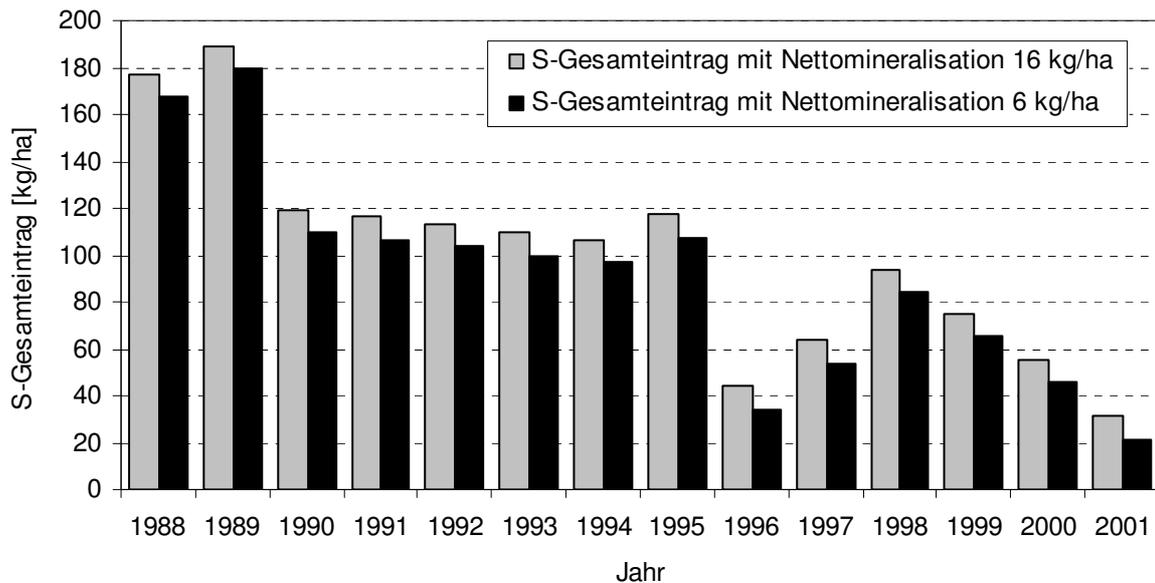


Abb. 22: Entwicklung des jährlichen Schwefelgesamteintrages in die Lysimeter der Station Brandis von 1988 bis 2001

Entwicklung der Sulfatkonzentration im Sickerwasser (1994 - 2001)

Zur Überprüfung der vermuteten verminderten Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat im Boden wurde das charakteristische Profil des Schwefelgesamteintrages über die Jahre 1988 bis 2001 mit der Entwicklung der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der einzelnen Lysimetergruppen unter Berücksichtigung der gemessenen Sickerwassermenge und der errechneten mittleren Verweilzeit (VZ) des Perkolates im Lysimeter verglichen.

Lysimetergruppe A5

Durch die relativ kurze Verweilzeit des Sickerwassers in der Lysimetergruppe A5 (VZ = 2,0 a) kann davon ausgegangen werden, dass die hohen Schwefeleinträge aus der Zeit vor 1990 bis zum Beginn des Sulfatmessprogrammes 1994 bereits weitgehend aus dem Boden ausgetragen waren. Im weiteren Verlauf folgte die Höhe der Sulfatkonzentration im Wesentlichen der Entwicklung des aktuellen Schwefelgesamteintrages (Abb. 23).

Durch die hohe Sulfat-Schwefeldeposition des Jahres 1998 kam es zu einem deutlich erhöhten Schwefeleintrag von 88 kg/ha. In Verbindung mit der hohen Sickerwassermenge dieses Jahres (278 mm) wurde der eingetragene Schwefel im Vergleich zum langjährigen Durchschnitt schneller durch den Bodenkörper verlagert. Es kam zu einem Anstieg der mittleren Sulfatkonzentration im Sickerwasser auf ca. 120 mg/L. Der seit 1999 zu verzeichnende allmähliche Rückgang der atmosphärischen Deposition hatte im hier betrachteten Zeitraum gleichfalls eine Verminderung der Sulfatkonzentration im Sickerwasser zur Folge.

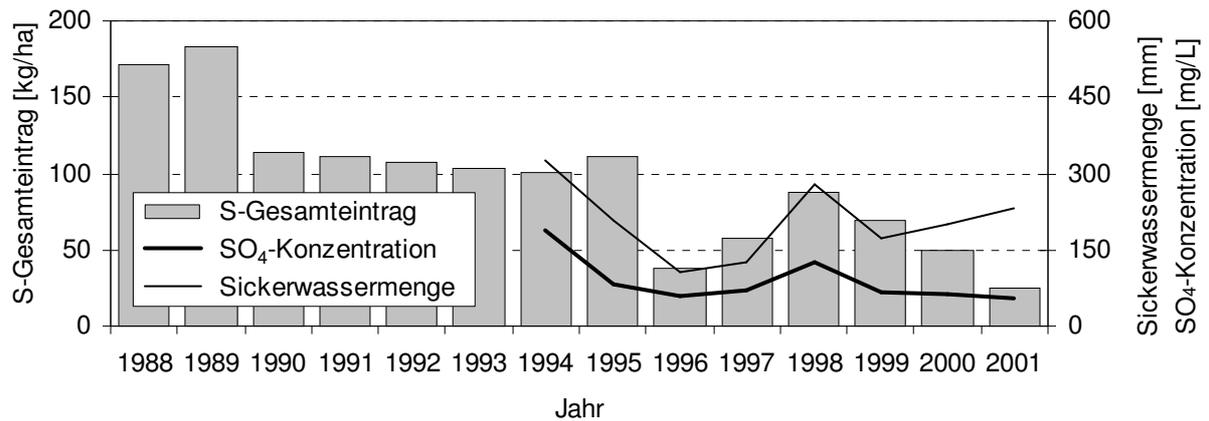


Abb. 23: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe A5

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Verweilzeit des eingetragenen Schwefels in den Lysimetern der Gruppe A5 im Wesentlichen der Verweilzeit des Perkolates entsprach. Bedingt durch den relativ geringen Tongehalt des Bodens dieser Lysimetergruppe in Höhe von 4% (tiefengewichtetes Mittel) waren die zu vermutenden Sorptionsprozesse nur gering ausgeprägt. Eine nennenswerte quantitative Beeinflussung der Verlagerungsgeschwindigkeit des Sulfates war daher nicht zu erwarten. Somit kann hier keine konkrete Aussage zur Retardation von Sulfat getroffen werden.

Lysimetergruppen B4 und C1

Die mittlere Verweilzeit des Perkolates der Lysimetergruppen B4 und C1 ist mit 3,2 Jahren und 3,3 Jahren ca. 1,3 Jahre länger als in der Lysimetergruppe A5. Entsprechend müsste sich die Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppen B4 und C1 im Wesentlichen wie in der Lysimetergruppe A5, jedoch um ca. 1,3 Jahre verzögert, entwickeln.

Bei der Lysimetergruppe B4 führte der hohe Schwefelgesamteintrag des Jahres 1998 noch im selben Jahr zu steigenden Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser (Abb. 24).

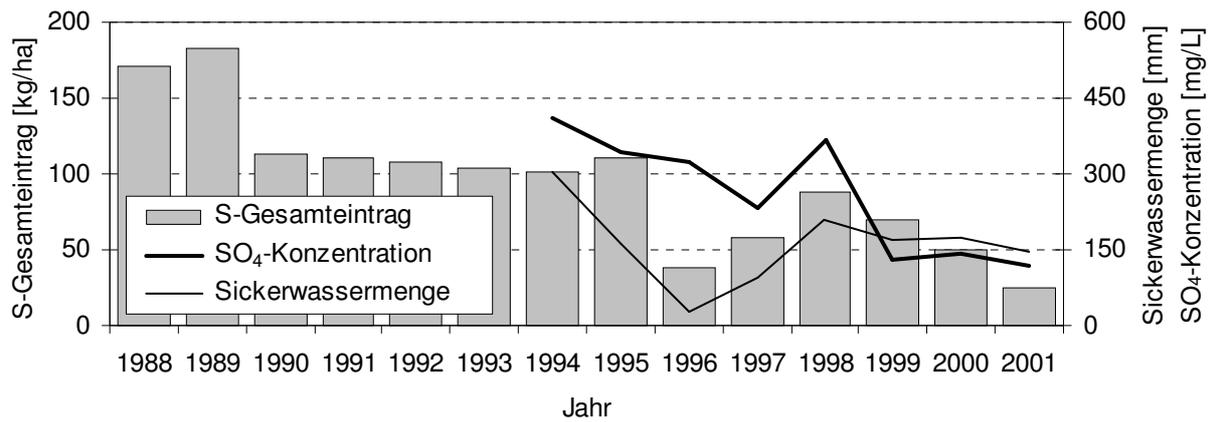


Abb. 24: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe B4

Durch die hohe Sickerwassermenge von 207 mm wurde der Schwefel vermutlich durch andere Fließwege, z.B. Poren mit größerem Durchmesser, und damit schneller durch den Bodenkörper transportiert. Eine Verlagerung an der Grenzfläche zwischen Bodenkörper und Lysimeterinnenwand muss in Erwägung gezogen werden.

Bei den Lysimetergruppen B4 und C1 wurden im Jahr 1999, 3 Jahre nach dem Minimum des Schwefelgesamteintrags, die geringsten Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser gemessen (Abb. 24, Abb. 25).

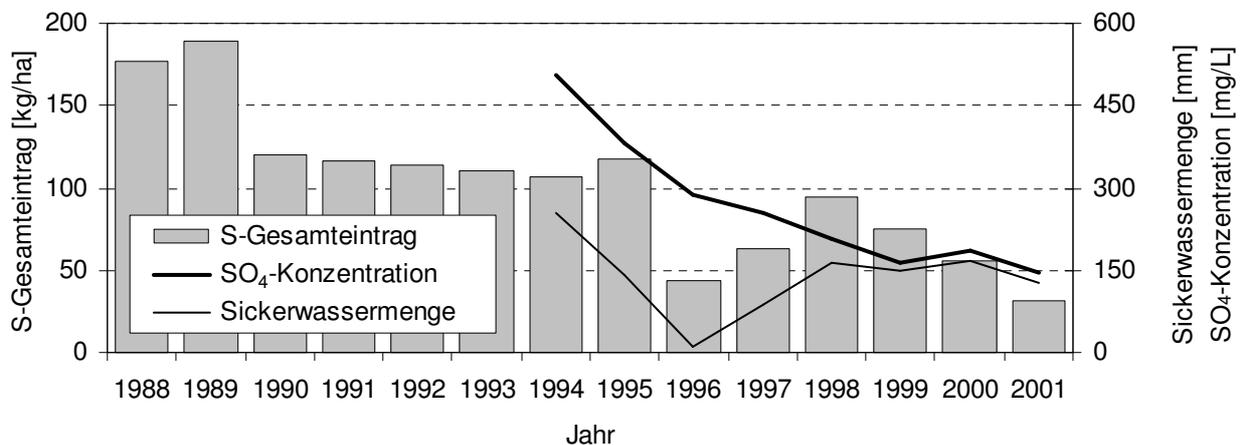


Abb. 25: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe C1

Entgegen den Erwartungen kam es im weiteren Verlauf jedoch zu keinem deutlichen Wiederanstiegen der Sulfatkonzentrationen. Der hohe Schwefelgesamteintrag des Jahres 1998 führte im Jahr 2000 nur zu leicht erhöhten Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser. Insgesamt verblieben die Sulfatkonzentrationen seit 1999 auf weitgehend konstantem Niveau. Hierfür können zwei Ursachen verantwortlich gemacht werden:

- Auf Grund der Niederschlagsverteilung der Jahre 1996 - 1999 betrug die jährliche Sickerwassermenge der Lysimetergruppen B4 und C1 in diesem Zeitraum nur ca. 65% im Vergleich zum langjährigen Mittel (1994 - 2001). Entsprechend vergrößerte sich auch die mittlere Verweilzeit des Perkolates im Lysimeter. Veränderungen im Niveau des Schwefelgesamteintrages wirken sich später als errechnet auf die Sulfatkonzentration im Sickerwasser aus.
- Bei beiden Lysimetergruppen liegen die Tongehalte in den obersten 12 dm mit 8% (LG B4) und 16% (LG C1) deutlich über denen der Lysimetergruppe A5. Ergebnisse der Traceruntersuchungen (vgl. Kapitel 3.3) haben gezeigt, dass bei Tongehalten dieser Größenordnung eine Sulfatretardation zu einer quantitativen Verminderung der Verlagerungsgeschwindigkeit führen kann. Demnach ist in den folgenden Jahren ein Wiederansteigen der Sulfatkonzentrationen auf das Schwefelgesamteintragsniveau von 1998 und ein anschließendes Wiederabsinken auf das Schwefelgesamteintragsniveau von 2001 zu erwarten.

Insgesamt liefert die Entwicklung der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppen B4 und C1 Hinweise darauf, dass Sulfat mit einer geringeren Verlagerungsgeschwindigkeit als das Sickerwasser durch den Boden transportiert wird. Eine eindeutige Aussage ist jedoch auf Grund des ungleichmäßigen und relativ geringen Sickerwasseranfalls nicht möglich.

Lysimetergruppen B8, C7 und C11

Die mittlere Verweilzeit des Perkolates der Lysimeter der Gruppen B8, C11 und C7 beträgt zwischen 3,9 und 5,2 Jahren. Entsprechend müsste das Minimum in der Entwicklung des Schwefelgesamteintrages (1996) ca. 4 bis 5 Jahre später (ab 2000) zu den geringsten Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser führen. Anschließend sind entsprechend dem Wiederansteigen des Schwefelgesamteintrags bis 1998 steigende Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser zu erwarten. Hingegen war bei den drei Lysimetergruppen bis zum Ende des Untersuchungszeitraumes 2001 ein Absinken der Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser zu beobachten (Abb. 26, Abb. 27, Abb. 28).

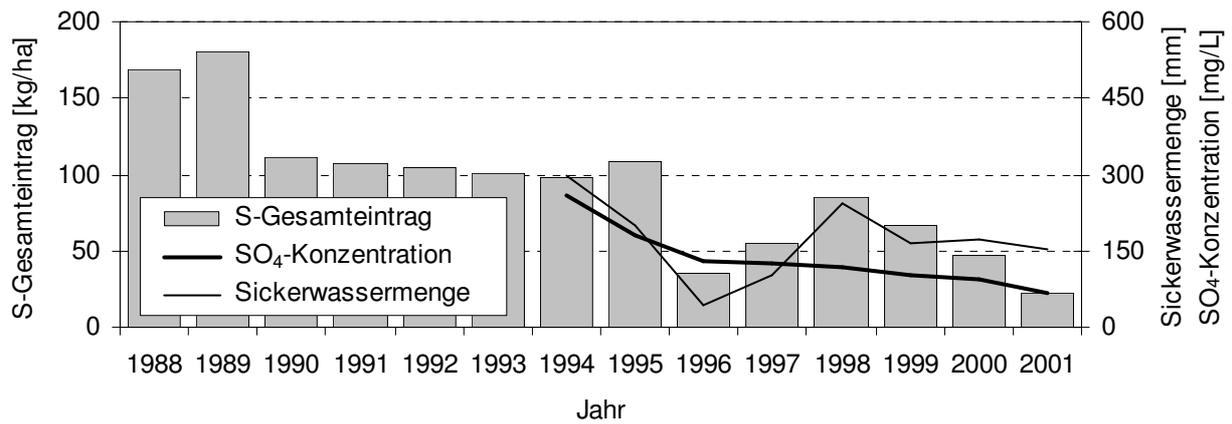


Abb. 26: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe B8

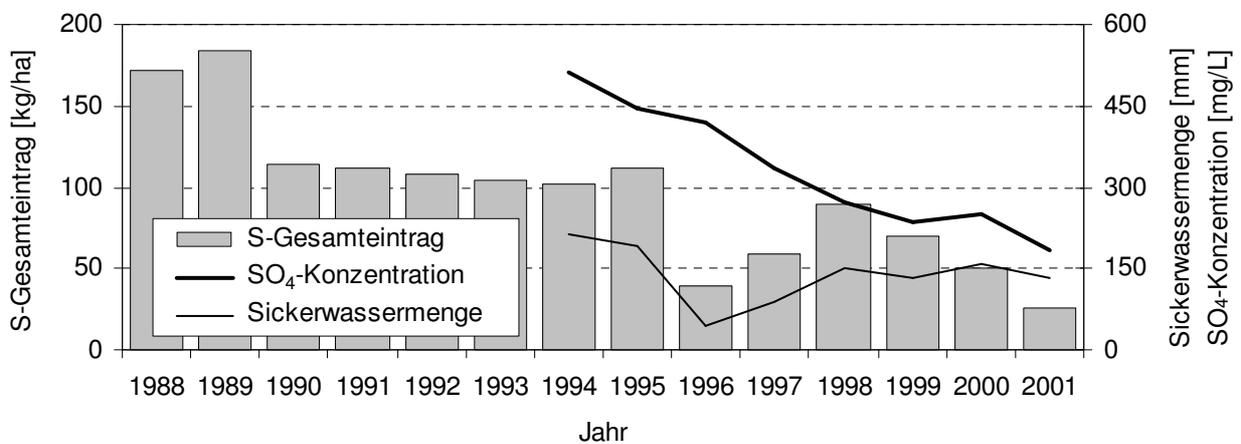


Abb. 27: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe C7

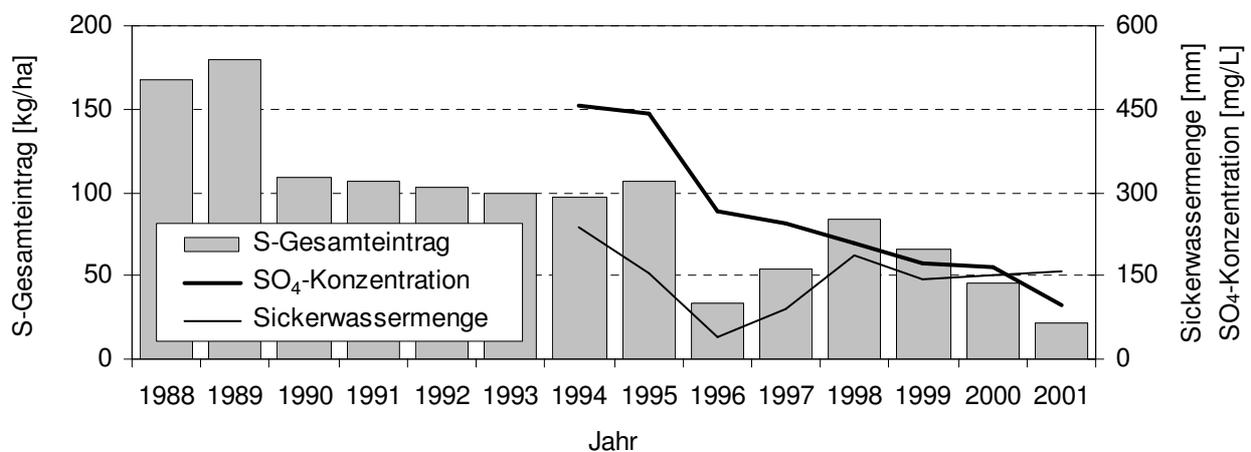


Abb. 28: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe C11

Bei der Lysimetergruppe B8 werden ca. 671 mm (VZ · SW) Sickerwasser benötigt, um den gesamten Bodenwasservorrat im Lysimeter einmal auszutauschen. Demnach hätte sich ab März 2000 ein weitgehend konstantes Sulfatkonzentrationsniveau einstellen müssen. Wahrscheinlich findet hier durch die hohen Tongehalte im Oberboden (ca. 10% bis in 12 dm Tiefe) eine merkliche Sulfat-Retardation während der Bodenpassage statt, so dass das Sulfat mit einer geringeren Verlagerungsgeschwindigkeit als das Sickerwasser durch den Bodenkörper transportiert wird und sich damit das veränderte Schwefeleintragsniveau (1996) später als erwartet auf den Sulfat-Schwefelaustrag auswirkt.

Im Jahr 2000 kam es durch die hohen Schwefeleinträge des Jahres 1998 bei der Lysimetergruppe C7 zu einem leichten Wiederanstieg und bei der Lysimetergruppe C11 zu einem Stagnieren des Rückganges der Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser.

Bei der Lysimetergruppe C7 wurde im Zeitraum 1996 bis 2001 die benötigte Sickerwassermenge zum Austausch des Bodenwasservorrates nicht (722 mm) erreicht. Hier kann keine Aussage zur Verlagerungsgeschwindigkeit des Sulfates getroffen werden.

Bei der Lysimetergruppen C11 wurde im Zeitraum 1996 bis 2001 die benötigte Sickerwassermenge zum Austausch des Bodenwasservorrates erst im März 2001 (696 mm) erreicht. Bis zum Dezember des Jahres 2001 fand eine weitere Verminderung der Sulfatkonzentration im Sickerwasser auf 45 mg/L statt. Entsprechend kann hier davon ausgegangen werden, dass das Sulfat mit einer geringeren Verlagerungsgeschwindigkeit als das Sickerwasser transportiert wird.

Lysimetergruppen D9 und D10

Das Perkolat der Lysimetergruppen D9 und D10 weist im Vergleich aller betrachteter Lysimeter mit 11,1 Jahren bzw. 12,0 Jahren die längsten mittleren Verweilzeiten auf. Entsprechend müssten die hohen Schwefeleinträge aus dem Zeitraum von vor 1996 auch am längsten nachwirken. Entgegen den Erwartungen folgte die Höhe der Sulfatkonzentration mit einem Verzug von ca. einem Jahr im Wesentlichen der Entwicklung des Schwefelgesamteintrages. (Abb. 29, Abb. 30).

Die Lysimeter der Gruppen D9 und D10 besitzen durch die große pflanzenverfügbare Wassermenge im Vergleich zu den anderen betrachteten Lysimetergruppen kein ausgeglichenes Sickerwasserregime. Daher findet in Jahren mit wenig Niederschlag (1996) keine Sickerwasserbildung und somit kein Sulfat-Schwefelaustrag statt. So führen extreme Trockenjahre zu einer Aufkonzentration von Schwefel im Boden und damit zu einer

Vergrößerung des Schwefelvorrates in der ungesättigten Bodenzone. In Jahren mit erhöhtem Niederschlagsaufkommen wird durch vermehrten Sickerwasserabfluss dieser so aufkonzentrierte Schwefel zusätzlich zum aktuellen Schwefeleintrag aus dem Boden ausgewaschen. Dadurch kommt es zu erhöhten Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser (RICHTER et al., 2002). Entsprechend spiegelt der Verlauf der Sulfatkonzentration im Sickerwasser dieser Lysimetergruppen nicht die zeitliche Entwicklung des Schwefelgesamteintrages wieder, sondern ist sehr stark von der Sickerwassermenge der einzelnen Jahre überprägt.

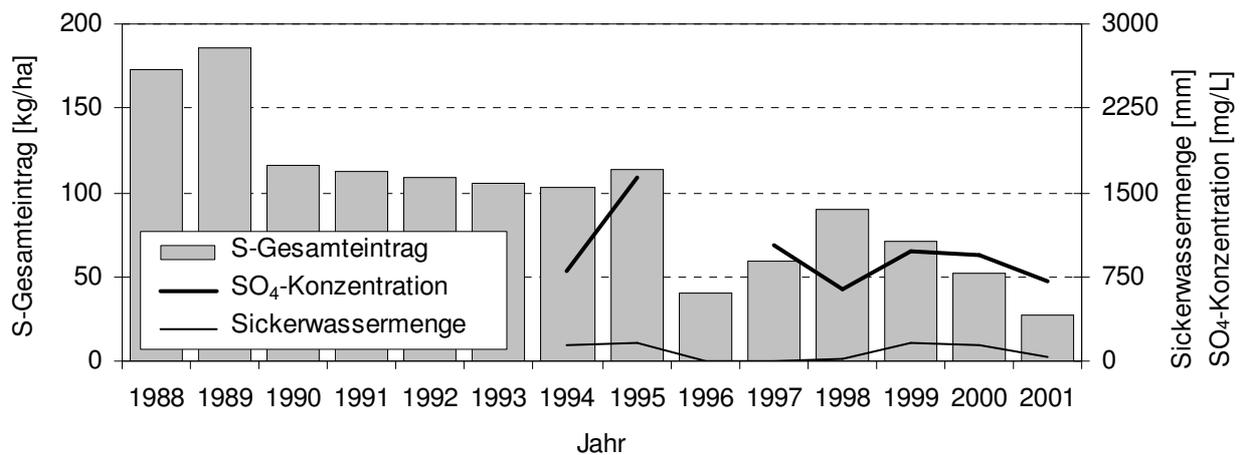


Abb. 29: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe D9

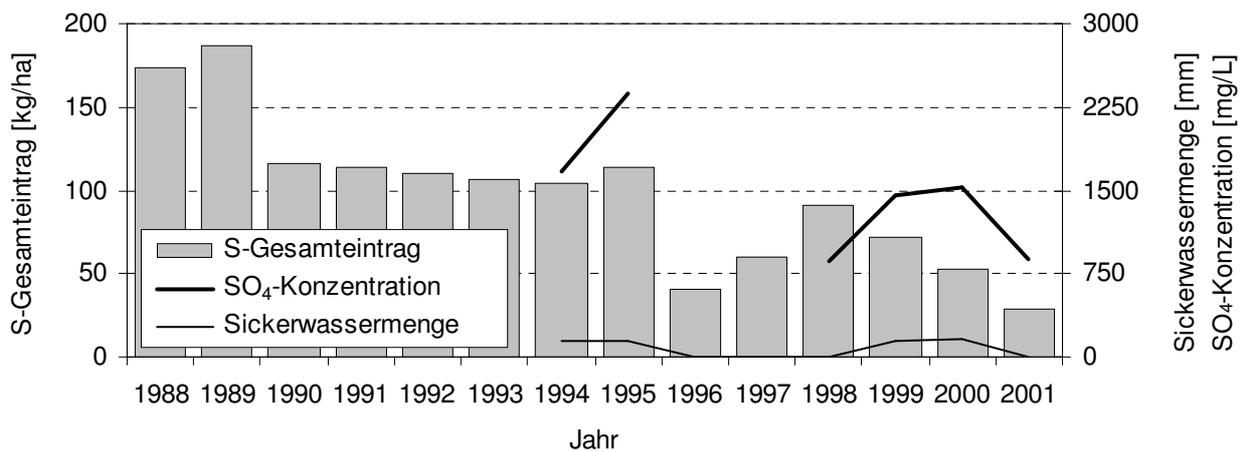


Abb. 30: Entwicklung des Schwefelgesamteintrages, der Sickerwassermenge sowie der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der Lysimetergruppe D10

3.2.4 Zusammenfassung

Es kann davon ausgegangen werden, dass die seit 1990 verminderten Schwefeleinträge bis zum Sulfat-Messbeginn 1994 bei den Lysimetergruppen mit entsprechend kurzer mittlerer Verweilzeit des Sickerwassers (A5, B4, B8, C1, C7, C11) bereits zu verminderten Sulfat-Schwefelausträgen geführt haben. Da der jährliche Schwefelgesamteintrag während dieses Zeitraumes mehr als 100 kg/ha betrug, bestand wahrscheinlich eine erhebliche Gefährdung des Sickerwassers durch erhöhte Sulfatkonzentrationen. Im Jahr 1994 wies von den 8 betrachteten Lysimetergruppen nur das Sickerwasser der Gruppe A5 mit durchschnittlich 160 mg/L eine mittlere jährliche Sulfatkonzentration auf, die geringer war als der Indikatorwert (Abb. 31).

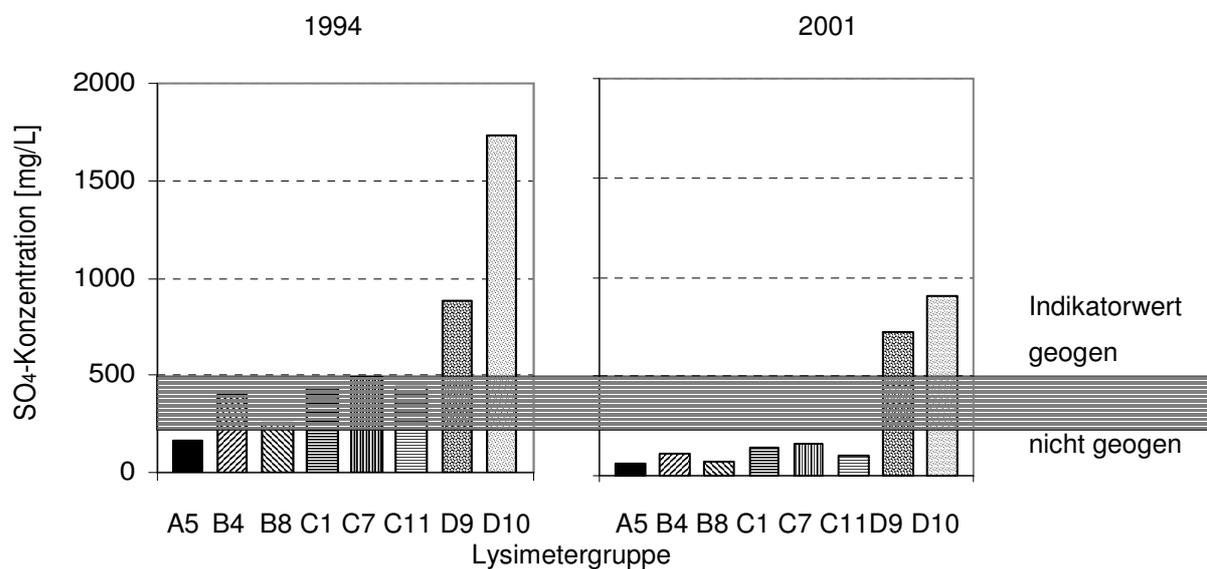


Abb. 31: Mittlere jährliche Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter (1994 und 2001)

Die mittleren Sulfatkonzentrationen des Sickerwassers der Lysimetergruppen B4, B8, C1, C7 und C11 lagen über dem Indikatorwert, waren aber mit Konzentrationen von maximal 485 mg/L (C7) unterhalb des Indikatorwertes für geogene Schwefelquellen. Die Sulfatkonzentrationen des Sickerwassers der Gruppen D9 und D10 überstiegen den gültigen Indikatorwert (geogene Schwefelquellen) in diesem Jahr um das 1,8- bzw. 3,5-fache.

Entsprechend dem schrittweisen Rückgang der Schwefeleinträge verminderte sich bis zum Jahr 2001 bei allen 8 Lysimetergruppen die Sulfatkonzentration im Sickerwasser. Zu diesem Zeitpunkt wies nur noch das Sickerwasser der Lysimetergruppen D9 und D10 Sulfatkonzentrationen auf (D9: 726 mg/L, D10: 903 mg/L), die über dem Indikatorwert lagen. Demnach geht unter den aktuellen Standort- und Bewirtschaftungsbedingungen von den

Böden der Versickerungstypen A, B und C im langjährigen Mittel keine Gefährdung des Grundwassers durch erhöhte Sulfatkonzentrationen mehr aus.

Bei 4 der 8 Lysimetergruppen (B4, B8, C1 und C11) wurden Hinweise gefunden, dass beim Transport des Sulfates durch den Bodenkörper eine Retardation stattfindet. Daraus folgt eine Verminderung der Verlagerungsgeschwindigkeit des Sulfates im Vergleich zur Sickerwasserfront. Entsprechend wirken sich Veränderungen im Schwefelgesamteintrag stark zeitverzögert auf den Sulfat-Schwefelaustrag aus.

Die Auswertung der Lysimetergruppen (A5, C7, D9 und D10) ergab keine eindeutigen Hinweise für oder gegen eine Sulfatretardation. Auf Grund der hohen nutzbaren Feldkapazität (nFK) in der Wurzelzone der Lysimetergruppen D9 und D10 von ca. 25% kam es hier zu einer unregelmäßigen Sickerwasserbildung und damit zu einer sehr starken Überprägung des Sulfat-Schwefelaustrages von der jährlichen Sickerwassermenge. Eine zielgerichtete Beurteilung der Auswirkungen eines veränderten Schwefeleintragsniveaus auf den Sulfat-Schwefelaustrag war daher nicht möglich.

3.3 Ermittlung der Sulfatretardation im Boden – Tracerversuche

3.3.1 Versuchsbedingungen

Zur Untersuchung der komplexen Zusammenhänge des Wasser- und Stofftransportes werden häufig Tracerversuche durchgeführt (KNAPPE et al., 1999; SEEGER et al., 1999; RUSSOW et al., 1995). Tonminerale, Al- und Fe-Hydroxide können Sulfat sorbieren (SCHACHTSCHABEL et al., 1992). Daraus folgt eine verminderte Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat im Vergleich zur Sickerwasserfront. Die im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Lysimeterversuche der Station Brandis deuten ebenfalls auf diesen Zusammenhang hin (vgl. Kapitel 3.2). Ziel der durchgeführten Tracerversuche war es, für die ungesättigte Bodenzone die Verlagerungsgeschwindigkeit von im Porenwasser gelösten Sulfationen in Abhängigkeit ihrer Wechselwirkung mit den Bodenpartikeln und dem Perkolat zu bestimmen.

Da aus der Literatur keine Tracerversuche zur Sulfatverlagerung bekannt sind, musste ein passendes Versuchsdesign entwickelt werden. Die Experimente wurden mit einem geeigneten konservativen Tracer, der die Wasserbewegung nachzeichnet, sowie mit einem Sulfattracer durchgeführt. Als Grundlage dienten hierfür die von EULENSTEIN & DRECHSLER (1992) gewonnenen Erkenntnisse zur Verlagerung von Chlorid und Nitrat im Freiland, sowie die Tracerversuche von RUSSOW & KNAPPE (1999) zur Bromidverlagerung.

Anlage der Freilandversuche

In den Untersuchungsgebieten Mockritz bei Torgau, Bramstedt bei Bremen, Karlsruhe und Schaugraben bei Seehausen (Altmark) wurden insgesamt 16, sowie auf der Lysimeteranlage Falkenberg 2 Tracerversuche angelegt. Die Gebiete Mockritz und Schaugraben werden ausschließlich und Bramstedt vorwiegend landwirtschaftlich genutzt. Hingegen erfolgt in Karlsruhe eine rein forstwirtschaftliche Nutzung. Während in den Gebieten Schaugraben, Bramstedt und Karlsruhe sandiges Substrat vorherrscht, ist in Mockritz vorwiegend Auelehm anzutreffen. Aus dem breiten Spektrum verschiedener Landnutzungen und Standortbedingungen resultieren differenzierte physikalische und chemische Standorteigenschaften der Böden und damit Unterschiede im Wasser- und Stofftransport. Eine ausführliche Beschreibung der hydrologischen und bodenkundlich-geologischen Kennwerte der Untersuchungsgebiete sowie der Bewirtschaftung der Tracerflächen ist im Anhang A1 gegeben.

Pro Tracerfläche wurden folgende Tracermengen eingesetzt:

- Kaliumbromid: 20 g KBr/m², entspricht 13 g Br/m²
- Gips: 250 g CaSO₄ · 2H₂O/m², entspricht 145 g SO₄/m².

Die Applikation der Tracer erfolgte in Anlehnung an die von EULENSTEIN & DRECHSLER (1992) entwickelte Methode auf den Oberboden in trockener Form. Die Freilandparzellen hatten die Abmessungen 2 x 2 m. Zum Zeitpunkt der Applikation war der Wassergehalt des Bodens ungefähr bei Feldkapazität. Die Tracerflächen wurden zu Beginn der Grundwasserneubildungsperioden 1999/00 (GNP 1) und 2000/2001 (GNP 2) angelegt. Jeweils nach dem Ende der alten und zu Beginn der neuen Grundwasserneubildungsperiode wurden die Böden unter den Tracerflächen mit einem Handbohrer in 10 cm-Stufen beprobt, die Tracerkonzentration bestimmt und die Wassergehalte gravimetrisch ermittelt.

Zur korrekten Interpretation der Verlagerungstiefe des Sulfattracters ist die Kenntnis der Sulfathintergrundkonzentration notwendig. Hierzu wurde jeweils zeitgleich zur Beprobung der Tracerflächen eine zweite Beprobung des Bodens in unmittelbarer Nähe der Flächen (ca. 2 m Abstand) durchgeführt, Mischproben (aus 3 dm bzw. 5 dm Tiefenstufen) zusammengestellt und anschließend die Sulfatkonzentrationen analysiert. Zusätzlich wurde der Boden unter den Flächen horizontweise zu Mischproben zusammengefasst und eine Körnungsanalyse nach DIN ISO 11277 (1994) durchgeführt.

Für die Nomenklatur der Freilandtracerflächen wird der Anfangsbuchstabe des Untersuchungsgebietes (**M**ockritz, **B**ramstedt, **K**arlsruhe, **S**chaugraben) gefolgt von einer Nummer für die Tracerfläche (**1 - 6**) verwendet.

Anlage der Lysimeterversuche

Simultan zu den Untersuchungen im Freiland wurden Tracerversuche auf zwei Lysimetern der UFZ-Forschungsstelle Falkenberg durchgeführt. Die beiden Lysimeter werden im Rahmen dieser Arbeit mit **L1** und **L2** bezeichnet. Es handelt sich um nicht wägbare Gravitationslysimeter runder Bauart mit einer Oberfläche von 1 m² und einer Tiefe von 1,0 m, an die sich eine 25 cm mächtige Dränageschicht anschließt. Im Herbst 1987 wurden die beiden Lysimeter mit einem Boden (sL) aus der Gemarkung Bretsch (Drüsedau bei Stendal, Sachsen-Anhalt) schichtweise befüllt und seit 1988/89 als Dauergrünland im Routinebetrieb der Lysimeterstation bewirtschaftet. Bis 1994/95 erfolgte eine intensive mineralische Düngung und Zusatzbewässerung. Ab 1995/96 wurde sowohl die Düngung als auch die zusätzliche Bewässerung eingestellt. Die Lysimeter wurden dann bis 1999/00 extensiv bewirtschaftet.

Am 25.02.2000 wurden die beiden Lysimeter abgeplaggt, um eine Aufnahme des Tracers über Pflanzen auszuschließen. Zur Verminderung der Evaporation wurden die obersten 10 cm mit Grobsand beaufschlagt. Am 06.04.2000 erfolgte die Applikation der Tracer analog zu den Versuchsflächen im Freiland in trockener Form. Es wurden folgende Tracermengen aufgebracht:

- Kaliumbromid: 15 g KBr/m², entspricht 10 g Br/m²
- Magnesiumsulfat: 258 g MgSO₄ · 7H₂O/m², entspricht 100 g SO₄/m².

Im Gegensatz zu den Tracerflächen im Freiland wurde im Lysimeterversuch MgSO₄ · 7H₂O als Tracer verwendet. Dadurch sind Aussagen zum Verlagerungsverhalten dieses Tracers im Vergleich zu dem im Freiland applizierten Gipstracer möglich.

Um bei der Erfassung der Tracerfrachten eine hohe Auflösung zu gewährleisten, erfolgte ab April 2000 wöchentlich die Messung der Sickerwassermengen und die Analyse der Tracerkonzentrationen.

3.3.2 Ergebnisse ausgewählter Tracerversuche

Interpretation der Tracerversuche im Freiland

Die Interpretation der Tracer-Verlagerungskurven im Freiland erfolgt zunächst an einem ausgewählten Beispiel (Tracerfläche M2). Die Verlagerungskurven der weiteren Tracerflächen sowie die aus der Körnungsanalyse abgeleiteten Bodenarten sind im Anhang A5 dargestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden nach der Auswertung der Tracerversuche auf den Lysimetern zusammengefasst (vgl. Kapitel 3.3.3).

Die **Tracerfläche M2** im Untersuchungsgebiet Mockritz befindet sich im Ablagerungsbereich der Torgauer Elbaue und ist durch holozäne Auesedimente, Grundwassernähe sowie durch Hochwassereinfluss in einzelnen Jahren gekennzeichnet. Der Boden der Tracerflächen wurde schichtweise beprobt (vgl. Kapitel 2.1) und eine Bodenartenansprache im Gelände über das Tiefenprofil nach AG BODEN (1994) durchgeführt. Auf Grund der kartierten Bodenarten wurde von charakteristischen Tiefenstufen eine Körnungsanalyse nach DIN ISO 11277 (1994) erstellt (vgl. Kapitel 2.1). Die Auswertung der Ansprache im Gelände sowie der Körnungsanalyse ergab den folgenden Verlauf der Bodenarten im Tiefenprofil: Im Oberboden liegt ein schwach sandiger Lehm (Ls2) vor, der bis in 8 dm Tiefe in einen mittelschluffigen Ton (Tu3) übergeht (Abb. 32).

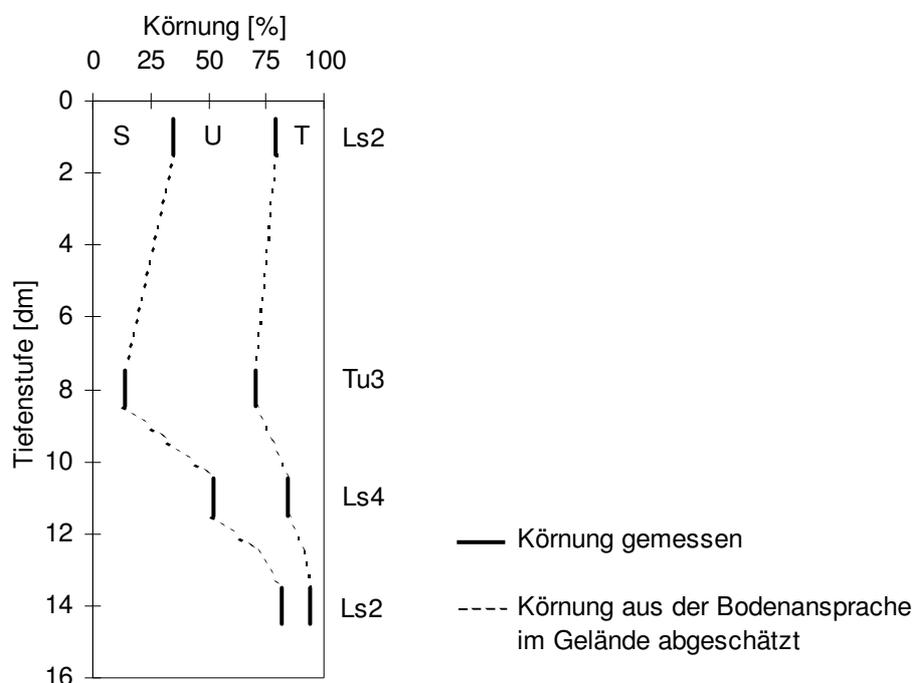


Abb. 32: Tiefenverteilung der Körnung der Fläche M2

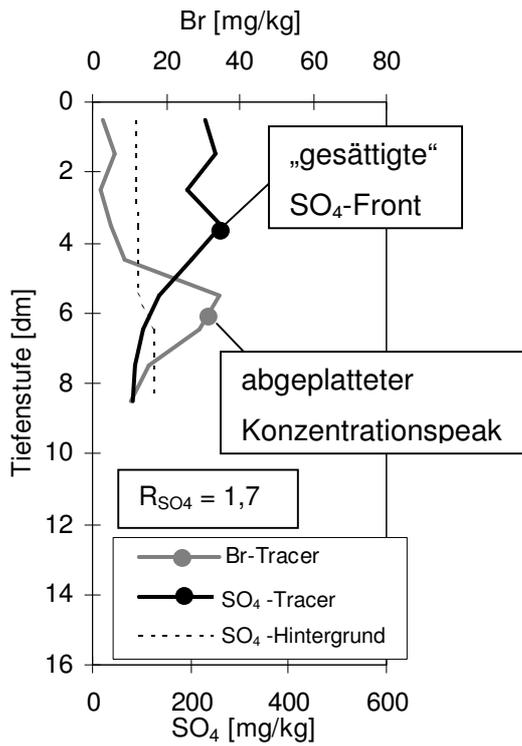
Dieser weist einen abschlämmbaren Kornanteil von 86% am Feinboden mit Tongehalten bis zu 30% auf. Im weiteren Tiefenverlauf wechselt die Bodenart von einem stark sandigen Lehm (Ls4), der bis in 15 dm Tiefe in einen schwach sandigen Lehm (Ls2) übergeht und einen Grobbodenanteil von bis zu 30% (G 3) aufweist.

Die Applikation der Tracer wurde 12/1999 vorgenommen. Die Beprobung des Bodens erfolgte 03/2000, 11/2000, 04/2001 und 11/2001.

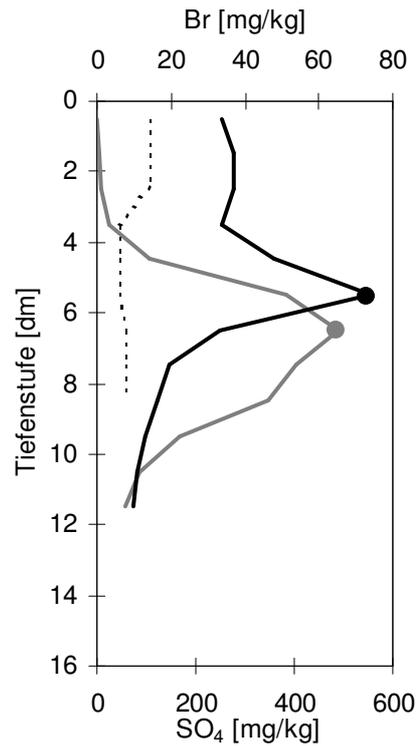
Grundwasserneubildungsperiode GNP 1 (12/1999 - 03/2000)

Während dieses Zeitraumes wurde Senf als Zwischenfrucht angebaut. Der Niederschlag am Erdboden betrug 219 mm (181% im Vergleich zum langjährigen Mittel). Das hohe Niederschlagsdargebot wirkte sich beschleunigend auf das Lösen der trocken applizierten Tracer aus. Des Weiteren muss davon ausgegangen werden, dass sich die Tracer mit höherer Geschwindigkeit im Vergleich zum langjährigen Mittel verlagerten. So war zum Beprobungstermin 03/2000 die Tiefenverteilung des Bromides in Form eines gut ausgeprägten Konzentrationspeaks mit einem abgeflachten Konzentrationsmaxima zwischen 5,5 dm und 6,5 dm erkennbar (Abb. 33a). Es wird davon ausgegangen, dass das tatsächliche Bromidkonzentrationsmaximum zwischen diesen beiden Tiefenstufen bei 6 dm lag. Nach den Ausführungen in Kapitel 2.3.5 kann mit der so erfassten Bromid-Verlagerungstrecke und einem gemessenen Wassergehalt über das Bodenprofil von 32 Vol.-% mit einer Grundwasserneubildung während dieses Zeitraumes von etwa 192 mm gerechnet werden. Sie war damit 13% geringer als der gefallene Niederschlag.

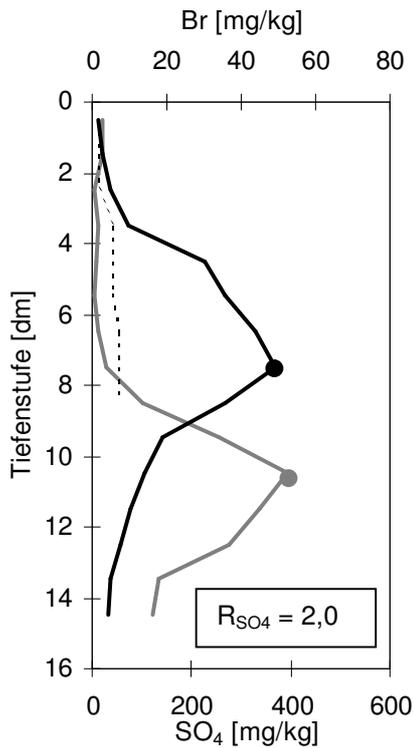
Der Sulfattracer wurde entsprechend der maximalen Gipslöslichkeit nachgelöst, so dass bis in 3,5 dm Tiefe eine „gesättigte“ Sulfatfront zu beobachten war. Das Ende dieser Front wurde als Verlagerungstiefe interpretiert. Somit verlagerte sich der Sulfattracer deutlich langsamer als die Sickerwasserfront ($R_{SO_4} = 1,7$), die der Verlagerungstrecke des Bromides entspricht (vgl. Gleichung (2.13)). Als Ursache für die Sulfatretardation muss eine Sorption (spezifisch oder unspezifisch) an bestimmten Inhaltsstoffen der Tonfraktion in Betracht gezogen werden, die bis in diese Tiefe einen Anteil von 21 Masse-% am Feinboden hatten. Auch eine Sorption an organischer Substanz ist möglich.



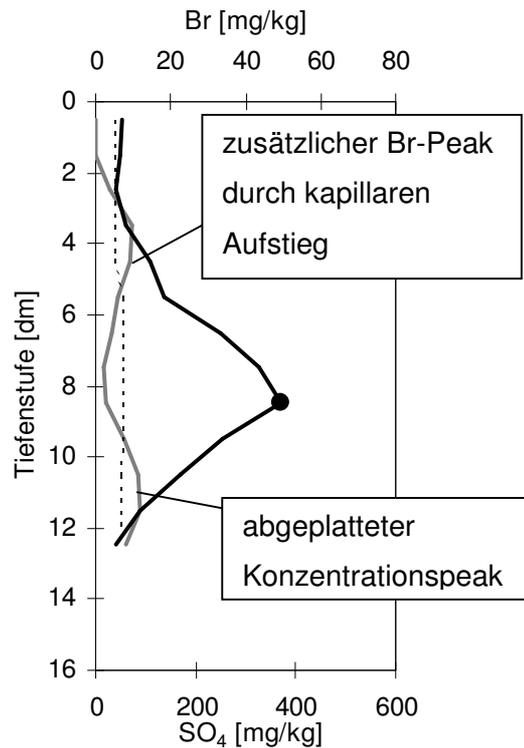
a) Probenahme 03/2000 (GNP 1)



b) Probenahme: 11/2000 (VP 1)



c) Probenahme 04/2001 (GNP 2)



d) Probenahme: 11/2001 (VP 2)

Abb. 33: Tiefenverteilung der Bromid- und Sulfatkonzentration im Boden der Fläche M2. Tracerapplikation: 12/1999, Probenahmen: a) 03/2000 (GNP 1), b) 11/2000 (VP 1), c) 04/2001 (GNP 2), d) 11/2001 (VP 2). Die angegebenen Retardationsfaktoren R_{SO_4} wurden nach Gleichung (2.13) berechnet

Vegetationsperiode VP 1 (03/2000 - 11/2000)

Während der Vegetationsperiode 2000 fielen 321 mm Niederschlag am Erdboden. Im Vergleich zum langjährigen Mittel waren das nur 76%. Somit muss während dieses Zeitraumes mit einem langsameren Auffüllen des Bodenwasservorrates und daher mit verminderten Bodenwassergehalten gerechnet werden. Der Bromidpeak verblieb bis 11/2000 im Wesentlichen in seiner Tiefenlage und verlagerte sich nur um 0,5 dm bis in 6,5 dm Tiefe (Abb. 33b). Es kann davon ausgegangen werden, dass während dieses Zeitraumes hier die hydraulische Wasserscheide lag. Wahrscheinlich durch das allmähliche Aufsättigen des Oberbodens gegen Ende der Vegetationsperiode verlagerte sich der Sulfatpeak um 2 dm und wies nun ein deutlich ausgeprägtes Konzentrationsmaximum in 5,5 dm Tiefe auf. Im Bereich der ungesättigten Bodenzone fand somit durch das Aufsättigen des Oberbodens gegen Ende der Vegetationsperiode ein Zusammenschieben der beiden zuvor aufgetrennten Peaks statt. Die Ermittlung des Retardationsfaktors (R_{SO_4}) aus den Verlagerungstiefen der Tracer während der Vegetationsperiode ist nicht möglich (vgl. Kapitel 2.3.3).

Grundwasserneubildungsperiode GNP 2 (11/2000 - 04/2001)

Der am Erdboden gemessene Niederschlag betrug während dieses Zeitraumes 238 mm. Im Vergleich zum langjährigen Mittel waren das 111%, so dass hier wieder mit einer etwas stärkeren Tracerverlagerung zu rechnen war.

Da unter diesem Standort während der GNP 1 bei einem Tongehalt von 21 Masse-% eine Sulfatretardation von $R_{SO_4} = 1,7$ ermittelt wurde, wäre entsprechend des mit der Tiefe gestiegenen Tongehaltes (28 Masse-%) nun eine Sulfatretardation von $R_{SO_4} = 1,9$ zu erwarten (vgl. Abb. 37). Mit der Abwärtsbewegung des Sickerwassers verlagerte sich der Bromidpeak um weitere 4 dm bis in 10,5 dm Tiefe und der Sulfat-Schwefelpeak um 2 dm bis in 7,5 dm Tiefe (Abb. 33c). Entsprechend wurde eine Sulfatretardation von $R_{SO_4} = 2,0$ festgestellt (vgl. Gleichung (2.13)), die mit dem erwarteten Wert gut übereinstimmt. Bei der Beurteilung des so ermittelten Retardationsfaktors ist zu berücksichtigen, dass sich der Bromid- und Sulfatpeak zu Beginn dieser Grundwasserneubildungsperiode in unterschiedlichen Tiefen befanden, und somit während der Abwärtsbewegung von verschiedenen Sickerwassermengen verlagert wurden (vgl. Kapitel 2.3.3).

Vegetationsperiode VP 2 (04/2001 - 11/2001)

Der Niederschlag am Erdboden betrug während dieses Zeitraumes 422 mm. Im Vergleich zum langjährigen Mittel waren das 113%, so dass hier eine etwas stärkere Aufsättigung des Oberbodens gegen Ende der Vegetationsperiode zu erwarten war. Der Bromidpeak befand

sich offensichtlich am Ende der effektiven Durchwurzelungszone, die für die vorherrschenden Bodenarten Ls2 und Tu3 bei mittlerer Lagerungsdichte nach AG BODEN (1994) mit 10 dm bzw. 11 dm angegeben werden. Er verblieb in Folge fehlender Grundwasserneubildung in 10,5 dm Tiefe (Abb. 33d). Wahrscheinlich bedingt durch aufsteigendes Grundwasser kam es zur Ausbildung eines zweiten Konzentrationspeaks in ca. 3,5 dm Tiefe.

Der Sulfatpeak verlagerte sich weiter um 1 dm bis in 8,5 dm Tiefe. Somit fand auch während der zweiten Vegetationsperiode nach Tracerapplikation ein Zusammenschieben der beiden Peaks statt. Im Gegensatz zu Bromid konnte beim Sulfat kein zusätzlicher Peak durch aufsteigendes Porenwasser beobachtet werden.

Interpretation der Tracerversuche auf den Lysimetern

Mit Hilfe von Lysimeteruntersuchungen ist die direkte Messung der Sickerwasserbildung und des Stoffaustrages möglich. Über den Untersuchungszeitraum von April 2000 bis August 2002 wurde am Erdboden eine Niederschlagsmenge von 1582 mm gemessen (Abb. 34).

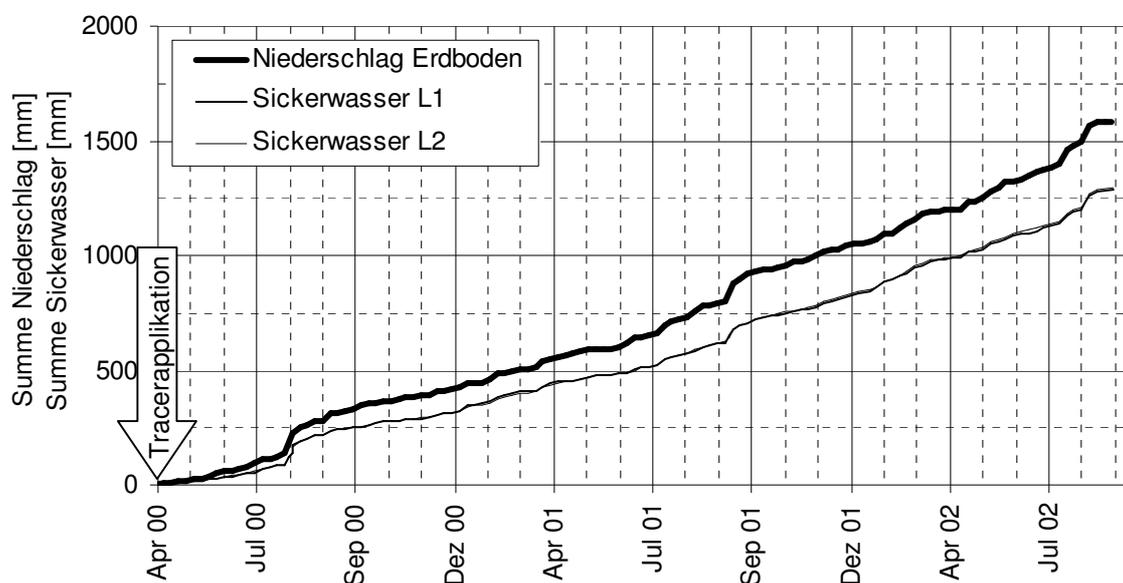


Abb. 34: Kumulative Entwicklung des Niederschlages am Erdboden sowie der Sickerwassermengen der Lysimeter L1 und L2 über den Untersuchungszeitraum April 2000 bis August 2002

Da die Lysimeter ohne Bewuchs waren, fand keine Transpiration statt. Es gingen ca. 20% der Niederschlagsmenge durch Evaporation verloren. Bis zum Ende des Untersuchungszeitraumes wurde unter dem Lysimetern L1 1259 mm und unter L2 1267 mm Sickerwasser gemessen. Die Abweichung der Sickerwassermengen der beiden Lysimeter betrug nur 0,6% und kann damit vernachlässigt werden.

Bei der Quantifizierung der Frachten muss die Hintergrundkonzentration der Tracer im Sickerwasser berücksichtigt werden. Da Bromid im natürlich gewachsenen Boden nicht vorkommt, entspricht die applizierte Bromidfracht der ermittelten Bromidfracht im Sickerwasser. Für das Sulfat wurden vor der Tracerapplikation mittlere Sulfathintergrundkonzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter von ca. 35 mg/L und nach dem Versuchsende von ca. 20 mg/L ermittelt. Dieser Konzentrationsrückgang wurde wahrscheinlich unter anderem durch die weitere Verminderung der atmosphärischen Sulfat-Schwefeldeposition hervorgerufen. Für die Quantifizierung des Tracer-Sulfates im Sickerwasser wurde innerhalb des Untersuchungszeitraumes eine lineare Abnahme der Sulfathintergrundkonzentration angenommen und diese von der im Sickerwasser gemessenen Sulfatkonzentration subtrahiert. Die so ermittelten Tracerfrachten wurden auf die applizierten Tracermengen bezogen und als kumulierte Tracerfracht über die kumulierte Sickerwassermenge dargestellt (Abb. 35, Abb. 36).

Die Wiederfindungsrate der applizierten Tracer war beim Lysimeter L1 mit Bromid = 99% und Sulfat = 100% deutlich besser als beim Lysimeter L2 mit Bromid = 105% und Sulfat = 106%. Ursachen für diese Unterschiede könnten in einer ungleichen Applikation der Tracer zwischen den beiden Lysimetern liegen. Analytische Ungenauigkeiten werden weitestgehend ausgeschlossen, da es sich offenbar um einen systematischen Fehler handelt und die Lysimeter immer parallel beprobt und analysiert wurden. Es wird aber eingeschätzt, dass die unterschiedlichen Wiederfindungsraten nur einen geringen Einfluss auf die hier vorgenommene Auswertung haben.

Aus der mittleren sickerwasserbezogenen Verweilzeit des Bromid- und Sulfatracers (50% Tracerdurchgang) kann die Sulfatretardation berechnet werden. Sie beträgt für das Lysimeter L1 $R_{SO_4} = 1,31$ und für das Lysimeter L2 $R_{SO_4} = 1,24$ (vgl. Gleichung (2.14)). Jedes Lysimeter wies einen durchschnittlichen tiefengewichteten Tongehalt von 8,5% auf. Eine Sorption an organischer Substanz ist unwahrscheinlich, da diese durch das Abschälen des Oberbodens weitgehend entfernt worden ist. Da die pH-Werte des Sickerwassers im Mittel 8,0 betragen und den pH-Wert von 7,4 nicht unterschritten, kann eine unspezifische Sorption an Tonmineralen ebenfalls ausgeschlossen werden (SCHACHTSCHABEL et al., 1992). Als

Ursache der Sulfatretardation muss demnach eine spezifische Sorption an der Tonfraktion in Betracht gezogen werden, da diese auch bei pH-Werten größer als 6,0 auftreten kann.

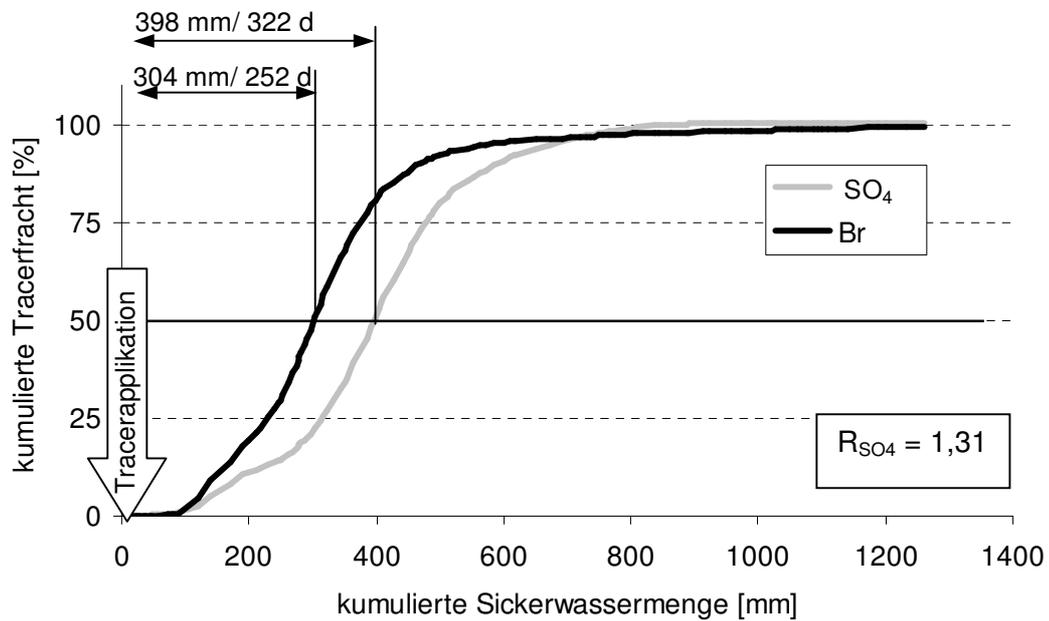


Abb. 35: Kumulierte Tracerfrachten als Funktion der kumulierten Sickerwassermenge des Lysimeters L1. Der angegebene Retardationsfaktor R_{SO_4} wurde nach Gleichung (2.14) berechnet

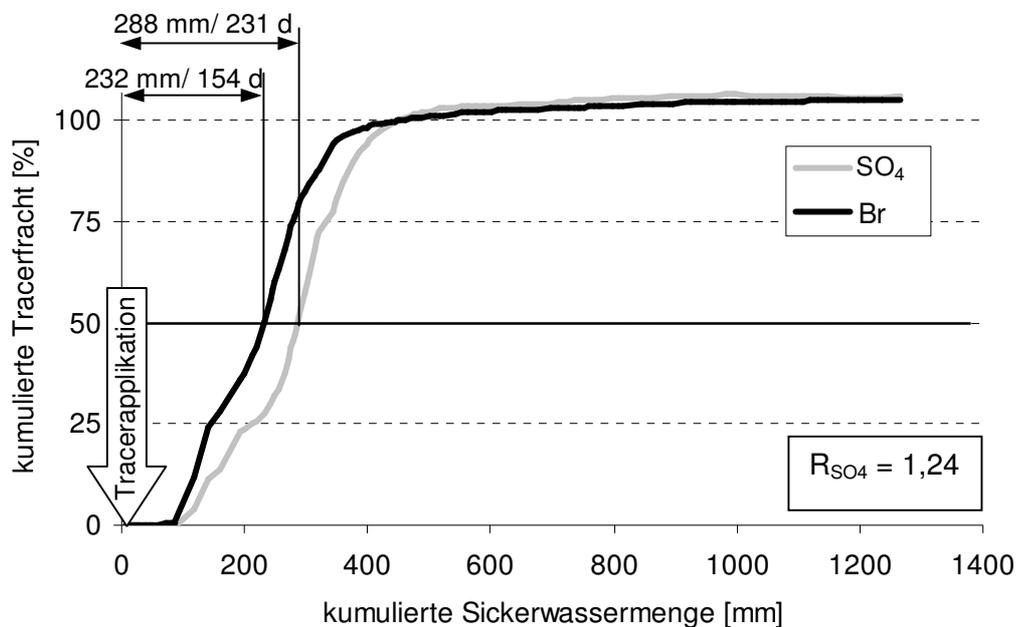


Abb. 36: Kumulierte Tracerfrachten als Funktion der kumulierten Sickerwassermenge des Lysimeters L2. Der angegebene Retardationsfaktor R_{SO_4} wurde nach Gleichung (2.14) berechnet

Auffällig sind hierbei die verschiedenen sickerwasserbezogenen Verweilzeiten der Tracer in den Lysimetern, die für Bromid im Lysimeter L1 mit 304 mm und im Lysimeter L2 mit 232 mm Sickerwasser ermittelt wurden. Verantwortlich für den Unterschied von 72 mm ist die unterschiedliche Ausbildung des Dränraumes der beiden Lysimeter. Der Dränraum des Lysimeters L2 ist mit einer gelochten Stahlplatte ausgestattet, die als Filtermedium eine feinporige Polyethylenfolie trägt. Darunter befindet sich ein Hohlraum, der ohne Staunässebildung eine physikalisch einwandfreie Dränung des Sickerwassers gewährleistet.

Da beim Bau des Lysimeters L1 nur die Gewinnung von Porenwasser durch Saugkerzen vorgesehen war und der darunter befindliche Dränraum nicht zur Sickerwassergewinnung benötigt wurde, erfolgte hier die Verfüllung mit nicht weiter spezifiziertem „Erdreich“ (MÖLLER, 2002). Dadurch besitzt das Lysimeter L1 im Vergleich zum Lysimeter L2 eine größere „effektive“ Lysimetertiefe, die jedoch nicht exakt quantifizierbar ist. Da der Retardationsfaktor von Sulfat im Lysimeter L2 geringfügig kleiner ist als im Lysimeter L1 kann gefolgert werden, dass das Material im Dränraum des Lysimeters L1 einen höheren Tongehalt besitzt als im Lysimeterkörper selbst.

In die Berechnung der sickerwasserbezogenen Tracerverlagerung (TSW) geht neben dem Verweilzeitvolumen (VWZV) auch die effektive Lysimetertiefe (LT) ein. Daher kann die sickerwasserbezogene Tracerverlagerung nur für das Lysimeter L2 errechnet werden. Sie beträgt für Bromid = 4,3 mm/L und für Sulfat = 3,5 mm/L. SEEGER et al. (1999) ermittelten in weiteren Tracerversuchen auf Lysimetern der Anlage Falkenberg mit dem gleichen Boden für Bromid eine sickerwasserbezogene Tracerverlagerung in der selben Größenordnung (4,0 mm/L).

3.3.3 Sulfatretardation in Abhängigkeit vom Tongehalt

Vergleich der gemessenen Sulfatretardation aller Tracerversuche

Prinzipiell ist die Sorption von im Bodenwasser gelösten Sulfationen an vielfältigen Bodenbestandteilen denkbar. Dazu zählen unter anderem die organische Substanz, Al- und Fe-Hydroxide sowie Tonminerale (vgl. Kapitel 2.3.2). Für weitere Bodeninhaltsstoffe (z.B. Schwermetalle) scheint die Sorption an der Tonfraktion herausragende Bedeutung zu besitzen. Da zudem der massebezogene Anteil der Tonfraktion der untersuchten Böden mittels Körnungsanalyse leicht zu bestimmen war und die organische Substanz im Unterboden keine Rolle spielt (vgl. Kapitel 2.1), wurden die bei den Traceruntersuchungen ermittelten Retardationsfaktoren zum Tongehalt in Beziehung gesetzt.

Insgesamt wurden 19 Tracerflächen im Freiland angelegt. Von diesen wurden 3 Tracerflächen in zwei aufeinanderfolgenden Grundwasserneubildungsperioden beprobt. Somit standen zur Ermittlung der Sulfatretardation (R_{SO_4}) als Funktion des Tongehaltes insgesamt 22 Messwerte aus dem Freiland und 2 Messwerte aus Lysimeterversuchen zur Verfügung.

In den vorangegangenen Kapiteln deutete sich bereits ein Zusammenhang zwischen dem Tongehalt des Bodens und der Sulfatretardation an. Vergleicht man alle gemessenen Retardationsfaktoren, so kann dieser Sachverhalt weiter konkretisiert werden. Da sich der Tongehalt im Tiefenprofil der Tracerflächen bzw. der Lysimeter ändert, wurde die Sulfatretardation über den tiefengewichteten Tongehalt des vom Sulfatpeak durchlaufenen Bodens aufgetragen, getrennt nach den Untersuchungsgebieten (Abb. 37).

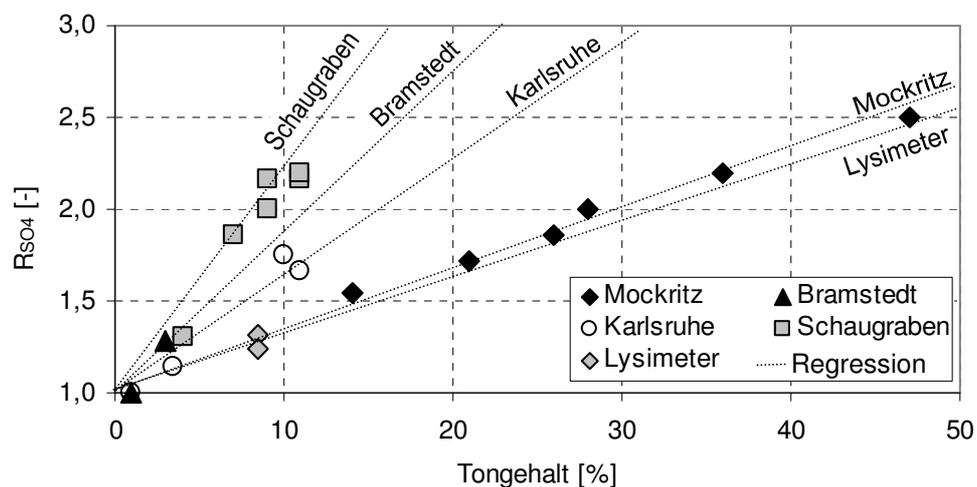


Abb. 37: Gemessene Sulfatretardation der Freiland- und Lysimeterversuche in Abhängigkeit vom Tongehalt der Böden

Es zeigt sich, dass die Sulfatretardation mit steigendem Tongehalt des Bodens gleichfalls zunimmt. Allerdings ist der Anstieg der Sulfatretardation im Vergleich der einzelnen Untersuchungsgebiete verschieden. So wurden zur Berechnung der Sulfatretardationen in Abhängigkeit vom Tongehalt der Böden (TG) die folgenden linearen Regressionen ermittelt:

$$\text{Schaugraben: } R_{SO_4} = 1 + 0,1125 \times \text{TG} \quad (r = 0,95; n = 6)$$

$$\text{Bramstedt: } R_{SO_4} = 1 + 0,0833 \times \text{TG} \quad (r = 1,00; n = 2)$$

$$\text{Karlsruhe: } R_{SO_4} = 1 + 0,0655 \times \text{TG} \quad (r = 0,98; n = 4)$$

$$\text{Mockritz: } R_{SO_4} = 1 + 0,0333 \times \text{TG} \quad (r = 1,00; n = 6)$$

$$\text{Lysimeter: } R_{SO_4} = 1 + 0,0324 \times \text{TG} \quad (r = 1,00; n = 2)$$

Hierbei wurde als Randbedingung angenommen, dass bei einem Tongehalt von 0% keine Sulfatretardation erfolgt und der Retardationsfaktor für Sulfat entsprechend $R_{\text{SO}_4} = 1,0$ beträgt. Die Tongehalte korrelieren sehr eng mit den gemessenen Sulfatretardationen. Der unterschiedliche Anstieg der Regressionsgeraden gibt die unterschiedliche „Sorptionsstärke“ der Tonfraktion in den Böden der Untersuchungsgebiete wieder. Diese war im Untersuchungsgebiet des Schaugrabens ca. 3,4 mal größer als in Mockritz oder in den Böden der Lysimeterversuche. Als Ursache hierfür muss die unterschiedliche geologische Entstehung der Böden in den Untersuchungsgebieten und die damit verbundene unterschiedliche Zusammensetzung der Tonfraktion in Betracht gezogen werden.

Unspezifische Sorption an Tonmineralen

Die unspezifische Sorption an Tonmineralen ist vom pH-Wert des Bodens abhängig. Die gewonnenen Bodenproben konnten meist erst nach mehreren Wochen im Labor analysiert werden. Eine gekühlte Lagerung konnte nicht durchgehend gewährleistet werden. Daher war die Messung der pH-Werte der Bodenproben aus den Tracerversuchen nicht möglich. Im Rahmen des Verbundprojektes (vgl. Kapitel 1) führten SCHMALZ et al. (2003) in den Untersuchungsgebieten Referenzbeprobungen des Bodens durch und bestimmten die pH-Werte. Es zeigte sich, dass die Böden im Untersuchungsgebiet Mockritz, die alle landwirtschaftlich genutzt werden, durchgehend pH-Werte $> 6,3$ aufwiesen. Die landwirtschaftlich bewirtschaftete Fläche im Untersuchungsgebiet Bramstedt wies einen Boden-pH-Wert von 5,6 und die forstwirtschaftlich genutzte Fläche in diesem Gebiet einen Boden-pH-Wert von 4,4 auf. Insgesamt ist festzustellen, dass der Boden-pH-Wert der landwirtschaftlich genutzten Flächen im Allgemeinen $> 6,0$ ist und daher eine unspezifische Sorption von Sulfat an Tonmineralen nicht wahrscheinlich ist. Dies trifft auf die kompletten Untersuchungsgebiete Mockritz und Schaugrabens sowie auf die Fläche B2 im Untersuchungsgebiet Bramstedt zu. Auf forstwirtschaftlich genutzten Flächen sind im Boden pH-Werte kleiner als 6,0 durchaus möglich. Entsprechend muss bei diesen Flächen auch mit einer unspezifischen Sorption von Sulfationen an Tonmineralen gerechnet werden. Dies trifft auf das komplette Untersuchungsgebiet Karlsruhe sowie auf die Fläche B1 im Untersuchungsgebiet Bramstedt zu.

Spezifische Sorption an Tonmineralen

Eine spezifische Sorption an Tonmineralen ist weitestgehend unabhängig vom pH-Wert. Sie beruht vielmehr auf spezifischen Wechselwirkungen mit bestimmten Tonmineralen (vgl. Kapitel 2.3.2). Die aus den Versuchen erkennbare Beziehung zwischen der Sulfatretardation und dem Tongehalt ist offensichtlich weder von der Art der Nutzung noch vom pH-Wert

abhängig. Vielmehr zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit vom Untersuchungsgebiet und damit von der konkreten Zusammensetzung der Tonfraktion. Dieser Zusammenhang unterstützt die Vermutung, dass die im Boden auftretenden Sulfatretardationen weitestgehend durch eine spezifische Sorption an bestimmten Tonmineralen hervorgerufen werden.

Um diese Vermutung beweisen zu können, sind weiterführende Untersuchungen der Zusammensetzung der Tonfraktion in den einzelnen Untersuchungsgebieten und eventuell wiederholende Messungen unter Laborbedingungen notwendig.

Sorption an organischer Substanz

Bei pH-Werten unterhalb des Ladungsnullpunktes ist ähnlich wie bei der unspezifischen Sorption an Tonmineralen eine Sorption von Sulfat an der organischen Substanz prinzipiell möglich. Ist dies der Fall, so müsste an einem Standort im Oberboden die ermittelte Sulfatretardation größer sein als im Unterboden, da hier die Gehalte an organischer Substanz im Allgemeinen abnehmen.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurden 3 Tracerflächen über zwei aufeinanderfolgende Grundwasserneubildungsperioden beprobt und die Sulfatretardation während der ersten Grundwasserneubildungsperiode im Oberboden (Sulfatpeak maximal bis in 2,5 dm Tiefe) und während der nachfolgenden Grundwasserneubildungsperiode im Unterboden ermittelt. Da der Ober- und Unterboden nicht die selben Tongehalte aufwies, wurden nicht die Retardationsfaktoren, sondern die Verhältnisse aus Retardationsfaktor und Tongehalt miteinander verglichen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Tab. 9 dargestellt.

Tab. 9: Vergleich der Sulfatretardationen im Ober- und Unterboden zur Überprüfung der Sulfatsorption an organischer Substanz

Untersuchungsgebiet	Tracerfläche	GNP 1*		GNP 2**		$\frac{\text{GNP1}}{\text{GNP2}} = \frac{(R_{\text{SO}_4}/\text{TG})}{(R_{\text{SO}_4}/\text{TG})}$
		TG [Masse-%]	R _{SO4} [-]	TG [Masse-%]	R _{SO4} [-]	
Mockritz	M2	36	2,2	47	2,5	1,2
	M3	21	1,7	28	2,0	1,1
Schaugraben	S3	9	2,2	9	2,0	1,1

* Grundwasserneubildungsperiode 1; Messung im Oberboden (reich an org. Substanz)

** Grundwasserneubildungsperiode 2; Messung im Unterboden (arm an org. Substanz)

Hierbei zeigt sich, dass der Quotient aus Retardationsfaktor und dem Tongehalt bei den drei untersuchten Tracerflächen M2, M3 und S3 im Oberboden geringfügig größer ist als im Unterboden. Dies liefert einen Hinweis auf eine zusätzliche Sorption von Sulfat an

organischer Substanz. Eine allgemein gültige Aussage über den quantitativen Anteil der organischen Substanz an der Sulfatretardation kann jedoch auf Grund des geringen Datenumfanges nicht getroffen werden.

Berechnung der Sulfatretardationen nach den Gesetzen der Chromatographie

Im vorangegangenen Abschnitt ist gezeigt worden, dass es vornehmlich durch die Sorption von Sulfat an der Tonfraktion zu einer Sulfatretardation im Boden und damit zu einer verminderten Verlagerungsgeschwindigkeit kommt. Durch die unterschiedliche Sorptionsstärke der Tonfraktion der Untersuchungsgebiete lassen sich die dort ermittelten Sulfatretardationen nicht ohne weiteres auf andere Untersuchungsgebiete übertragen. Da die Anlage von Tracerversuchen zur Ermittlung der Sulfatretardation sehr arbeits- und zeitaufwendig ist, wird der Versuch unternommen, mit den Gesetzen der Chromatographie eine einfache Abschätzung der Sulfatretardation für weitere Untersuchungsgebiete vorzunehmen. Hierfür wird das Phasenverhältnis (β) und der Verteilungskoeffizient (K_{SO_4}) benötigt.

Das Phasenverhältnis (β) des Bodens kann aus dem Gesamtporenvolumen (GP) nach AG BODEN (1994) mit ausreichender Genauigkeit abgeschätzt werden (vgl. Gleichung (2.12)). Hierfür wurde eine mittlere Lagerungsdichte des Bodens angenommen. Die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten (K) ist durch die Anlage von Batchversuchen im Labor an einer beliebigen Bodenprobe des Untersuchungsgebietes bei bekanntem Tongehalt experimentell möglich. Da die Sorptionsstärke (σ) der Tonfraktion innerhalb eines Untersuchungsgebietes als weitgehend konstant angenommen werden kann, ist die Berechnung des Verteilungskoeffizienten für Bodenproben mit einem veränderten Tongehalt des selben Untersuchungsgebietes ohne weiteres möglich. Wurde z.B. für eine Bodenprobe mit einem Tongehalt von 20% ein Verteilungskoeffizient (K_{SO_4}) von 0,4 ermittelt, so beträgt bei einem Tongehalt von 40% der Verteilungskoeffizient (K_{SO_4}) = 0,8. In dieser Vorgehensweise ist der eigentliche Vorteil der Berechnung der Sulfatretardation mit den Gesetzen der Chromatographie zu sehen, da aufwendige Traceruntersuchungen entfallen können.

Im Rahmen der Arbeit wurden die Verteilungskoeffizienten für Sulfat nicht im Labor, sondern durch das manuelle Anpassen der Sorptionsstärke (σ) bestimmt (vgl. Seite 33). Hierzu wurden die nach Gleichung (2.13) und Gleichung (2.14) berechneten Retardationsfaktoren (R_{SO_4}) mit den gemessenen verglichen (Abb. 38). Die vollständige Rechnung ist im Anhang A3 dargestellt.

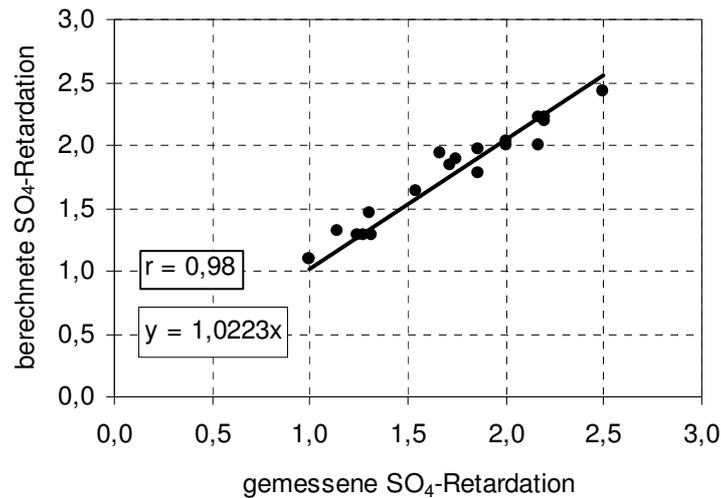


Abb. 38: Vergleich der gemessenen und berechneten Retardationsfaktoren (R_{SO_4})

Die aus dem Tongehalt, dem Porenvolumen und der Sorptionsstärke ermittelten Retardationsfaktoren stimmen sehr gut mit den gemessenen überein ($r = 0,98$). Daher wird die Annahme, dass das Phasenverhältnis (β) auch für die ungesättigte Bodenzone aus dem Gesamtporenvolumen des Boden abgeschätzt werden kann, bestätigt (vgl. Kapitel 2.3.3, Gleichung (2.12)). Da die gemessene und die berechnete Sulfatretardation einen linearen Zusammenhang aufweisen, kann gefolgert werden, dass die Sorptionsstärke (σ) der Tonfraktion innerhalb der Untersuchungsgebiete weitgehend konstant ist. Diese war im Untersuchungsgebiet des Schaugrabens mit $\sigma = 0,065$ mehr als doppelt so hoch wie in Mockritz mit $\sigma = 0,028$.

3.3.4 Zusammenfassung

Mit den durchgeführten Tracerversuchen konnte gezeigt werden, dass der Sulfattracer im Vergleich zum Bromidtracer mit einer verminderten Verlagerungsgeschwindigkeit durch den Boden transportiert wird. Daraus wird eine Retardation des Sulfates an Bodenbestandteilen gefolgert.

Wahrscheinlich bedingt durch die Aufsättigung des Oberbodens gegen Ende der Vegetationsperiode konnte eine Weiterverlagerung des Sulfatpeaks beobachtet werden, während der Bromidpeak weitgehend in seiner bereits tieferen Lage verblieb. Dadurch kam es über den Zeitraum eines Jahres wieder zu einem Zusammenschieben des Sulfat- und Bromidpeaks.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Sulfatretardation mit steigendem Tongehalt der Böden zunimmt. Die höchste Sulfatretardation ($R_{SO_4} = 2,5$) wurde bei einem Tongehalt von 48% unter der Fläche M1 im Untersuchungsgebiet Mockritz ermittelt.

Die Sorptionsstärke (σ) der Tonfraktion unterscheidet sich zwischen den Untersuchungsgebieten. Sie scheint jedoch innerhalb eines Untersuchungsgebietes weitgehend konstant zu sein. Dies lässt sich mit der geologischen Entstehung der Gebiete und einer daraus folgenden unterschiedlichen Zusammensetzung der Tonfraktion begründen.

Eine unspezifische Sorption von Sulfat an der Tonfraktion wird an den landwirtschaftlich genutzten Standorten weitgehend ausgeschlossen, da hier pH-Werte der Bodenlösung im Allgemeinen größer als 6,0 zu erwarten sind. Hingegen ist unter den forstwirtschaftlich genutzten Standorten diese Sorptionsart nicht auszuschließen. Sie konnte aber wegen der geringen Anzahl der zur Verfügung stehenden Untersuchungsflächen nicht explizit nachgewiesen werden.

In Felduntersuchungen wurden Hinweise auf eine zusätzliche Sorption von Sulfat an organischer Substanz gefunden. Durch den geringen Datenumfang sind jedoch keine Ableitungen allgemein gültiger Aussagen möglich.

3.4 Bilanzierung und Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages

3.4.1 Versuchsbedingungen

Lysimeterstation Falkenberg

Die UFZ-Lysimeterstation Falkenberg befindet sich im nördlichen Teil des Landes Sachsen Anhalt bei Seehausen (Altmark) und liegt 21 m über NN. Zur Klärung von pedo-hydrologischen Fragestellungen wurden hier in den letzten 40 Jahren umfangreiche Versuche mit Lysimetern unterschiedlicher Bauart angelegt (MEISSNER et al. 2001). In die vorliegende Auswertung wurden 94 nicht wägbare Lysimeter mit einer Fläche von 1 m² und einer Tiefe von 1,25 m einbezogen. Um repräsentative Aussagen für typische Lockergesteinsstandorte des Elbeeinzugsgebietes mit hoher Grundwasserneubildung und gleichzeitiger intensiver Bewirtschaftung zu erhalten, wurden an entsprechenden Standorten Füllböden gewonnen und in Falkenberg manuell eingebaut (MEISSNER et al., 1998). Die Bodenart dieser Füllböden war vorwiegend sandiger Lehm. In einem weiteren Spezialversuch wurden zusätzlich die Bodenarten Sand, Lehm und Löss eingesetzt, wobei der Begriff „Bodenart“ hier in Anlehnung an TGL 24300 (1975) verwendet wird. Vor dem Einbau der Böden im Jahre 1981/82 wurden bodenkundliche Parameter bestimmt (Tab. 10).

Tab. 10: Charakterisierung der Lysimeterfüllböden der Station Falkenberg

Bodenart (in Anlehnung an TGL 24300)	Entnahmeort	Tiefe [cm]	C _t [%]	Körnung [%] (nach TGL 24300)			Bodenart (nach AG BODEN)	FK [%] * (nach AG BODEN)
				S	U	T		
S	Seehausen (Altmark)	0 - 30	0,69	89	7	4	fS	24
		30 - 100	0,04	91	7	2	fS	24
sL	Bretsch (Drüsedau)	0 - 30	1,13	74	14	12	SI3/ SI4	26/ 28,5
		30 - 100	0,17	75	16	7	SI3	26
L	Seehausen (Leipzig)	0 - 30	0,93	50	38	12	SI3/ SI4	26/ 28,5
		30 - 100	0,11	58	20	22	Ls4	31,5
Löss	Etzdorf (Leipzig)	0 - 30	1,68	5	75	20	Ut4	36
		30 - 60	1,98	3	80	17	Ut3/ Ut4	36/ 36
		60 - 100	1,62	2	82	16	Ut3	36

* bei Lagerungsdichte 3

Zur Sicherung eines einwandfreien hydraulischen Abflusses wurde in der Regel in die untersten 25 cm der Lysimeter ein abgestufter Filterkies eingesetzt. Um innerhalb eines „Jahres“ sowohl die Bewirtschaftungsmaßnahmen als auch deren Wirkung auf den Wasser- und Stoffhaushalt zu erfassen, erfolgt die Auswertung der Experimente in Anlehnung an DVWK (1980) nicht nach Kalender- sondern Lysimeterjahren. Ein Lysimeterjahr beginnt am 1. Mai und endet am 30. April des darauf folgenden Jahres. Beispielsweise beginnt das Lysimeterjahr 1995/96 am 1. Mai 1995 und endet am 30. April 1996. Der reguläre Messbetrieb der Lysimeterstation begann im Frühjahr 1985. Zum Messprogramm gehören die Erfassung der meteorologischen Eingangsdaten sowie die Zusammenstellung der Perkolatmengen zu Monatssammelproben, in denen die Konzentrationen wichtiger An- und Kationen analysiert werden. Des Weiteren werden die Erträge bestimmt. Da diese Versuche nicht speziell zur Untersuchung des Schwefelhaushaltes angelegt wurden, erfolgte die Messung der Sulfatkonzentrationen im Niederschlags- und Sickerwasser erst seit 1991/92. Die Schwefelgehalte im Erntegut werden seit 1999/00 erfasst.

Die Bewirtschaftung der Lysimeter wurde analog den in der landwirtschaftlichen Praxis anzutreffenden Bedingungen durchgeführt. Auf dem Gebiet der neuen Bundesländer kam es nach der Wiedervereinigung vielerorts zu Extensivierungsmaßnahmen, Flächenstilllegungen und zu einer Reduktion der Zusatzbewässerung (MEISSNER et al. 1993). Auf den weiterhin landwirtschaftlich genutzten Flächen zeichnete sich auf Grund des nunmehr frei auf dem Markt verfügbaren Mineraldüngesortiments zunächst ein erhöhter Einsatz ab (MEISSNER et al. 1998). Um diesen Trend auch im Versuch nachzuvollziehen, wurde im Jahr 1991/92 auf der Lysimeterstation Falkenberg eine Versuchsumstellung vorgenommen. Hierbei wurden zum Teil Lysimeter aus bis dahin unterschiedlichen Versuchen zu neuen Bewirtschaftungsregimen zusammengestellt. Die im Folgenden genannten Bewirtschaftungsregime und deren Anbauvarianten wurden zur Sicherstellung der Repräsentanz der

Versuche mit agrarwissenschaftlichen Einrichtungen (Zentrum für Agrarlandschafts- und Landnutzungsforschung Müncheberg sowie der Agrarwissenschaftlichen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) abgestimmt:

I Brachen

Dauerbrache: Dauerbrache mit Selbstbegrünung und einem Pflegeschnitt pro Jahr ohne Abfuhr des Erntegutes

Dauerbrache mit Wiedereingliederung: Dauerbrache für fünf Jahre mit Selbstbegrünung und einem Pflegeschnitt pro Jahr. In Anbauvarianten mit und ohne Abfuhr des Erntegutes und anschließender Ackernutzung wie Integrierter Landbau

Rotationsbrache: Verminderte ackerbauliche Nutzungsintensität durch einjährige Stilllegung

II Extensivierung

Extensiver Landbau: Ertragsreduzierung um mindestens 20% durch verminderte Aufwandmengen an Agrochemikalien, z.B. Senkung der Mineraldüngung sowie Verzicht auf Zusatzbewässerung

Ökologischer Landbau: Verringerung der Produktion durch Anwendung weniger intensiver Produktionsweisen, u. a. durch den Verzicht auf den Einsatz chemisch-synthetischer Produktionsmittel (Mineraldünger und Pflanzenschutzmittel)

Ertragsextensive Fruchtarten: Ersatz von hochproduktivem Getreide (Winterweizen, Wintergerste) durch ertragsextensive Getreidearten (Roggen, Hafer, Dinkel)

III Differenzierte Grünlandnutzung

Grünland Intensivnutzung: Intensive Grünlandnutzung mit 4 Schnitten pro Jahr und Zusatzbewässerung

Grünland Normalnutzung: Praxisübliche Grünlandnutzung mit 3 Schnitten pro Jahr und ohne Zusatzbewässerung

Grünland Extensivnutzung: Grünlandnutzung mit verminderter Mineraldüngeintensität, mit 2 Schnitten pro Jahr und ohne Zusatzbewässerung

Grünland Gülle-Düngung: Grünlandnutzung unter Verwendung von Gülle und 3 Schnitte pro Jahr, ohne Zusatzbewässerung

Grünland Weidenutzung: Simulation einer Beweidung mit 1,5 GV/ha

IV Integrierter Landbau

Integrierter Landbau: Landnutzungssystem, das den technischen Fortschritt nutzt und den Anforderungen von Ökologie und Ökonomie weitestgehend entspricht (Verwendung mineralischer Düngemittel und Zusatzbewässerung)

V Bodenarten mit differenzierter Nutzungsintensität

Die mineralische Düngung (Stickstoff- N; Phosphor- P; Kalium- K) wurde in Anlehnung an die in der früheren DDR gültigen EDV- gestützten Düngungssysteme DS 79 bzw. DS 87 (100% Variante) bemessen (MEISSNER et al., 1995). Durch Zu- und Abschläge von jeweils 50% der fruchtartspezifisch empfohlenen Gabenhöhen erfolgte eine Variation der Mineraldüngung (50%, 100%, 150%).

Von insgesamt 24 Anbauvarianten wurden jeweils 6 Lysimeter mit den Bodenarten Sand, sandiger Lehm, Lehm und Löss befüllt. Auf einer Bodenart wurden jeweils 3 Lysimeter mit Ackerland (AL; Getreide - Feldfutter 3 : 1) und jeweils 3 Lysimeter mit Grünland (GL) bewirtschaftet. Es erfolgte eine pflanzenphysiologisch bedarfsgerechte Zusatzbewässerung. In die Nomenklatur für die einzelnen Anbauvarianten gehen die Bodenart (S, sL, L, Löss), die Fruchtfolge (AL, GL) und die Düngestufe (50, 100, 150) ein. In Abhängigkeit von der jeweiligen Anbauvariante erfolgte die Kombination dieser 3 Parameter mit der vorangestellten Bezeichnung des Bewirtschaftungsregimes „Bodenarten“ entsprechend Abb. 39 (z.B. *Bodenarten L/AL/150* - Bodenart Lehm, Fruchtfolge Ackerland, Düngestufe 150%). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Anbauvarianten ausgewertet: sL/AL/50, sL/AL/100, sL/AL/150, sL/GL/50, sL/GL/100, sL/GL/150 sowie Löss/AL/150.

VI Schwefel-Düngung

Dieses Experiment wurde im Jahr 2000/01 aus Anbauvarianten anderer Bewirtschaftungsregime neu zusammengestellt. Die Versuchsserie umfasst insgesamt 6 verschiedene Anbauvarianten. Davon wurden 4 Varianten als Ackerland (AL) und 2 Varianten als Grünland (GL) bewirtschaftet. Bei einer mit Ackerland (*Ackerland Hydrosulfan-Düngung*) und einer mit Grünland (*Grünland Hydrosulfan-Düngung*) bewirtschafteten Variante wurde unter Beibehaltung des N-Düngeniveaus das N-Düngemittel Kalkammonsalpeter (KAS) durch das N/S-Düngemittel Hydrosulfan ersetzt (vgl. Tab. 3). Bei jeweils einer weiteren mit Ackerland bewirtschafteten Variante wurde Kalkammonsalpeter durch Schwefelsaures Ammoniak (SSA) (*Ackerland SSA-Düngung*) substituiert bzw. zusätzlich zum bisher üblichen Düngeregime mit Kieserit gedüngt

(Ackerland Kieserit-Düngung). Eine mit Ackerland (Ackerland KAS-Düngung) und eine mit Grünland (Grünland KAS-Düngung) bewirtschaftete Variante wurde als Null-Variante unverändert ohne zusätzliche Schwefeldüngung bewirtschaftet (Abb. 40).

		Ackerland			Grünland		
		50	100	150	50	100	150
Bodenart	S	Bodenarten S/AL/50	Bodenarten S/AL/100	Bodenarten S/AL/150	Bodenarten S/GL/50	Bodenarten S/GL/100	Bodenarten S/GL/150
	sL	Bodenarten sL/AL/50	Bodenarten sL/AL/100	Bodenarten sL/AL/150	Bodenarten sL/GL/50	Bodenarten sL/GL/100	Bodenarten sL/GL/150
	L	Bodenarten L/AL/50	Bodenarten L/AL/100	Bodenarten L/AL/150	Bodenarten L/GL/50	Bodenarten L/GL/100	Bodenarten L/GL/150
	Löss	Bodenarten Lö/AL/50	Bodenarten Lö/AL/100	Bodenarten Lö/AL/150	Bodenarten Lö/GL/50	Bodenarten Lö/GL/100	Bodenarten Lö/GL/150
		Düngestufe					

Abb. 39: Schematische Aufteilung des Bewirtschaftungsregimes Bodenarten

		Null-Variante	Schwefel-Düngemittel		
			Kieserit	SSA	Hydrosulfan
Fruchtfolge	AL	Ackerland KAS-Düngung	Ackerland Kieserit-Düngung	Ackerland SSA-Düngung	Ackerland Hydrosulfan-Düngung
	GL	Grünland KAS-Düngung			Grünland Hydrosulfan-Düngung

Abb. 40: Schematische Aufteilung des Bewirtschaftungsregimes Schwefel-Düngung. Durch den geringen Schwefelgehalt des Düngemittels KAS (S = 0,15%) können die entsprechenden Anbauvarianten als „Null-Variante“ verwendet werden

In Tab. 11 sind die Pläne der Bewirtschaftungsregime und der dort geprüften Anbauvarianten zusammengefasst. Die ausführlichen Pläne für den Zeitraum von 1989/90 bis 2000/01 sind im Anhang A6 dargestellt.

Tab. 11: Überblick über die Bewirtschaftungsregime und Anbauvarianten der Lysimeterstation Falkenberg ab 1991/92

Bewirtschaftungsregime	Anbauvariante	Bodenarten	Fruchtfolge	mineralisches Düngungsniveau [kg/ha]				Organische Düngung	Zusatz- bewässerung	Anzahl der Lysimeter
				N	P	K	S			
I Brachen	Dauerbrache	sL	ab 1991/92: Dauerbrache ohne Abfuhr	-	-	-	-	Nein	Nein	2
	Dauerbrache mit Wiedereingliederung	sL	ab 1991/92: Dauerbrache ohne Abfuhr ab 1997/98: Getreide-Hackfrucht (2 : 3)	142	20	150	-	Ja	Ja	6
	Rotationsbrache	sL	Getreide-Hackfrucht-Brache (3 : 2 : 1)	102	20	150	-	Ja	Ja	12
II Extensivierung	Extensiver Landbau	sL	Getreide-Hackfrucht (2 : 3)	56	20	150	-	Ja	Nein	10
	Ökologischer Landbau	sL	Getreide-Hackfrucht-Feldfutter (3 : 1 : 2)	-	-	-	-	Ja	Nein	12
	Ertragsexensive Fruchtarten	sL	Getreide-Hackfrucht (2 : 2)	119	20	150	-	Ja	Nein	8
III Differenzierte Grünlandnutzung	Grünland Intensivnutzung	sL	Grünland	280	40	170	-	Nein	Ja	2
	Grünland Normalnutzung	sL	Grünland	180	25	110	-	Nein	Nein	2
	Grünland Extensivnutzung	sL	Grünland	90	10	55	-	Nein	Nein	2
	Grünland Gülle-Düngung	sL	Grünland	-	-	-	-	Ja	Nein	2
	Grünland Weidenutzung	sL	Grünland	-	-	-	-	Ja	Nein	2
IV Integrierter Landbau	Integrierter Landbau	sL	Getreide-Hackfrucht (2 : 3)	142	20	150	-	Ja	Ja	10
V Bodenarten	Bodenarten GL/50	S, sL, L, Löss	Grünland	140	20	85	-	Nein	Ja	4
	Bodenarten GL/100	S, sL, L, Löss	Grünland	280	40	170	-	Nein	Ja	4
	Bodenarten GL/150	S, sL, L, Löss	Grünland	420	60	255	-	Nein	Ja	4
	Bodenarten AL/50	S, sL, L, Löss	Getreide-Feldfutter (3 : 1)	49	13	61	-	Nein	Ja	4
	Bodenarten AL/100	S, sL, L, Löss	Getreide-Feldfutter (3 : 1)	98	26	122	-	Nein	Ja	4
	Bodenarten AL/150	S, sL, L, Löss	Getreide-Feldfutter (3 : 1)	146	39	184	-	Nein	Ja	4
VI Schwefel-Düngung	Ackerland KAS-Düngung	sL	Getreide-Hackfrucht (2 : 3)	142	20	150	-	Ja	Ja	2
	Ackerland Kieserit-Düngung	sL	Getreide-Hackfrucht (2 : 3)	142	20	150	120	Ja	Ja	2
	Ackerland SSA-Düngung	sL	Getreide-Hackfrucht (2 : 3)	142	20	150	162	Ja	Ja	2
	Ackerland Hydrosulfan-Düngung	sL	Getreide-Hackfrucht (2 : 3)	142	20	150	36	Ja	Ja	2
	Grünland KAS-Düngung	sL	Grünland	280	40	170	-	Nein	Ja	1
	Grünland Hydrosulfan-Düngung	sL	Grünland	280	40	170	70	Nein	Ja	2

3.4.2 Schwefeleintrag und Schwefelentzug durch das Erntegut

In diesem Kapitel werden die Schwefeleinträge sowie die Schwefelentzüge durch das Erntegut für alle in diese Arbeit einbezogenen Lysimeter (Falkenberg) dargestellt und diskutiert. Die Auswirkungen dieser Parameter auf den Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser werden in den folgenden Kapiteln 3.4.3 – 3.5 erörtert.

Schwefeleintrag in die Lysimeter (1989/90 bis 2001/02)

Der Schwefeleintrag in die Lysimeter der Station Falkenberg erfolgte hauptsächlich durch :

- atmosphärische Sulfat-Schwefeldeposition
- Zusatzbewässerung
- schwefelhaltige Begleitstoffe in Düngemitteln
- Schwefelnettomineralisation.

Atmosphärische Sulfat-Schwefeldeposition

Entsprechend dem allgemeinen Trend auf dem Gebiet der neuen Bundesländer verminderte sich die jährliche atmosphärische Sulfat-Schwefeldeposition am Standort Falkenberg seit der politischen Wende 1989 bis zum Jahr 1995/96 von ca. 50 kg/ha auf 6 kg/ha. Im weiteren Verlauf verblieb die jährliche Sulfat-Schwefeldeposition bis zum Jahr 2001/02 weitgehend auf diesem Niveau (Abb. 41).

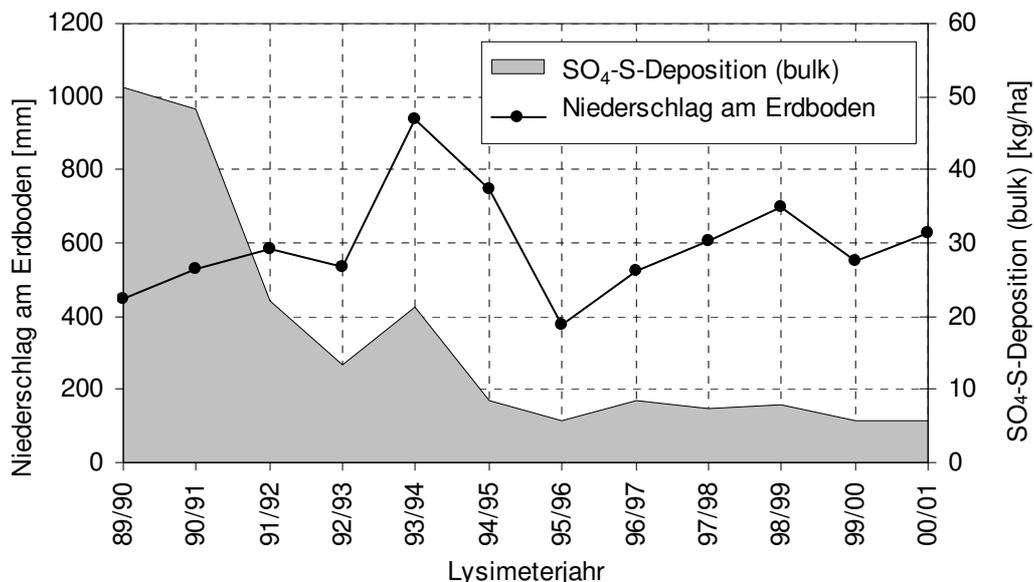


Abb. 41: Niederschlag und atmosphärische Sulfat-Schwefeldeposition (bulk) am Standort Falkenberg von 1989/90 bis 2001/01

Verantwortlich für den drastischen Rückgang an diesem Standort ist vor allem die verminderte Schwefelemission aus lokalen Schwefelquellen wie z.B. dem Hausbrand. Des Weiteren ist eine Abhängigkeit der Sulfat-Schwefeldeposition von der jährlichen Niederschlagsmenge erkennbar. So führte im Jahr 1993/94 das stark erhöhte Niederschlagsangebot wahrscheinlich zu einer vermehrten Auswaschung nicht sedimentierender Schwefelspezies (wie z.B. SO_2) aus der Atmosphäre und somit zu einer erhöhten Sulfat-Schwefeldeposition.

Zur Beurteilung der Gefährdung des Grundwassers durch atmosphärischen Sulfat-Schwefel eintrag ist nicht nur das jährliche Depositionsniveau sondern auch die Verteilung der Deposition im Jahresverlauf von Bedeutung. Durch den saisonalen Hausbrand wies beispielsweise im Jahr 1989/90 das Niederschlagswasser der Monate September bis Februar mit durchschnittlich $49,2 \text{ mg SO}_4/\text{L}$ deutlich höhere Konzentrationen auf als das Niederschlagswasser der Monate März bis August ($29,4 \text{ mg SO}_4/\text{L}$) (Abb. 42).

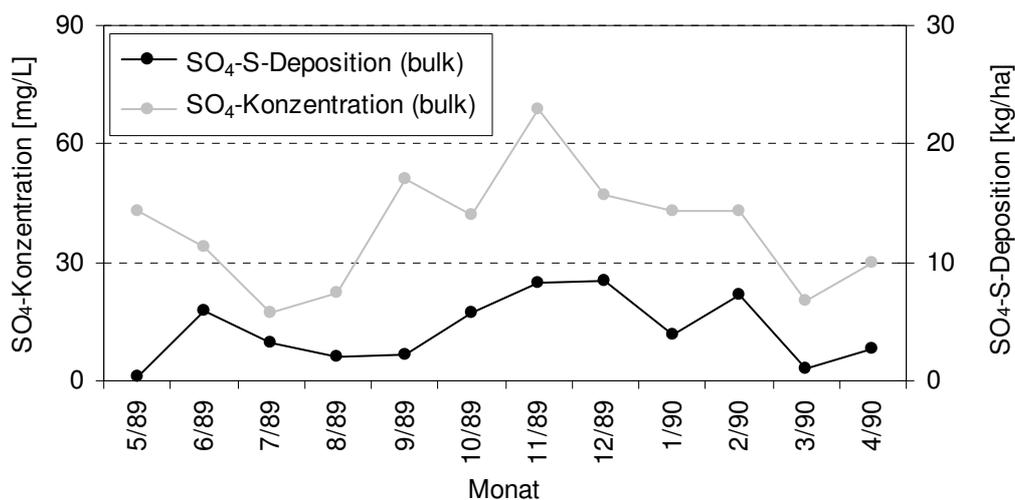


Abb. 42: Monatliche Sulfatkonzentration im Niederschlagswasser sowie Sulfat-Schwefeldeposition (bulk) am Standort Falkenberg für das Jahr 1989/90

Da die Niederschlagsverteilung dieses Jahres keine ausgeprägten Maxima und Minima besaß, erfolgten in den Monaten mit erhöhten Sulfatkonzentrationen auch größere Sulfat-Schwefeldepositionen. Entsprechend wurde während der Heizperiode von September bis Februar mit $36 \text{ kg SO}_4\text{-S/ha}$ ca. 70% der jährlichen Sulfat-Schwefeldeposition in die Lysimeter eingetragen. Da dieser Zeitraum mit der Grundwasserneubildungsperiode zusammenfällt und außerhalb der Vegetationsperiode liegt, stellte der so eingetragene Schwefel ein großes Auswaschungspotenzial dar.

Dagegen konnten in späteren Jahren (z.B. 2000/01) durch den drastischen Rückgang des Hausbrandes mit Kohle in den Wintermonaten keine erhöhten Sulfatkonzentration im Niederschlagswasser festgestellt werden (Abb. 43).

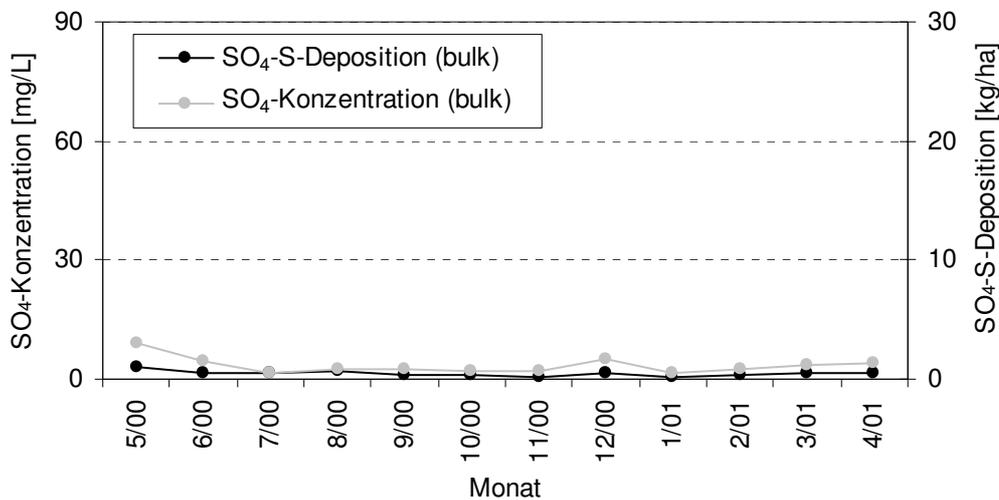


Abb. 43: Monatliche Sulfatkonzentration im Niederschlagswasser sowie Sulfat-Schwefeldeposition (bulk) am Standort Falkenberg für das Jahr 2000/01

Entsprechend war das Sulfat-Schwefeldepositionsniveau im Jahresverlauf weitgehend gleichmäßig verteilt. Des Weiteren lag die monatliche Sulfat-Schwefeldeposition mit durchschnittlich 0,8 kg/ha unter der im Zeitraum 1989/90 ermittelten Deposition. Daher bestand im Vergleich zum Zeitraum 1989/90 ein deutlich vermindertes Auswaschungspotenzial aus dem Boden über diesen Pfad.

Schwefeleintrag durch Zusatzbewässerung

Entsprechend dem Trend vieler Wasserfassungen in Deutschland war auch im Beregnungswasser der Lysimeterstation Falkenberg, das aus einem Aquifer in ca. 8 m Tiefe gewonnen wird, in den letzten Jahren ein deutlicher Anstieg der Sulfatkonzentration zu verzeichnen. So erhöhte sich die Sulfatkonzentration zwischen 1991/92 und 2000/01 von 60 mg/L auf ca. 126 mg/L. Für die Ermittlung des Sulfat-Schwefeleintrages mit dem Beregnungswasser wurde ein linearer Anstieg der Sulfatkonzentration entsprechend Abb. 44 zugrunde gelegt.

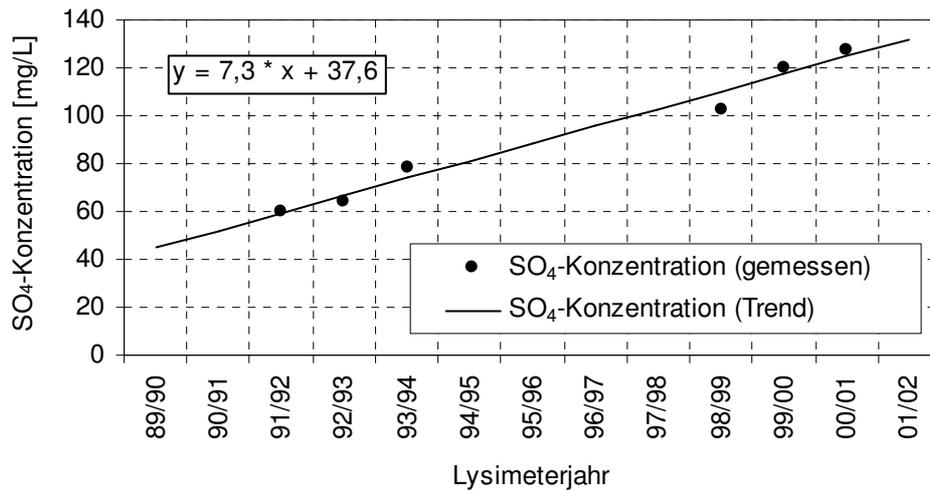


Abb. 44: Entwicklung der Sulfatkonzentration im Beregnungswasser der Lysimeterstation Falkenberg von 1989/90 bis 2001/02

Schwefeleintrag mit Düngemitteln

Während des Versuchszeitraumes änderte sich die eingetragene Schwefelmenge durch Begleitstoffe in Düngemitteln zum einen durch die seit 1991/92 vollzogene schrittweise Umstellung auf andere Düngemittelarten und zum anderen durch eine im selben Zeitraum vorgenommene Erhöhung des Düngemittelleinsatzes entsprechend der veränderten Wirtschaftsbedingungen (Tab. 12).

Während es bei allen Varianten, besonders durch den schrittweisen Ersatz von Superphosphat (P = 8%, S = 10%) durch Triple-Super (P = 20%, S = 0,5) sowie von Korn-Kali K 40 (K = 33%, S = 2%) durch Korn-Kali K 60 (K = 50%, S = 0,5%) zu einer deutlichen Verminderung des Schwefeleintrages kam, wurde dieser Effekt bei einigen Bewirtschaftungsregimen durch einen erhöhten Düngemittelleinsatz teilweise wieder kompensiert.

In Abhängigkeit vom jeweiligen Bewirtschaftungsregime wurden zusätzlich zu den mineralischen auch organische Düngemittel eingesetzt, die einen erheblichen Schwefeleintrag verursachen können. Nach eigenen Messungen betrug der durchschnittliche Sulfat-Schwefelgehalt von Stallmist 0,08%. MATTHESS (1961) ermittelte mit 0,06% Schwefelgehalte in der gleichen Größenordnung. Für Jauche wurde ein Sulfat-Schwefelgehalt von 0,02 g/kg ermittelt, während Gülle keinen praktisch relevanten Schwefelanteil enthält. In Rinderexkrementen wurden Sulfat-Schwefelgehalte von ca. 0,45 g/kg gemessen.

Tab. 12: Übersicht der applizierten mineralischen Düngemittel und deren Schwefelgehalte (außer Bewirtschaftungsregime Schwefel-Düngung)

Lysimeterjahr	N-Dünger*)	P-Dünger**)	K-Dünger**)
85/86	Kalkammonsalpeter N = 27% S = 0,15%	Superphosphat	Korn-Kali K40
86/87		P = 8%	K = 33%
87/88		S = 10%	S = 2%
88/89			
89/90			
90/91			
91/92		Alkalisinterphosphat	Kamex
92/93		P = 11,5%; S = 0,5%	K = 33%; S = 3%
93/94		Triple-Super	Korn-Kali K40
94/95		P = 20%	K = 33%
95/96	S = 0,5%	S = 2%	
96/97			
97/98			
98/99		Korn-Kali K60	
99/00		K = 50%	
00/01		S = 0,5%	
01/02			

*) Schwefelgehalt aus MATTHESS (1961)

***) Schwefelgehalte in Anlehnung an BEER et al. (1990)

Schwefelnettomineralisation

Da am Standort Falkenberg für den Anteil des organischen Schwefels im Boden (S_{org}) sowie für die Schwefelnettomineralisationsrate keine Messwerte vorlagen, wurde eine Abschätzung anhand von Literaturdaten vorgenommen. Deren Plausibilität wurde in der durchgeführten Schwefelbilanzierung geprüft. Aus dem Gesamtkohlenstoffgehalt (C_t) der Lysimeterböden in den obersten 30 cm wurde die jährliche Schwefelnettomineralisierung für die 4 verwendeten Bodenarten kalkuliert (Tab. 13).

Tab. 13: Berechnung der jährlichen Schwefelnettomineralisation

Bodenart	C_t^* [%]	TRD* [g/m ³]	C_t [t/(ha·30cm)]	S_t [kg/(ha·30cm)]	S_{org} [kg/(ha·30cm)]	S-Netto-** mineralisation [kg/ha]
S	0,69	1,34	27,7	277	263	5,8
sL	1,13	1,48	50,2	502	477	10,5
L	0,93	1,62	45,2	452	429	9,4
Löss	1,68	1,25	63,0	630	599	13,2

* gemessen

** berechnet mit Nettomineralisationsrate = 2,2%/a

Der Schwefelgehalt der Böden kann über das Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis ermittelt werden. Es beträgt in den meisten Böden ungefähr 100 : 1 (KUNTZE et al., 1994), wobei ca. 95% des Schwefels in organischer Form vorliegen (GISI et al., 1997). Nach FRENEY (1986) und ERIKSEN et al. (1998) beträgt die jährliche Nettomineralisationsrate des organischen Schwefels 1,7% - 3%. Für den Standort Falkenberg wurde auf Grund der durchgeführten Schwefelbilanzierungen eine jährliche Nettomineralisationsrate in Höhe von 2,2% kalkuliert. Damit beträgt die jährliche Schwefelnettomineralisation in Abhängigkeit von der Bodenart zwischen 5,8 kg S/ha (Bodenart S) und 13,1 kg S/ha (Bodenart Löss).

Schwefelentzug durch das Erntegut

Da außer beim Mineraldüngeversuch immer zwei Lysimeter parallel bewirtschaftet werden, wurden die Schwefelgehalte des Erntegutes jeweils doppelt bestimmt. Von insgesamt 80 doppelt bestimmten Schwefelgehalten des Erntegutes unterschieden sich 68 um weniger als 15% voneinander (Abb. 45).

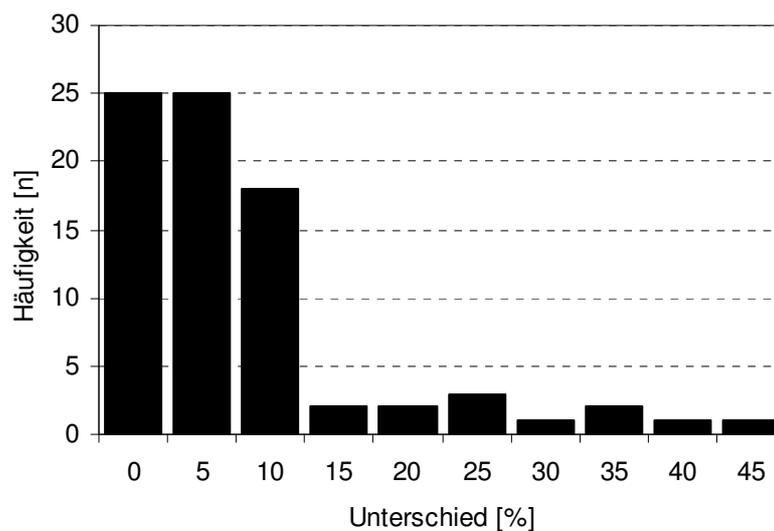


Abb. 45: Häufigkeit des prozentualen Unterschiedes im Schwefelgehalt des Erntegutes von je zwei gleich bewirtschafteten Lysimetern (1999/00 und 2000/01)

Daher kann davon ausgegangen werden, dass eine Anbauvariante mit den gleichen Standortbedingungen bei einer speziellen Fruchtart auch zu weitgehend vergleichbaren Schwefelgehalten führt. Jedoch können die Schwefelgehalte in den einzelnen Jahren stark schwanken. In Abb. 46 sind am Beispiel der Anbauvariante Ökologischer Landbau die Schwefelgehalte von 3 Fruchtarten, getrennt nach Haupt- und Nebenerntegut, für die Jahre 1999/00 und 2000/01 dargestellt. Innerhalb eines Erntegutes traten im Vergleich dieser beiden Jahre Unterschiede im Schwefelgehalt von bis zu 60% auf. Bei 7 von 9 Anbauvarianten wurde innerhalb eines Jahres, verteilt auf die zugehörigen Lysimeter, die

komplette Fruchtfolge angebaut. Daher liegen hier aus den Jahren 1999/00 und 2000/01 gemessene Schwefelgehalte von der überwiegenden Zahl der Früchte einer Fruchtfolge vor. Entsprechend wurde zur Abschätzung der Schwefelgehalte vor 1999/00, getrennt nach den Anbauvarianten, für jedes Erntegut ein mittlerer Schwefelgehalt aus den Messwerten der Jahre 1999/00 und 2000/01 ermittelt. Diese sind im Anhang A7 dargestellt. Lag innerhalb einer Anbauvariante für ein Erntegut kein gemessener Schwefelgehalt vor, so wurde dieser anhand des Verhältnisses der gemessenen Schwefelgehalte der weiteren Früchte dieser Anbauvariante im Vergleich zu anderen Anbauvarianten abgeschätzt. Die Berücksichtigung einer eventuellen zeitlichen Veränderung der Schwefelgehalte zwischen 1991/92 und 2000/01 ist mit dieser Abschätzung nicht möglich. Anhand der ermittelten Schwefelgehalte und der gemessenen Erträge wurden die Schwefelentzüge durch das Erntegut in den einzelnen Jahren ermittelt. Die Quantifizierung der Schwefelentzüge wird in den Kapiteln 3.4.3 bis 3.5 vorgenommen.

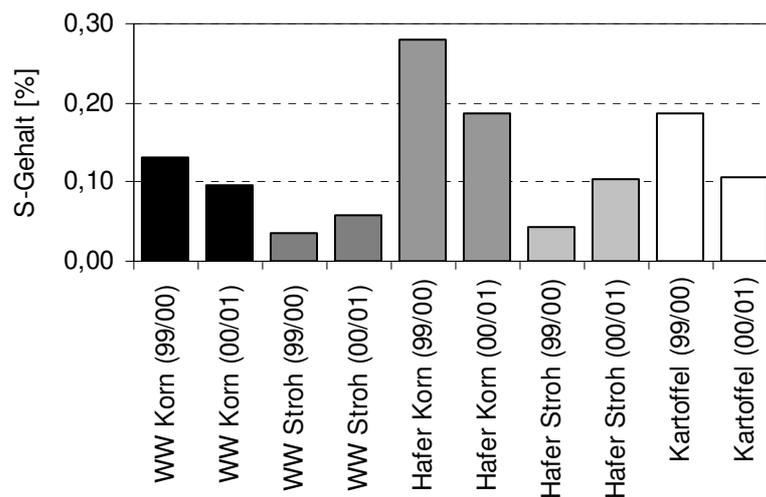


Abb. 46: Schwefelgehalte ausgewählter Fruchtarten getrennt nach Haupt- und Nebenerntegut für die Anbauvariante Ökologischer Landbau (1999/00 und 2000/01)

3.4.3 Entwicklung des Sulfat-Schwefelaustrages - Kumulative Bilanzierung

Die Entwicklung des Sulfat-Schwefelaustrages der Lysimeter der Station Falkenberg wurde am Beispiel von 8 Anbauvarianten ausgewertet:

- Dauerbrache
- Dauerbrache mit Wiedereingliederung
- Extensiver Landbau
- Grünland Normalnutzung
- Integrierter Landbau
- Bodenarten sL/GL/150
- Bodenarten sL/AL/150
- Bodenarten Lö/AL/150.

Die Quantifizierung des Schwefelhaushaltes erfolgte auf der Grundlage der in Kapitel 3.4.2 durchgeführten Kalkulationen. Da sich Veränderungen im Schwefeleintragsniveau erst nach der Passage des Schwefels durch das Lysimeter entsprechend zeitverzögert auf den Sulfat-Schwefelaustrag auswirken, erfolgte die Quantifizierung der Einträge bereits ab 1989/90, obwohl erste Messungen der Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser auf Grund früherer analytischer Engpässe erst ab 1991/92 möglich waren. Die Auswertung dieser Ergebnisse erfolgt bis zum Jahr 1999/00. Die Methode der Kumulativen Bilanzierung wurde im Kapitel 2.4.1 erläutert.

Im Jahr 1990/91 wurden die bestehenden Anbauvarianten den mit der politischen Wende im Jahr 1989 vollzogenen veränderten landwirtschaftlichen Anforderungen durch eine Umstellung der Fruchtfolgen beziehungsweise Düngemittel- und Bewässerungsintensitäten angepasst (vgl. Kapitel 3.4.1). Bei 5 Anbauvarianten (*Extensiver Landbau*, *Integrierter Landbau*, *Bodenarten sL/GL/150*, *Bodenarten sL/AL/150* und *Bodenarten Lö/AL/150*) erfolgte mit der Versuchsumstellung ein Anstieg des Mineraldüngeniveaus. Bei den Anbauvarianten *Dauerbrache* und *Dauerbrache mit Wiedereingliederung* erfolgte eine Extensivierung durch Brachlegung ohne Düngung und Zusatzbewässerung mit einem Pflegeschnitt pro Jahr. *Grünland Normalnutzung* wird seit Versuchsbeginn im Jahr 1983/84 unverändert bewirtschaftet.

Um bessere Erträge zu erzielen, wurden in früheren Jahren häufig Bewässerungsmaßnahmen durchgeführt. Nach der Wiedervereinigung waren, vor allem aus ökonomischen Gründen, erhebliche Reduktionen der Bewässerung zu verzeichnen. Um diesen Trend auch im Versuch nachzuvollziehen, wurde bei der Anbauvariante *Extensiver Landbau* ab 1991/92 auf eine Zusatzbewässerung weitgehend verzichtet. Lediglich in Trockenjahren erfolgte hier sowie bei beim *Grünland Normalnutzung* eine „Notbewässerung“ zur Bestandessicherung.

Die Anbauvarianten *Bodenarten sL/AL/150*, *Bodenarten Lö/AL/150* sowie *Extensiver Landbau* und *Integrierter Landbau* werden ab 1991/92 jeweils mit den gleichen Fruchtfolgen bewirtschaftet und sind somit direkt untereinander vergleichbar. Das Bewirtschaftungsregime *Dauerbrache mit Wiedereingliederung* wurde im Anschluss an die Brache ab 1996/97 mit der gleichen Fruchtfolge wie *Integrierter Landbau* und *Extensiver Landbau* sowie mit dem selben Düngeregime wie beim *Integriertem Landbau* bewirtschaftet.

Die Darstellung der Entwicklung des Sulfat-Schwefelaustrages von 1991/92 bis 1999/00 erfolgt am Beispiel der Anbauvariante des *Extensiven Landbaus*. Die Kumulativen Bilanzierungen der weiteren Anbauvarianten sind im Anhang A8 dargestellt.

Kumulative Bilanzierung der Anbauvariante Extensiver Landbau

Die hohen Schwefelgesamteinträge aus den Jahren 1989/90 und 1990/91 sind bis zum Anfang des Jahres 1991/92 wahrscheinlich nicht vollständig ausgetragen worden, da hier die Summenlinien des Schwefelgesamtein- und -austrages nicht deckungsgleich sind (Abb. 47). Die Schwefelgesamteinträge der Jahre 1991/92 und 1992/93 führten auf Grund der geringen Sickerwassermengen dieser Jahre (ca. 40% des langjährigen Mittels) zu einer Anreicherung des Schwefelvorrates im Boden, der mit der hohen Sickerwassermenge des Jahres 1993/94 (265% des langjährigen Mittel) zusätzlich zum „erwarteten“ Sulfat-Schwefelaustrag aus dem Boden ausgetragen wurde.

Gegen Ende des Jahres 1993/94 erreichte das System den stationären Zustand (vgl. Kapitel 2.4.1) der bis zum Ende des Jahres 1994/95 anhielt. Damit hatte sich der Sulfat-Schwefelaustrag auf das aktuelle Schwefeleintragsniveau eingestellt. Unter dieser Anbauvariante konnte bei einem jährlichen Schwefelgesamteintrag in Höhe von 38 kg/ha ein Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser von 18 kg/ha ermittelt werden. Die Differenz von 20 kg/ha wurde mit dem Erntegut ausgetragen. Die Sulfatkonzentration im Sickerwasser des Jahres 1993/94 ($SO_{4stat(94/95)}$) betrug 68 mg/L und lag somit deutlich unterhalb des Indikatorwertes.

Durch die geringen Sickerwassermengen der Jahre 1995/96 und 1996/97 (3% und 30% des langjährigen Mittels) kam es zu einer Anreicherung des Schwefelvorrates im Boden, der zum Teil im Jahr 1997/98 zusätzlich zum „erwarteten“ Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser ausgetragen wurde und zu Sulfatkonzentrationen von bis zu 500 mg/L führte.

Zum Ende des Jahres 1998/99 erreichte das System wieder einen stationären Zustand. Der jährliche Schwefelgesamteintrag in diesem Jahr betrug 16 kg/ha. Es stellte sich ein jährlicher Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser in Höhe von 6 kg/ha ein. Die Differenz von 10 kg/ha wurde mit dem Erntegut ausgetragen. Die Sulfatkonzentration betrug 1998/99 ($SO_{4stat(98/99)}$) 47 mg/L und 1999/00 ($SO_{4stat(99/00)}$) 44 mg/L und verminderte sich im Vergleich zu 1994/95 um ein Drittel.

Diese Auswertung zeigt, dass mit der Methode der Kumulativen Bilanzierung eine Beurteilung der Auswirkungen eines veränderten Schwefelgesamteintrages auf den Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser auch bei stark schwankenden jährlichen Sickerwassermengen möglich ist. Im stationären Zustand kann sowohl der Sulfat-Schwefelaustrag als auch die Sulfatkonzentration im Sickerwasser dem Schwefelgesamteintrag direkt zugeordnet werden.

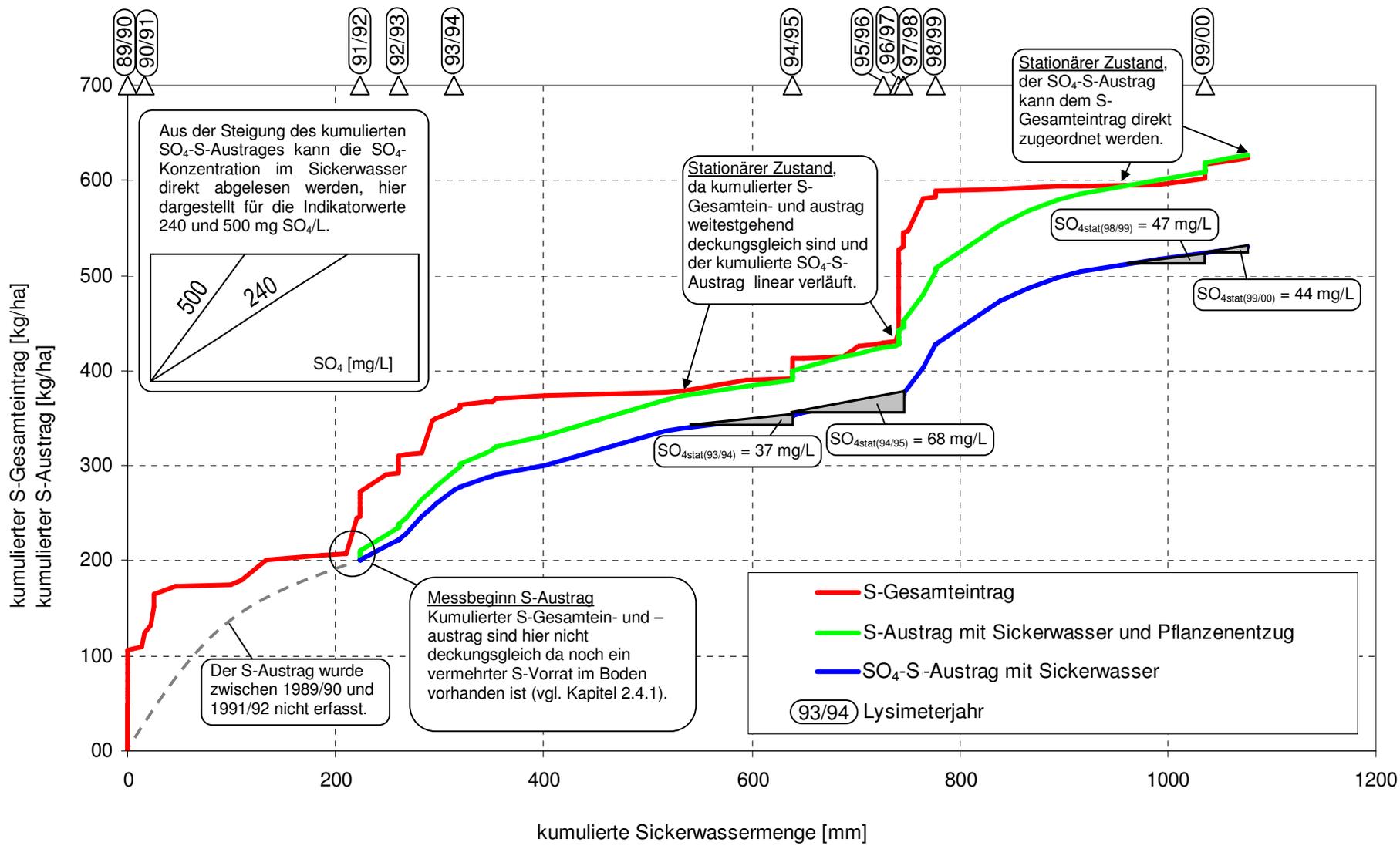


Abb. 47: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Extensiven Landbau. Schwefeleinträge ab 1989/90 und Schwefelausträge ab 1991/92

Entwicklung des Sulfat-Schwefelaustrages der 8 Anbauvarianten

Im Vergleich der 8 Anbauvarianten wiesen die pflanzenphysiologisch bedarfsgerecht bewässerten im stationären Zustand deutlich höhere Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser auf als die nur zur Bestandessicherung bewässerten. Dieser Effekt kann auf den erhöhten Schwefeleintrag mit dem Beregnungswasser zurückgeführt werden (Abb. 48).

Alle untersuchten Anbauvarianten wiesen stationäre Zustände im Jahr 1994/95 sowie teilweise in den Jahren 1998/99 und 1999/00 auf, so dass in diesen Jahren der Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser und dem Entzug durch das Erntegut dem Schwefelgesamteintrag entsprach. Im stationären Zustand überstieg die Sulfatkonzentration des Sickerwassers bei keiner der betrachteten Anbauvarianten den Indikatorwert von 240 mg/L. Im Folgenden wird die Entwicklung der Sulfatkonzentration im Sickerwasser der einzelnen Anbauvarianten erläutert.

Bei den 8 Anbauvarianten war mit der politischen Wende eine drastische Reduzierung des jährlichen Schwefelgesamteintrages zu verzeichnen (z.B. *Bodenarten LÖ/AL/150* 1989/90: 167 kg/ha, 1990/91: 117 kg/ha). Dieser verminderte sich bei den nur zur Bestandessicherung bedarfsgerecht bewässerten Varianten *Grünland Normalnutzung*, *Dauerbrache* und *Extensiver Landbau* bis zum Jahr 1999/00 auf < 20 kg/ha.

Die stärkste Verminderung der Sulfatkonzentration im Sickerwasser (von 44 mg/L auf 14 mg/L) wurde unter *Grünland Normalnutzung* zwischen 1994/95 und 1998/99 ermittelt. Unter der mit *Dauerbrache* bewirtschafteten Anbauvariante stellte sich ab 1998/99 eine Sulfatkonzentration von ca. 32 mg/L ein. Im Jahr 1999/00 wies unter den nur zur Bestandessicherung bewässerten Anbauvarianten der *Extensive Landbau* mit 44 mg/L die höchste Sulfatkonzentration im Sickerwasser auf, da hier der Schwefelgesamteintrag am größten war.

Bei der Anbauvariante *Dauerbrache mit Wiedereingliederung* war nach der Wiedereingliederung (1996/97: Bewirtschaftung wie *Integrierter Landbau*) und dem damit verbundenen erhöhten Schwefelgesamteintrag ein Ansteigen der Sulfatkonzentration im Sickerwasser von 25 mg/L (1994/95) auf 57 mg/L (1998/99) zu beobachten.

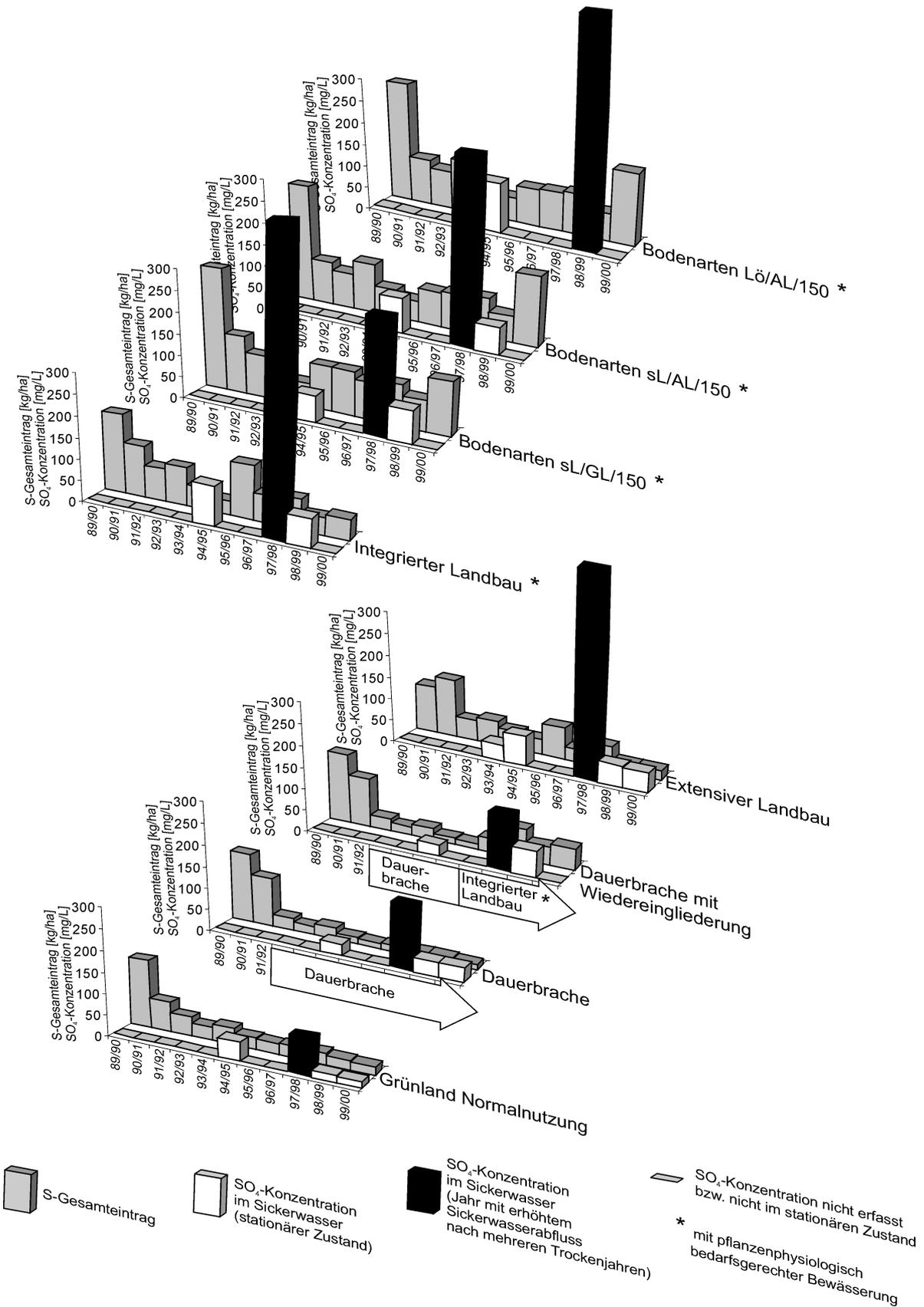


Abb. 48: Jährlicher Schwefelgesamteintrag und Sulfatkonzentration im Sickerwasser im stationären Zustand sowie in einem Jahr mit erhöhtem Sickerwasserabfluss nach mehreren Trockenjahren von 1989/90 bis 1999/00. Die Daten wurden aus Kumulativen Bilanzierungen der Anbauvarianten abgeleitet (vgl. Anhang A8)

Durch den Anstieg der Sulfatkonzentrationen im Beregnungswasser (vgl. Kapitel 3.4.2) kam es bei den bedarfsgerecht bewässerten Varianten *Bodenarten LÖ/AL/150*, *Bodenarten sL/AL/150*, *Bodenarten sL/GL/150*, *Integrierter Landbau* und *Dauerbrache mit Wiedereingliederung* nach der Wiedereingliederung zu einem Ansteigen des jährlichen Schwefelgesamteintrages durch diesen Pfad. So wies das Sickerwasser unter *Integriertem Landbau* im Jahr 1998/99 durchschnittliche Sulfatkonzentrationen in Höhe von 64 mg/L auf. Die Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser unter *Bodenarten sL/GL/150* stiegen von 62 mg/L (1994/95) auf 74 mg/L (1998/99) an.

Bei den betrachteten Anbauvarianten folgte im Anschluss an den stationären Zustand im Jahre 1994/95, bedingt durch geringere Sickerwassermengen, in den Jahren 1995/96 und 1996/97 eine Anreicherung des Schwefelvorrates im Boden. Der kumulierte Schwefel wurde mit steigenden Sickerwassermengen im Jahre 1997/98 (bei *Bodenarten LÖ/AL/150* im Jahr 1998/99) zusätzlich zum „erwarteten“ Sulfat-Schwefelaustrag aus dem Boden ausgewaschen und führte so zu erhöhten Sulfat-Schwefelfrachten und -konzentrationen. In diesen Phasen bestand zum Teil eine erhebliche Gefährdung des Grundwassers durch erhöhte Sulfatkonzentrationen. So überstiegen in diesem Jahr die Sulfatkonzentrationen des Sickerwassers der Anbauvarianten *Bodenarten sL/GL/150* und *Bodenarten sL/AL/150* den Indikatorwert von 240 mg/L und *Extensiver Landbau*, *Integrierter Landbau* und *Bodenarten LÖ/AL/150* den Indikatorwert für geogene Quellen (500 mg/L). Lediglich unter den beiden mit *Dauerbrache* bewirtschafteten Flächen sowie unter *Grünland Normalnutzung* blieben die Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser unterhalb des Indikatorwertes für Sulfat.

3.4.4 Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages

Im Kapitel 2.4.2 wurden Möglichkeiten zur Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser aufgezeigt. Es wurde davon ausgegangen, dass mit der Verminderung des Nährstoffüberschusses die potentielle Stoffbelastung des Sickerwassers minimiert werden kann. Dies kann durch die Verringerung des Schwefelgesamteintrages (verminderter Düngemittleinsatz und Zusatzbewässerung) und die Maximierung der Schwefelabfuhr (Steigerung des Ertrages, Erhöhung der Schwefelgehalte im Erntegut) erreicht werden. Zur Überprüfung dieser Möglichkeiten wurden alle Anbauvarianten auf der Lysimeterstation Falkenberg ausgewertet, die mit der Bodenart sL befüllt waren (insgesamt 17):

- Dauerbrache
- Rotationsbrache
- Extensiver Landbau
- Integrierter Landbau
- Ökologischer Landbau
- Ertragsextensive Fruchtarten
- Grünland Intensivnutzung
- Grünland Normalnutzung
- Grünland Extensivnutzung
- Grünland Gülledüngung
- Grünland Weidenutzung
- Bodenarten sL/GL/50
- Bodenarten sL/GL/100
- Bodenarten sL/GL/150
- Bodenarten sL/AL/50
- Bodenarten sL/AL/100
- Bodenarten sL/AL/150.

Die Quantifizierung des Wasser- und Schwefelhaushaltes erfolgte auf der Grundlage der in Kapitel 3.4.2 durchgeführten Kalkulationen und wurde als Mittel der Jahre 1993/94 bis 1997/98 berechnet. Der Zeitraum wurde gewählt, da nur hier auf allen untersuchten Anbauvarianten unveränderte Versuchsbedingungen vorlagen.

Wasserhaushalt

Auf der UFZ-Lysimeterstation Falkenberg betrug während der Jahre 1993/94 bis 1997/98 der mittlere jährliche Niederschlag am Erdboden 638 mm (Abb. 49). Eine pflanzenphysiologisch bedarfsgerechte Zusatzbewässerung kann auch unter Versuchsbedingungen nicht immer gewährleistet werden. So können beispielsweise starke Niederschlagsereignisse im Anschluss an Bewässerungsmaßnahmen und eine daraus folgende „Überbewässerung“ nicht ausgeschlossen werden. Die Anbauvarianten *Bodenarten sL/GL/50*, *Bodenarten sL/GL/100*, *Bodenarten sL/GL/150* sowie *Grünland Intensivnutzung* wurden mit durchschnittlich jährlich 168 mm am stärksten bewässert. Diese wiesen im Vergleich der 17 Anbauvarianten auch die höchsten mittleren jährlichen Sickerwassermengen auf (*Bodenarten sL/GL/50*: 193 mm, *Bodenarten sL/GL/100*: 174 mm, *Grünland Intensivnutzung*: 153 mm, *Bodenarten sL/GL/150*: 149 mm). Dieser Sachverhalt ist auf die bereits genannte „Überbewässerung“ zurückzuführen.

Das Niveau der jährlichen Sickerwassermengen der weiteren Anbauvarianten wies nur geringe Unterschiede auf. Es betrug zwischen 80 mm (*Ertragsextensive Fruchtarten*) und 108 mm (*Bodenarten sL/AL/100*).

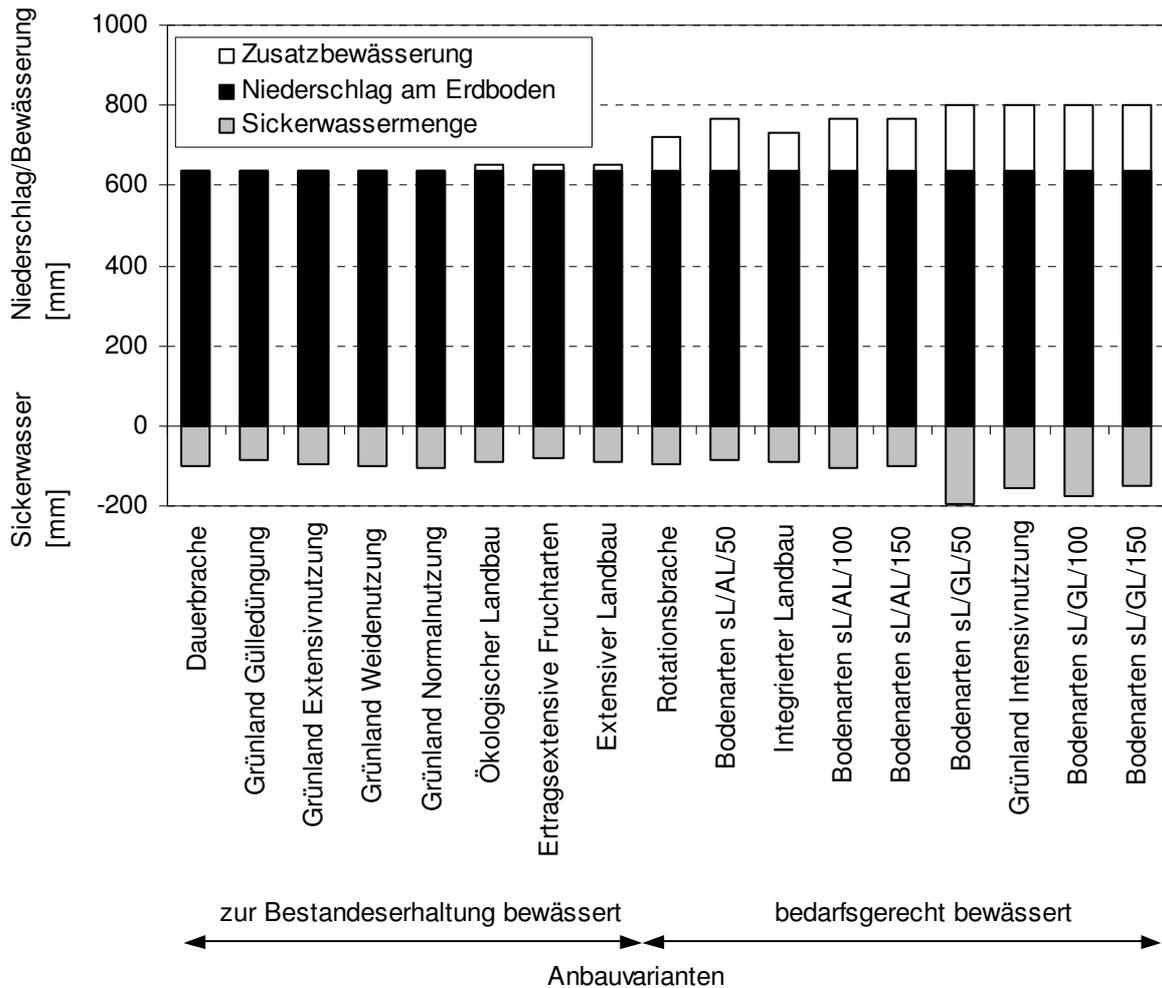


Abb. 49: Wasserhaushalt der 17 ausgewerteten Anbauvarianten der Lysimeterstation Falkenberg. Mittelwerte 1993/94 - 1997/98, geordnet nach steigendem Schwefeleintrag, vgl. Abb. 51

Wechselwirkung zwischen Schwefeleintrag und Sulfat-Schwefelaustrag

In allen 17 untersuchten Anbauvarianten wurde ein enger Zusammenhang zwischen dem mittleren jährlichen Schwefelgesamteintrag und dem mittleren jährlichen Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser festgestellt (Abb. 50). Das heißt, dass die Verringerung des Schwefelgesamteintrages zu einem geringeren Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser führt. Entsprechend stellt die Steuerung des Schwefelgesamteintrages eine geeignete Methode zur Verminderung der Belastung des Grundwassers mit Sulfat dar (vgl. Kapitel 2.4.2). Vor allem mit der Reduzierung der Zusatzbewässerung kann der Sulfat-Schwefelaustrag verringert werden.

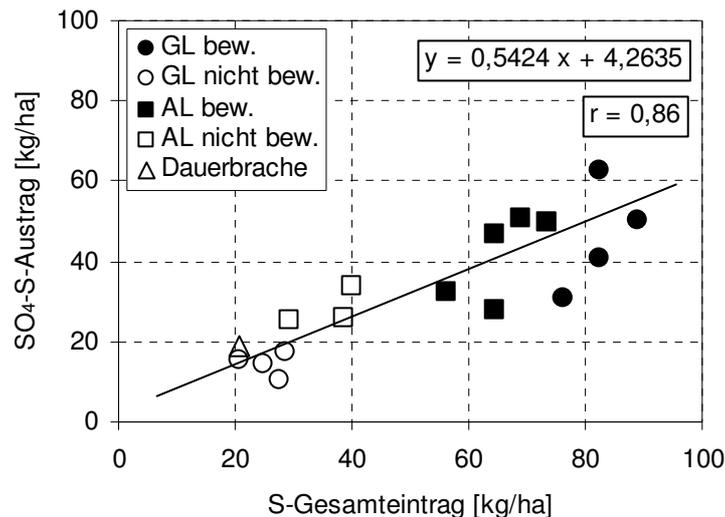


Abb. 50: Wirkung des mittleren jährlichen Schwefelgesamteintrages auf den Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser

In Abb. 51 sind alle 17 Anbauvarianten sortiert nach steigenden Schwefelgesamteinträgen dargestellt. Im Gegensatz zu Abb. 50 sind hier die Schwefelbilanzen der einzelnen Anbauvarianten aufgezeigt. Des Weiteren steigt in der Regel mit zunehmendem Schwefelgesamteintrag der Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser an. Wesentliche Unterschiede in diesem Verhalten werden im Folgenden erläutert.

Da auf der Lysimeterstation Falkenberg bei den bedarfsgerecht bewässerten Anbauvarianten der größte Teil des Schwefeleintrages über die Bewässerung erfolgte, war hier der mittlere jährliche Sulfat-Schwefelaustrag deutlich höher (z.B. *Grünland Intensivnutzung*: 63 kg/ha) als bei den nicht bewässerten Anbauvarianten (z.B. *Grünland Weidenutzung*: 10 kg/ha) (vgl. Abb. 50). Im Vergleich der Anbauvarianten *Bodenarten* wiesen die mit 50% der ortsüblichen Düngung bewirtschafteten Varianten einen deutlich geringeren Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser auf (*Bodenarten sL/GL/50*: 31 kg/ha, *Bodenarten sL/AL/50*: 28 kg/ha) als die mit 150% gedüngten Varianten (*Bodenarten sL/GL/150*: 50 kg/ha, *Bodenarten sL/AL/150*: 50 kg/ha). Der *Extensive Landbau* wird im Vergleich zum *Integrierten Landbau* mit der gleichen Fruchtfolge, jedoch mit einem verminderten Düngenniveau und ohne bedarfsgerechte Zusatzbewässerung bewirtschaftet. Hier führte der geringere jährliche Schwefelgesamteintrag (*Extensiver Landbau*: 40 kg/ha, *Integrierter Landbau*: 65 kg/ha) zu einem verminderten jährlichen Sulfat-Schwefelaustrag (*Extensiver Landbau*: 34 kg/ha, *Integrierter Landbau*: 47 kg/ha). Im Vergleich der 17 Anbauvarianten wies *Dauerbrache* mit 21 kg/ha den geringsten mittleren jährlichen Schwefelgesamteintrag auf. Da hier keine Abfuhr des Erntegutes erfolgte, war der jährliche Sulfat-Schwefelaustrag mit 19 kg/ha jedoch höher als bei 4 weiteren Anbauvarianten mit

höherem Schwefelgesamteintrag (*Grünland Gülledüngung, Grünland Extensivnutzung, Grünland Weidenutzung und Grünland Normalnutzung*).

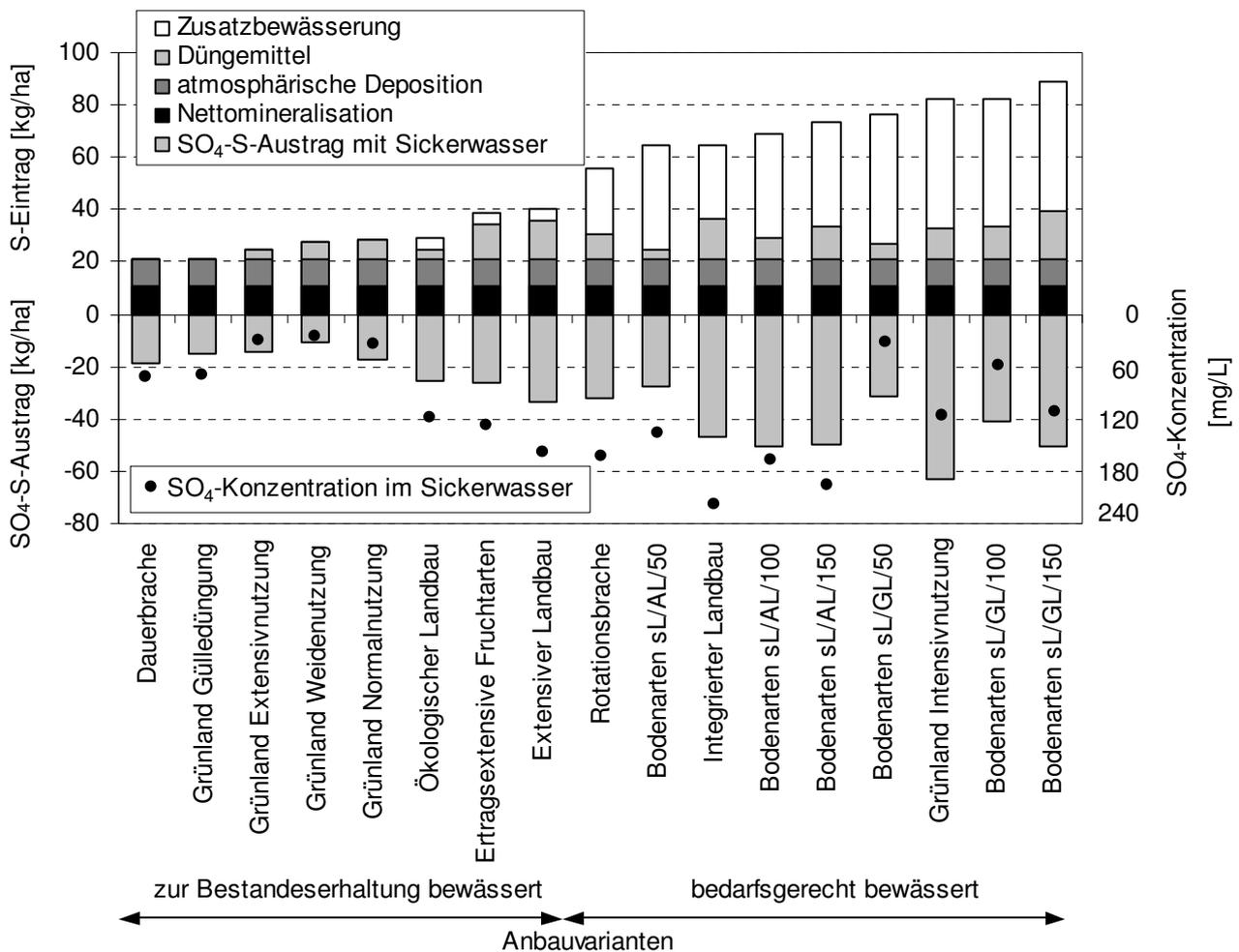


Abb. 51: Schwefelbilanzen sowie Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser der 17 ausgewerteten Anbauvarianten der Lysimeterstation Falkenberg (Mittelwerte 1993/94 - 1997/98)

Da im Vergleich der 17 Anbauvarianten die höchsten Schwefeleinträge über die Zusatzbewässerung erfolgten, ist die Verminderung der Zusatzbewässerung das effektivste Mittel zur Verringerung des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser. Es sei aber darauf hingewiesen, dass hohe Erträge gewährleistet werden müssen, da sonst der Schwefelentzug mit dem Erntegut abnimmt und die Gefahr steigender Sulfat-Schwefelausträge mit dem Sickerwasser besteht. Unter den betrachteten Anbauvarianten waren die Unterschiede im Schwefeleintrag mit der Zusatzbewässerung bedeutend größer als die Unterschiede im Schwefeleintrag mit der Düngung. Daher war eine Differenzierung der Wirkung des Schwefeleintrages mit der Düngung auf den Sulfat-Schwefelaustrag hier nicht möglich. Im Vorgriff auf Kapitel 3.5 sei erwähnt, dass mit der Verringerung des Schwefeleintrages mit Düngemitteln der Sulfat-Schwefelaustrag verringert werden kann. Die

Wirkung des Schwefelgesamteintrages auf die Sulfatkonzentration wird später erläutert (vgl. Seite 118).

Wirkung zwischen Schwefelentzug mit dem Erntegut und dem Sulfat-Schwefelaustrag

Die durchgeführten Maßnahmen zur Ertragssteigerung, wie Erhöhung des Düngenniveaus und bedarfsgerechte Zusatzbewässerung, waren unfreiwillig mit erhöhten Schwefelgesamteinträgen verbunden (Abb. 52).

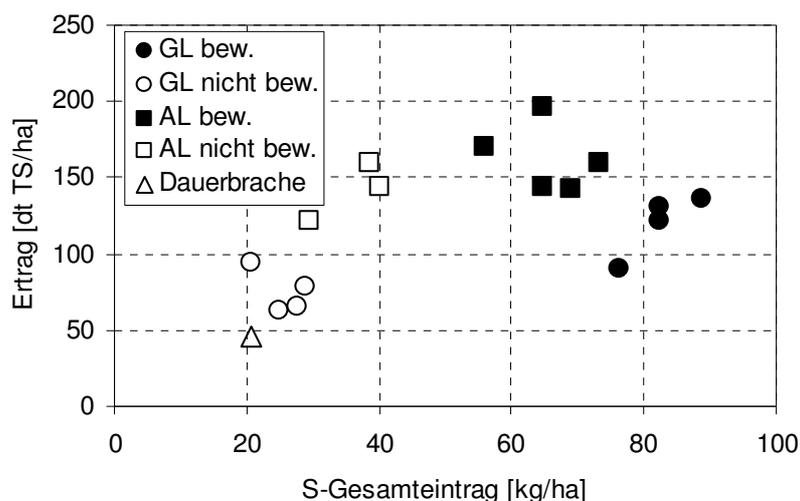


Abb. 52: Wirkung der ertragssteigernden Maßnahmen auf den Schwefelgesamteintrag und den Ertrag der 17 Anbauvarianten, gruppiert nach Dauerbrache, Ackerland und Grünland (Mittelwerte 1993/94 - 1997/98)

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Ertragssteigerung nicht die Folge des vermehrten Schwefelgesamteintrages war, da in den Pflanzen kein latenter Schwefelmangel festgestellt werden konnte. Vielmehr wurde dieser durch die Maßnahmen zur Ertragssteigerung, wie Erhöhung der Düngemittelintensität und Zusatzbewässerung verursacht. So wies nicht bewässertes *Grünland Normalnutzung* mit 78 dt TS/ha einen deutlich geringeren mittleren jährlichen Ertrag auf als bedarfsgerecht bewässertes *Grünland Intensivnutzung* mit 131 dt TS/ha. Durch die Maßnahmen zur Ertragssteigerung erfolgte ein vermehrter jährlicher Schwefelgesamteintrag von 53 kg/ha. Die Anbauvarianten *Extensiver Landbau* und *Integrierter Landbau* wurden mit der selben Fruchtfolge, jedoch unterschiedlichem Düng- und Bewässerungsniveau bewirtschaftet. Hier war die Ertragssteigerung (*Extensiver Landbau*: 144 dt TS/ha; *Integrierter Landbau*: 196 dt TS/ha) mit einem vermehrten jährlichen Schwefelgesamteintrag von 25 kg/ha verbunden.

Die gemessenen Schwefelgehalte im Erntegut wiesen in allen Fällen nur eine geringe Abhängigkeit vom jährlichen Schwefelgesamteintrag auf (Abb. 53).

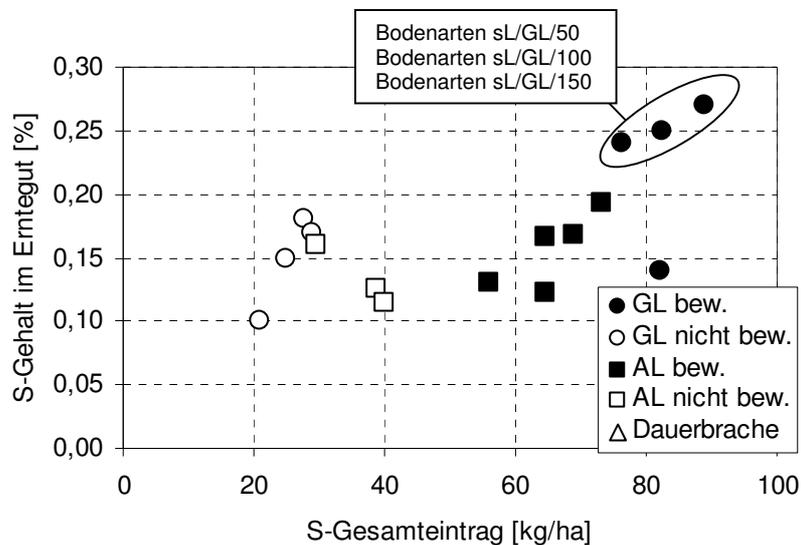


Abb. 53: Wirkung des mittleren jährlichen Schwefelgesamteintrages auf den Schwefelgehalt im Erntegut (Mittelwerte 1993/94 - 1997/98)

Es sind jedoch Unterschiede zwischen den mit Grünland und den mit Ackerland bewirtschafteten Anbauvarianten erkennbar. So wies das Erntegut der mit Grünland bewirtschafteten und bedarfsgerecht bewässerten Anbauvarianten *Bodenarten sL/GL/50*, *Bodenarten sL/GL/100* und *Bodenarten sL/GL/150* im Vergleich der weiteren mit Grünland bewirtschafteten und nicht bewässerten Anbauvarianten deutlich erhöhte mittlere Schwefelgehalte auf. Hingegen führte das vermehrte Schwefelangebot bei den mit Ackerland bewirtschafteten Anbauvarianten nur zu einer geringen Erhöhung der Schwefelgehalte in den Pflanzen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass auf den mit Ackerland bewirtschafteten Anbauvarianten verschiedene Fruchtfolgen angebaut wurden, die einen eindeutigen Vergleich der Schwefelgehalte im Erntegut erschweren. Bei vorliegendem Schwefelmangel ist ein veränderter Zusammenhang zwischen Schwefelgesamteintrag und dem Schwefelgehalt im Erntegut denkbar.

Ertragssteigernde Maßnahmen, die unfreiwillig mit einem erhöhten Schwefelgesamteintrag verbunden waren (z.B. Zusatzbewässerung), führten zu steigenden Erträgen und dadurch zu mehr Entzug. (Abb. 54). Da zwischen nicht bewässertem und bedarfsgerecht bewässertem Grünland sowohl eine Ertragssteigerung als auch erhöhte Schwefelgehalte im Erntegut festgestellt wurden, stieg hier der Schwefelentzug mit dem Erntegut bei steigendem Schwefelgesamteintrag stärker an (*Grünland Normalnutzung*: 13 kg/ha und *Grünland Intensivnutzung*: 30 kg/ha) als bei den mit Ackerland bewirtschafteten Anbauvarianten.

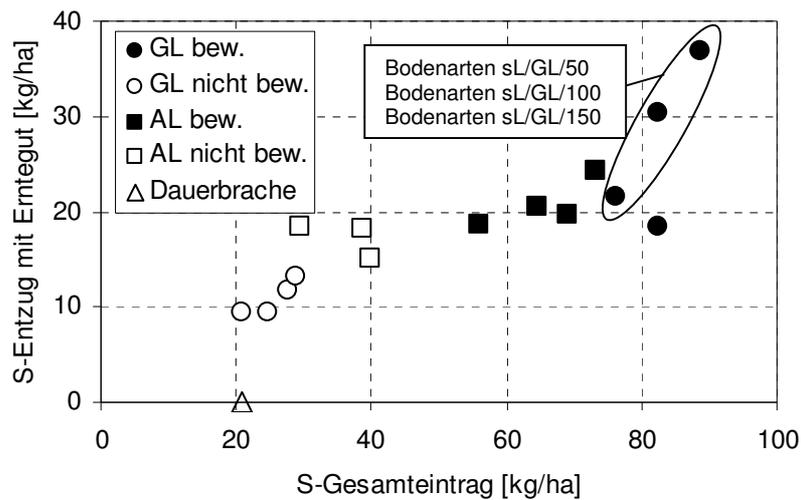


Abb. 54: Wirkung des mittleren jährlichen Schwefelgesamteintrages auf den Schwefelentzug mit dem Erntegut (Mittelwerte 1993/94 - 1997/98)

Der mit der Ertragssteigerung verbundene vermehrte Schwefelentzug mit dem Erntegut konnte den damit verbundenen zusätzlichen Schwefeleintrag aber nicht kompensieren. Daher wurden mit steigenden mittleren jährlichen Erträgen auch vermehrte Sulfat-Schwefelausträge mit dem Sickerwasser beobachtet (Abb. 55).

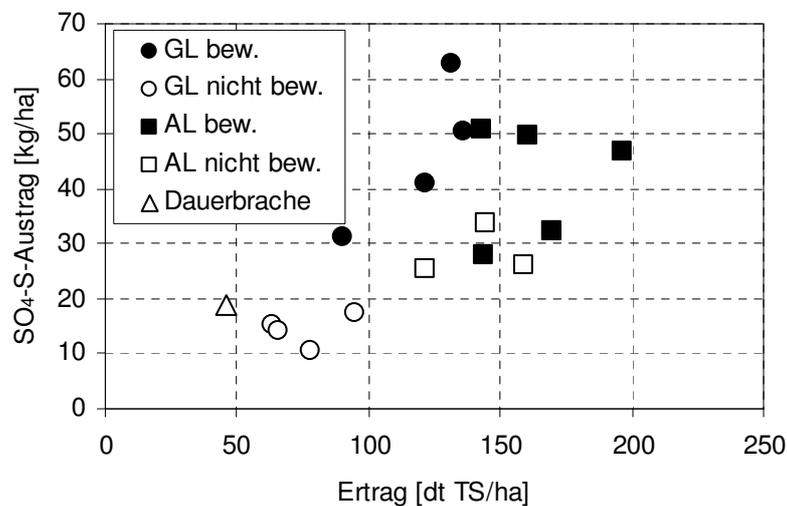


Abb. 55: Mittlerer jährlicher Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser in Abhängigkeit vom Ertrag (Mittelwerte 1993/94 - 1997/98)

Die Bewirtschaftungsstrategie der Maximierung der Schwefelabfuhr durch Ertragserhöhung stellt damit keine Lösung zur Verminderung des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser dar (vgl. Kapitel 2.4.2).

Die durchgeführten Maßnahmen zur Ertragssteigerung waren mit einer Erhöhung des Sulfat-Schwefelaustrages verbunden. Steigende Erträge verursachen durch den Zuwachs an Biomasse eine erhöhte Transpiration und damit verminderte jährliche Sickerwassermengen. Aus diesen Gründen wurde in der Regel mit steigendem jährlichen Erträgen eine Erhöhung der mittleren Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser festgestellt (Abb. 56).

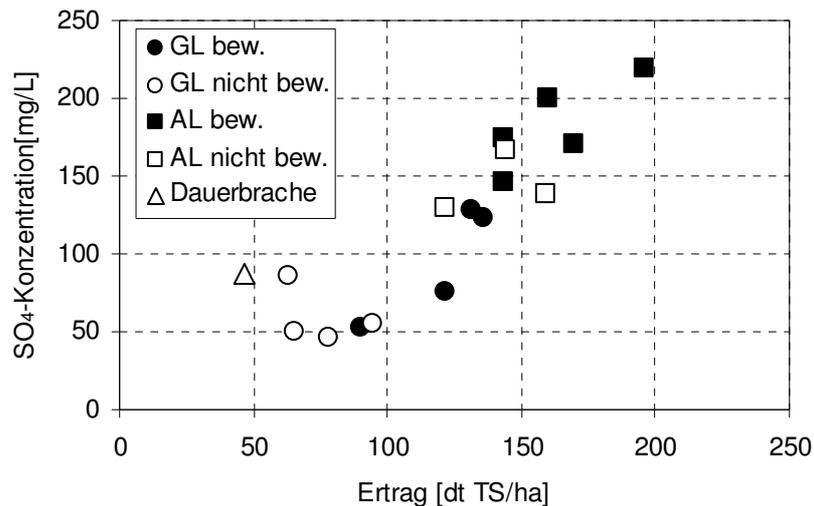


Abb. 56: Wirkung des mittleren jährlichen Ertrages auf die Sulfatkonzentration im Sickerwasser (Mittelwerte 1993/94 - 1997/98)

Im Jahresmittel stellte sich die geringste mittlere Sulfatkonzentration unter *Grünland Weidenutzung* (46 mg/L) und die höchste unter *Integrierten Landbau* (219 mg/L) ein. Bei 4 Anbauvarianten (*Bodenarten sL/GL/50*, *Bodenarten sL/GL/100*, *Bodenarten sL/GL/150* sowie *Grünland Intensivnutzung*) führten die hohen jährlichen Sickerwassermengen (vgl. Abb. 49) trotz hoher Sulfat-Schwefelausträge zu einer Verminderung der Sulfatkonzentrationen.

3.4.5 Zusammenfassung

Mit der Methode der Kumulativen Bilanzierung konnte gezeigt werden, dass es in Jahren mit geringem Sickerwasserabfluss zu einer Anreicherung des Schwefelvorrates im Boden kam, der in Jahren mit erhöhtem Sickerwasserabfluss zusätzlich zum „erwarteten“ Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser ausgewaschen wurde (instationärer Zustand). In diesen Phasen bestand zum Teil eine erhebliche Gefährdung des Grundwassers durch erhöhte Sulfat-Schwefelfrachten und -konzentrationen. Das Sickerwasser von 5 der 8 untersuchten Anbauvarianten wies hier Sulfatkonzentrationen auf, die über dem Indikatorwert von 240 mg/L lagen.

In Phasen, in denen kein vermehrter Schwefelvorrat mehr im Boden vorhanden war und der Sulfat-Schwefelgesamtaustrag weitgehend dem kalkulierten Schwefelgesamteintrag entsprach, befand sich das System in einem stationären Zustand. Anhand der Auswertung der stationären Zustände konnte gezeigt werden, dass die Verminderung des Schwefelgesamteintrages (1989/90 - 1994/95) bei den 8 betrachteten Anbauvarianten zu einem Rückgang des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser führte. Bei den nur zur Bestandessicherung bewässerten Anbauvarianten *Extensiver Landbau* und *Grünland Normalnutzung* wurde entsprechend der Entwicklung des Schwefelgesamteintrages bis 1999/00 eine weitere Verminderung der Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser festgestellt. Bei den mit *Dauerbrache* bewirtschafteten Flächen verblieben die Sulfatkonzentrationen auf dem Niveau von 1994/95. Durch den Anstieg der Sulfatkonzentrationen im Beregnungswasser kam es bei den Varianten *Bodenarten LÖ/AL/150*, *Bodenarten sL/AL/150*, *Bodenarten sL/GL/150*, *Integrierter Landbau* sowie *Dauerbrache mit Wiedereingliederung* nach der Dauerbrache zu einem Ansteigen der Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser.

Eine Verminderung des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser kann durch die Verringerung des Schwefelgesamteintrages erreicht werden. In den untersuchten Anbauvarianten wurden hohe Schwefelmengen mit dem Beregnungswasser eingetragen. Die Steigerung des Schwefelentzuges mit dem Erntegut durch eine Ertragssteigerung oder die Erhöhung des Schwefelgehaltes im Erntegut war als Steuerungsmaßnahme nicht geeignet. Durch hohe Sulfatkonzentrationen im Beregnungswasser waren derartige Maßnahmen unfreiwillig mit einem vermehrten Schwefeleintrag verbunden, der durch den erhöhten Schwefelentzug nicht kompensiert werden konnte.

3.5 Auswirkungen von Schwefeldüngemitteln

3.5.1 Versuchsbedingungen

In den vorangegangenen Kapiteln (3.4.2 – 3.4.4) ist gezeigt worden, dass es auf dem Gebiet der neuen Bundesländer seit dem Beginn der 90er Jahre durch die Verminderung der atmosphärischen Sulfat-Schwefeldeposition und durch die Umstellung auf andere Düngemittelarten zu einem Rückgang des Schwefelgesamteintrages kam. Durch diese Entwicklung kam es in vielen Gebieten der BRD vermehrt zu Schwefelmangel bei landwirtschaftlichen Kulturen (KNUDSEN & PETERSEN, 1993; LINK, 1997; SOMMER et al., 1993). So forcierte die Düngemittelindustrie in den letzten Jahren zunehmend den Einsatz von Schwefeldüngemitteln. Nach KALI UND SALZ (1999) führt „... der starke Rückgang des Schwefeleintrages aus der Luft ... in vielen Regionen zur Schwefelunterversorgung der Pflanzen. ESTA[®] Kieserit ... enthält die Nährstoffe Magnesium und Schwefel in voll

wasserlöslicher und somit sofort pflanzenverfügbarer Form“. HYDRO AGRI (1999) warb mit dem folgenden Argument: „Durch die Rauchgasentschwefelungsanlagen sind die Schwefeleinträge ... zurückgegangen. Dies reicht zur Versorgung der Kulturen nicht mehr aus, Schwefel muss daher wieder gezielt gedüngt werden“. Mit derartigen Pauschalisierungen suggeriert die Düngemittelindustrie den vorbeugenden Ersatz herkömmlicher schwefelarmer mineralischer Düngemittel wie z.B. KAS durch schwefelhaltige Düngemittel wie z.B. Hydrosulfan. Aber nicht im gesamten Gebiet der BRD wurde Schwefelmangel festgestellt, da der Schwefelvorrat im Boden oftmals noch zur Versorgung der Pflanzen ausreichend ist. Die Auswirkungen von Schwefeldüngemitteln auf den Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser muss unter den oben genannten Bedingungen geklärt werden.

Zur Beurteilung der Auswirkungen von Schwefeldüngemitteln auf den Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser wurde auf der Lysimeterstation Falkenberg im Jahr 2000/01 in Abstimmung mit dem Zentrum für Agrarlandschafts- und Landnutzungsforschung Müncheberg auf insgesamt 6 Anbauvarianten ein neues Bewirtschaftungsregime Schwefeldüngung angelegt, welches bereits im Kapitel 3.4.1 ausführlich erläutert wurde:

- Ackerland KAS-Düngung
- Ackerland Hydrosulfan-Düngung
- Ackerland Kieserit-Düngung
- Ackerland SSA-Düngung
- Grünland KAS-Düngung
- Grünland Hydrosulfan-Düngung.

Konventionelle Lysimeterversuche eignen sich sehr gut zur Beschreibung und mengenmäßigen Erfassung von Stoffeinträgen und Stoffverlagerungen im Boden. Soll der Schwefelkreislauf aber im Detail analysiert oder verschiedene Schwefelquellen identifiziert werden, stößt man hier schnell an die Grenzen der Aussagekraft, da einzelne Stoffe nur schlecht differenziert werden können. Die Untersuchung der stabilen Isotope stellt eine ausgezeichnete Methode zur detaillierteren Beschreibung von Stoffkreisläufen dar (KNÖLLER & TRETTIN, 2003). Zur Quantifizierung des Anteils der verwendeten Schwefeldüngemittel am Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser wurden daher ab Januar 2000 die Sickerwässer der so bewirtschafteten Lysimeter auf die Gehalte des stabilen Isotops ^{34}S untersucht, da diese in den angewandten Düngemitteln verschieden sind (vgl. Kapitel 2.5).

Bereits nach der Düngeverordnung des BMELF (1996) ist im Sinne einer ordnungsgemäßen Landwirtschaft bei Düngungsmaßnahmen die Höhe der notwendigen Nährstoffzufuhr zu prüfen. Dies gilt auch für den Nährstoff Schwefel. Um bei der Anlage des neuen Bewirtschaftungsregimes „Schwefel-Düngung“ diesen Grundsatz zu berücksichtigen, wurde auf den Lysimetern, die in diesen Versuch involviert wurden, im Jahr vor dem Versuchsbeginn (1999/00) eine Schwefelbilanz erstellt und der Schwefelgehalt im Erntegut untersucht.

3.5.2 Wasserhaushalt

Im Mittel der Jahre 2000/01 und 2001/02 betrug der am Erdboden gemessene Niederschlag 678 mm. Die Höhe der mittleren jährlichen Zusatzbewässerung betrug auf *Grünland* 135 mm und auf *Ackerland* 108 mm. Die mittleren jährlichen Sickerwassermengen der beiden mit *Grünland* bewirtschafteten Anbauvarianten *Grünland KAS-Düngung* (199 mm) und *Grünland Hydrosulfan-Düngung* (189 mm) unterschieden sich um 10 mm. Unter den mit *Ackerland* bewirtschafteten Anbauvarianten wiesen *Ackerland KAS-Düngung* und *Ackerland Hydrosulfan-Düngung* jeweils 86 mm sowie *Ackerland Kieserit-Düngung* und *Ackerland SSA-Düngung* jeweils ca. 118 mm Sickerwasser auf. Es wird eingeschätzt, dass der Unterschied von jährlich 32 mm Sickerwasser einen nur geringen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der mit *Ackerland* bewirtschafteten Lysimeter besitzt.

3.5.3 Schwefelbilanz

Voruntersuchung

Für die Böden der verwendeten Lysimeter (sL) wurde eine jährliche Schwefelnetto-mineralisation von 10,5 kg/ha berechnet (vgl. Kapitel 3.4.2). Die jährliche atmosphärische Sulfat-Schwefeldeposition war bis zu diesem Zeitpunkt auf 6 kg/ha abgesunken und der jährliche Schwefeleintrag mit mineralischen Düngemitteln betrug auf den betrachteten Varianten ca. 3 kg/ha. Der größte Schwefeleintrag erfolgte in diesem Jahr mit der Zusatzbewässerung. Die durchschnittlichen Sulfatkonzentrationen im Beregnungswasser betrugen 120 mg/L. Somit erfolgte durch die Zusatzbewässerung in Höhe von 85 mm bei *Ackerland* und 250 mm bei *Grünland* ein Schwefeleintrag über diesen Pfad von 34 kg/ha bzw. 100 kg/ha. Im Jahr 1999/00 wurden bei den als *Ackerland* bewirtschafteten Varianten insgesamt 54 kg S/ha und bei den als *Grünland* bewirtschafteten Varianten 120 kg S/ha eingetragen.

Der Schwefelentzug durch Wintergerste betrug 1999/00 zwischen 25 kg/ha (*Ackerland SSA-Düngung*) und 28 kg/ha (*Ackerland Kieserit-Düngung*). Durch Grünland wurden dem Boden 27 kg/ha (*Grünland KAS-Düngung*) bzw. 32 kg/ha (*Grünland-Hydrosulfan-Düngung*) entzogen. Damit bestand im Jahr 1999/00 auf den betrachteten Anbauvarianten ein deutlicher Schwefelüberschuss. Da auch innerhalb der weiteren Glieder der Fruchtfolge der mit Ackerland bewirtschafteten Varianten (Winterweizen - Kartoffeln - Wintergerste - Mais - Zuckerrüben) keine Fruchtart mit besonders hohem Schwefelentzug enthalten ist, erschien eine Schwefeldüngung unter dem Gesichtspunkt der Schwefelversorgung der Pflanzen nicht notwendig.

Im Jahr 1999/00 betrugen die trockenmassebezogenen Schwefelgehalte der in diesem Jahr angebauten Wintergerste ca. 0,24% im Haupterntegut und ca. 0,06% im Nebenerntegut (vgl. Anhang A9). EULENSTEIN et al. (2003) ermittelten aus bundesweit erhobenen Daten für diese Fruchtart durchschnittliche Schwefelgehalte von 0,14% im Haupterntegut und 0,10% im Nebenerntegut. Auch auf den mit Grünland bewirtschafteten Lysimetern lagen die gemessenen Schwefelgehalte (*Grünland KAS-Düngung*: 0,22%, *Grünland Hydrosulfan-Düngung*: 0,25%) in der bundesweit durchschnittlichen Größenordnung von 0,22% bei der ein Schwefelmangel weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Die Voruntersuchungen der Schwefelgehalte des Erntegutes und der Schwefelbilanz ergaben also keinen Hinweis auf die Notwendigkeit einer zusätzlichen Schwefeldüngung. Die Anlage des Schwefel-Düngeversuches erfolgte trotzdem, um die Auswirkung von pauschal angewendeten Schwefeldüngemitteln, wie sie von der Schwefeldüngemittelindustrie empfohlen wird, auf Böden mit hohen Schwefelgehalten zu untersuchen.

Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser

Die Ergebnisse des Schwefel-Düngeversuches bestätigen die in Kapitel 3.4 gewonnenen Erkenntnisse zur Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages. Mit steigender gedüngter Schwefelmenge vergrößerte sich der Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser. Letztlich wurde bei den 6 untersuchten Anbauvarianten die gesamte durch den Schwefeldünger eingetragene Schwefelmenge mit dem Sickerwasser ausgetragen (Abb. 57).

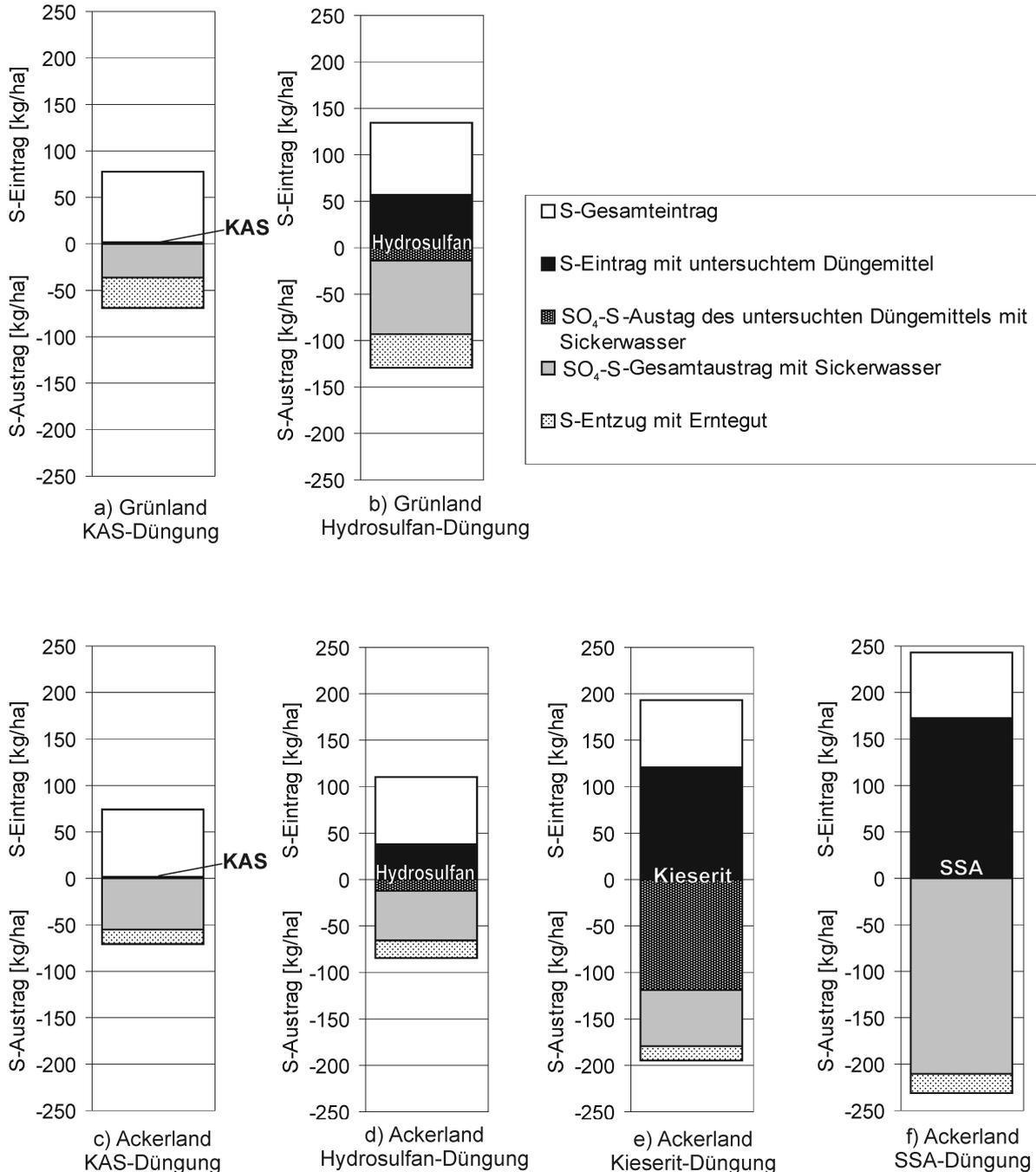


Abb. 57: Mittlere jährliche Schwefelbilanzierung der Anbauvarianten des Bewirtschaftungsregimes Schwefel-Düngung (2000/01 - 2001/02)
 a) Grünland KAS-Düngung, b) Grünland Hydrosulfan-Düngung,
 c) Ackerland KAS-Düngung, d) Ackerland Hydrosulfan-Düngung,
 e) Ackerland Kieserit-Düngung, f) Ackerland SSA-Düngung

Allerdings waren die Anteile des Düngemittels am Sulfat-Schwefel im Sickerwasser verschieden. Auf den mit Grünland bewirtschafteten Anbauvarianten wurde im Mittel der Jahre 2000/01 - 2001/02 durch Nettomineralisation, atmosphärische Deposition und Zusatzbewässerung 76 kg S/ha eingetragen. Zusätzlich gelangten durch das Düngemittel KAS auf der mit Grünland KAS-Düngung bewirtschafteten Fläche ca. 1 kg S/ha in den

Boden, so dass der jährliche Schwefelgesamteintrag 77 kg/ha betrug (Abb. 57a). Durch den Ersatz dieses Düngemittels mit Hydrosulfan (gleiches Stickstoffdüngeniveau) wurde auf der Anbauvariante *Grünland Hydrosulfan-Düngung* der mittlere jährliche Schwefelgesamteintrag mit 134 kg/ha kalkuliert (Abb. 57b). Im Vergleich der beiden Anbauvarianten führte bei *Grünland Hydrosulfan-Düngung* der jährliche Mehreintrag von 57 kg S/ha zu einer Erhöhung des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser um 56 kg/ha. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopenuntersuchung des Sickerwassers ergab, dass davon 14 kg S/ha direkt vom applizierten Hydrosulfan stammten (vgl. Anhang A9). Die nicht mit dem Sickerwasser ausgetragene Menge Hydrosulfan (44 kg S/ha) wurde vermutlich bevorzugt von der Vegetation aufgenommen oder gegen vorhandene Schwefelspeicher im Boden (mineralischer und organischer Schwefel) ausgetauscht.

Ein ähnliches Verhalten zeigte sich im Vergleich der mit *Ackerland* bewirtschafteten Anbauvarianten *Ackerland KAS-Düngung* (Abb. 57c) und *Ackerland Hydrosulfan-Düngung* (Abb. 57d). Hier führte der Mehreintrag durch die Düngung mit Hydrosulfan zu einer Erhöhung des jährlichen Schwefelgesamteintrages um 36 kg/ha (*Ackerland KAS-Düngung*: 74 kg/ha und *Ackerland Hydrosulfan-Düngung*: 110 kg/ha). Unter der Anbauvariante *Ackerland Hydrosulfan-Düngung* führte der jährliche Mehreintrag zu einem erhöhten Sulfat-Schwefelaustrag um nur 10 kg S/ha (*Ackerland KAS-Düngung*: 56 kg/ha und *Ackerland Hydrosulfan-Düngung*: 66 kg/ha). Dieser Mehraustrag wurde hauptsächlich durch den vom Hydrosulfan eingetragenen Schwefel hervorgerufen, da die $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopenuntersuchung des Sickerwassers einen mittleren jährlichen Hydrosulfan-Schwefelaustrag von 12 kg/ha ergab. Somit wurden jährlich 24 kg S/ha (36 kg S/ha Mehreintrag abzüglich 12 kg S/ha Hydrosulfanaustrag) des applizierten Hydrosulfan-Schwefels nicht mit dem Sickerwasser ausgetragen. Diese Schwefelmenge führte zu einem Anreichern des Schwefelvorrates im Boden. Nach den in Kapitel 3.4.3 gewonnenen Erfahrungen mit der Methode der Kumulativen Bilanzierung ist zu erwarten, dass diese Schwefelmenge in Zeiten mit erhöhten Sickerwassermengen über das Sickerwasser oder das Erntegut ausgetragen wird.

Bei der Anbauvariante *Ackerland Kieserit-Düngung* (Abb. 57e) wurde zusätzlich zu der bei *Ackerland KAS-Düngung* durchgeführten Bewirtschaftung das Düngemittel Kieserit verwendet. Durch diesen Pfad erfolgte ein jährlicher Mehreintrag von 120 kg S/ha. Nach der $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopenuntersuchung des Sickerwassers wurde der eingetragene Schwefel nahezu vollständig mit dem Sickerwasser ausgetragen (119 kg/ha). Im Vergleich zur ausschließlich mit KAS gedüngten Variante *Ackerland KAS-Düngung* wurde ein um 123 kg/ha erhöhter

jährlicher Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser ermittelt (*Ackerland KAS-Düngung*: 56 kg/ha und *Ackerland Kieserit-Düngung*: 179 kg/ha).

Auf einer weiteren Anbauvariante (*Ackerland SSA-Düngung*) wurde das bei *Ackerland KAS-Düngung* verwendete Düngemittel KAS bei gleichbleibendem Stickstoffdüngenniveau durch SSA ersetzt (Abb. 57f). Es erfolgte ein jährlicher Mehreintrag von 172 kg S/ha (jährlicher Schwefelgesamteintrag 246 kg/ha). Im Vergleich der beiden Anbauvarianten kam es bei *Ackerland SSA-Düngung* zu einem erhöhten jährlichen Sulfat-Schwefelaustrag um 165 kg/ha (Sulfat-Schwefelaustrag mit Sickerwasser *Ackerland SSA-Düngung*: 211 kg/ha). Die $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopenuntersuchung des Sickerwassers zeigte, dass kein durch das Düngemittel SSA applizierter Schwefel mit dem Sickerwasser ausgetragen wurde. Dieser muss somit gegen andere im System befindliche Schwefelspeicher ausgetauscht worden sein. Es ist anzumerken, dass der durchschnittliche $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sickerwassers vor der SSA-Düngung mit ca. 6,3‰ nur um ca. 1,2‰ über dem des SSA-Schwefels lag. Entsprechend sind beim Durchbruch des SSA im Sickerwasser die zu erwartenden Betragsänderungen relativ klein und mögliche Messfehler groß.

Schwefelentzug mit dem Erntegut

Die trockenmassebezogenen Schwefelgehalte des Erntegutes der mit einer speziellen Schwefeldüngung bewirtschafteten Anbauvarianten waren, im Vergleich zu den normalgedüngten Anbauvarianten (*Grünland KAS-Düngung* und *Ackerland KAS-Düngung*), im Jahr 2000/01 (Grünland, Silomais) nicht und im Jahr 2001/02 (Grünland, Zuckerrüben) deutlich erhöht (vgl. Anhang A9). Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, dass der applizierte Schwefeldünger erst im Jahr nach der Düngung von den Pflanzen aufgenommen werden kann. So wurde in diesem Jahr im Erntegut der Anbauvariante *Grünland KAS-Düngung* ein Schwefelgehalt von 0,23% und bei *Grünland Hydrosulfan-Düngung* ein Schwefelgehalt von 0,27% gemessen. Unter den mit Ackerland bewirtschafteten Lysimetern ergab sich für die Schwefelgehalte des Nebenerntegutes (Zuckerrübe Blatt) die folgende Reihung: *Ackerland KAS-Düngung* 0,28%, *Ackerland Kieserit-Düngung* 0,30%, *Ackerland SSA-Düngung* 0,35%, *Ackerland Hydrosulfan-Düngung* 0,35%.

3.5.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse des Bewirtschaftungsregimes Schwefel-Düngung haben gezeigt, dass der durch die zusätzliche Schwefeldüngung verursachte Schwefelmehreintrag zu einem Ansteigen des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser um etwa diesen Betrag führte. Der Anteil des Düngemittel-Schwefels war jedoch in Abhängigkeit vom verwendeten Mineraldünger verschieden. Im Mittel der Jahre 2000/01 - 2001/02 betrug der Anteil des

Hydrosulfan-Schwefels am gesamten im Sickerwasser gemessenen Sulfat bei *Grünland* und bei *Ackerland* ca. 16% und der des Kieserit-Schwefels 66%. Der Schwefel des SSA konnte im Sickerwasser nicht nachgewiesen werden. Es wird davon ausgegangen, dass die verschiedenen Schwefelformen der Düngemittel im Boden mit unterschiedlicher Geschwindigkeit verlagert bzw. gegen andere Schwefelspeicher ausgetauscht wurden. Auch eine unterschiedliche Pflanzenverfügbarkeit muss in Betracht gezogen werden. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen (großer Schwefelvorrat im Boden) ist für eine grundwasserschonende Landbewirtschaftung von der Verwendung von Schwefeldüngemitteln abzuraten. In Gebieten mit Schwefelmangel ist eine andere Wirkung von Schwefeldüngemitteln auf den Sulfat-Schwefelaustrag denkbar. Es ist anzumerken, dass der Versuchszeitraum von 2 Jahren (2000/01 - 2001/02) für eine abschließende Beurteilung nicht ausreichend ist. Daher ist die Weiterführung der Schwefel-Düngeversuche sinnvoll. Die hier erzielten Ergebnisse des Bewirtschaftungsregimes Schwefel-Düngung gelten nur für Pflanzen die ausreichend mit Schwefel versorgt sind. Des Weiteren wird darauf verwiesen, dass Pflanzen mit besonders hohem Schwefelentzug (z.B. Raps) nicht untersucht wurden. Hier ist ein anderes Austragsverhalten der applizierten Düngemittel zu erwarten.

4 Diskussion und Forschungsbedarf

Die europäische Wasserpolitik setzt neue Maßstäbe zum nachhaltigen Umgang mit den Grundwasserressourcen. In diesem Zusammenhang stellt sich auch die Frage nach der Bedeutung des Sulfats im Grundwasser und in dem daraus gewonnenen Trinkwasser. In zahlreichen Wasserfassungen der Lockergesteinsgrundwasserleiter Deutschlands war in den vergangenen 25 Jahren ein signifikanter Anstieg der Sulfatkonzentration im Rohwasser zu verzeichnen. Zur Einhaltung des Indikatorwertes von 240 mg/L waren an einigen Standorten bereits wasserwirtschaftliche und technologische Maßnahmen erforderlich. Ziel der vorliegenden Arbeit war die Klärung wesentlicher Zusammenhänge beim Schwefeleintrag und -transport durch den Boden in Richtung Grundwasser. Durch die Auswertung bereits vorhandener Lysimeterdaten und die Anlage neuer Experimente auf Lysimetern und im Freiland wurden insbesondere die folgenden Schwerpunkte untersucht:

- Differenzierung des Sulfat-Schwefelaustrages nach Quellen
- Ermittlung der Sulfatretardation in Böden
- Bilanzierung des Sulfat-Schwefelaustrages
- Evaluierung von Möglichkeiten zur Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages
- Aufklärung der Auswirkung von Schwefeldüngemitteln auf den Sulfat-Schwefelaustrag.

Differenzierung des Sulfat-Schwefelaustrages nach Quellen

Die Differenzierung des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser wurde am Beispiel von 24 Lysimetern der Station Brandis getrennt nach geogenen und nicht geogenen Quellen durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass Sulfatkonzentrationen im Grundwasser die den Indikatorwert von 240 mg/L überstiegen unter den durchgeführten Versuchsbedingungen zum überwiegenden Teil aus geogenen Quellen stammten. Mit steigendem Anteil geogener Quellen im Sickerwasser vermindern sich die Möglichkeiten zur Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages durch landwirtschaftliche Maßnahmen.

Im Rahmen dieser Arbeit war eine detaillierte Untersuchung der einzelnen geogenen Schwefelquellen in den Lysimeterböden nicht möglich. Solche Untersuchungen waren auch nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit. Da in einigen Grundwasserleitern der Herkunftsflächen der Lysimeterböden bereits Sulfatkonzentrationen von mehr als 500 mg/L gemessen wurden, sind weiterführende Untersuchungen, z.B. durch die Beprobung des Bodens vor Ort, sinnvoll. Bei der quantitativen Betrachtung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die Differenzierung der Quellen aus den mittleren Sickerwassermengen und Sulfatkonzentrationen der Jahre 1994 - 2000 berechnet wurde. Da über diesen Zeitraum sowohl der Schwefelgesamteintrag als auch der Sulfat-Schwefelaustrag einen

relativ starken Gradienten aufwies, war die Bildung von Mittelwerten über die Jahre 1994 - 2000 nicht optimal. Des Weiteren muss davon ausgegangen werden, dass sich durch die unterschiedliche mittlere Verweilzeit des Sickerwassers in den Lysimetern, die zwischen 2 a bis 12 a betrug, Schwefel aus unterschiedlichen Eintragszeiträumen im Lysimeterkörper befand. Dennoch eignen sich die Lysimeter der Station Brandis, um mit der angewandten Methodik eine Differenzierung des Sulfat-Schwefelaustrages nach Quellen vorzunehmen und für das Grundwasser Herkunftsflächen bezüglich einer Gefährdung durch den Eintrag geogener Schwefelquellen abzuschätzen.

Ermittlung der Sulfatretardation in Böden

Beim Transport des in den Boden eingetragenen oder mobilisierten Schwefels ist die Verlagerungsgeschwindigkeit, respektive die Sulfatretardation, von großer Bedeutung. Durch den Vergleich der charakteristischen Entwicklung des Schwefelgesamteintrages in die Lysimeter der Station Brandis mit der Entwicklung des Sulfat-Schwefelaustrages wurden Hinweise auf eine Retardation von Sulfat während des Transportes durch die ungesättigte Bodenzone gefunden. Da gesicherte Daten zum Schwefelgesamtein- und Sulfat-Schwefelaustrag nur über einen Zeitraum von 7 Jahren (1994 - 2001) zur Verfügung standen, die mittlere Verweilzeit des Sickerwassers aber bis zu 12 Jahren betrug, war die Quantifizierung der Sulfatretardation nicht möglich. Jedoch wurden die in Brandis ermittelten Ergebnisse durch weitere Versuche zur Sulfatretardation auf den Lysimetern der UFZ-Forschungsstelle Falkenberg und im Freiland bestätigt.

Bei diesen Versuchen wurden zur Erfassung der Wasser- und Sulfatbewegung im Boden Kaliumbromid (KBr) und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bzw. Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) verwendet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Tonfraktion einen wesentlichen Einfluss auf die Sulfatretardation besitzt. Die stärkste Sulfatretardation ($R_{\text{SO}_4} = 2,5$) wurde bei einem Tongehalt im Boden von 48 % im Untersuchungsgebiet Mockritz ermittelt. Prinzipiell ist eine Sorption von Sulfat an verschiedenen Bodeninhaltsstoffen, wie z.B. Al- und Fe-Hydroxiden, Sesquioxiden, organischer Substanz und Tonmineralen möglich.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Sorptionsstärke der Tonfraktion innerhalb eines Untersuchungsgebietes weitgehend konstant ist. Jedoch wurden Unterschiede in der Sorptionsstärke zwischen den Untersuchungsgebieten festgestellt. Hieraus wird gefolgert, dass der Tongehalt im Boden nicht die eigentliche Ursache, sondern nur ein Maß für die Sulfatretardation darstellt. In der Aufklärung der ursächlichen Zusammenhänge der Sulfatretardation im Boden wird weiterer Forschungsbedarf gesehen.

Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Berechnung des Retardationsfaktors (R) mit den Gesetzen der Chromatographie aus dem Gebiet der chemischen Analytik mit guter Näherung möglich ist (vgl. Gleichung (2.9) und Gleichung (2.10)). Die hierfür angewendeten Formeln gehen auf die Stofftransportgleichung zurück. Der Vergleich zur Chromatographie wurde gewählt, da hier Retardationsvorgänge sehr gut untersucht sind und sie einen anschaulichen Vergleich mit den durchgeführten Tracerversuchen ermöglichen.

In die Berechnung des Retardationsfaktors (R) geht das Phasenverhältnis (β) ein, welches aus dem Verhältnis des Gesamtporenvolumens und des Volumens der festen Bodenmatrix gebildet wird (vgl. Gleichung (2.12)). Im mathematischen Sinn gilt die angewandte Beziehung nur für den wassergesättigten Boden. Diese Bedingung wird im Bereich der ungesättigten Bodenzone nur an wenigen Tagen eines Jahres hinreichend erfüllt. In erster Näherung wurde daher davon ausgegangen, dass die vom Porenwasser benetzte Bodenfläche in dem selben Maße abnimmt wie die Poren weniger mit Wasser gefüllt sind, somit das Verhältnis von Porenwasser zu benetztem Boden erhalten bleibt und die Gleichung (2.12) zur Berechnung des Phasenverhältnisses angewandt werden kann. Diese Annahme stellt nur eine Näherung dar, die durch die erzielten Ergebnisse aber bestätigt wurde. In der Untersuchung des Phasenverhältnisses in der ungesättigten Bodenzone, durch die Anlage von Labor- und Freilandexperimenten, wird Bedarf für weiterführende Untersuchungen gesehen.

Bilanzierung des Sulfat-Schwefelaustrages

Die unterschiedlichen Schwefelquellen und die Sulfatretardation im Boden besitzen einen wesentlichen Einfluss auf den Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser. Auf Grund der Vielzahl differenzierter Landbewirtschaftungsregime und der langjährig vorliegenden Messreihen sind die Lysimeter der UFZ-Forschungsstelle Falkenberg sehr gut für detaillierte Untersuchungen zum Sulfat-Schwefelaustrag unter landwirtschaftlich genutzten Flächen geeignet. Bei der Auswertung der Versuche muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Anlage der Versuche ursprünglich nicht zur Untersuchung des Schwefelhaushaltes, sondern unter den Gesichtspunkten der Ertragssteigerung und der Auswaschung der Nährelemente N, P und K erfolgte. Daher wurden die Sulfatkonzentrationen im Sickerwasser erst ab Mai 1991 und die Schwefelgehalte im Erntegut ab 2000 erfasst. Für die Bilanzierung des Schwefelhaushaltes bis 2000 mussten die Schwefelgehalte im Erntegut auf der Grundlage der in den Jahren 2000 und 2001 gemessenen Werte abgeschätzt werden. Des Weiteren waren die Gehalte an organischem Schwefel im Boden sowie die Nettomineralisationsrate der organischen Substanz nicht bekannt. Sie mussten abgeschätzt werden. Hieraus resultieren Fehler bei der Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Lysimeter der Station

Falkenberg. Dennoch waren die erzielten Ergebnisse plausibel. Für künftige Bilanzierungen des Schwefelhaushaltes wird es als sinnvoll erachtet, die Nettomineralisation detaillierter zu erforschen.

Evaluierung von Möglichkeiten zur Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages

Aus der Erfassung der Komponenten des Schwefelhaushaltes der Lysimeter der Anlage Falkenberg wurden Strategien zur Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages unter landwirtschaftlich genutzten Flächen abgeleitet. Eine Verminderung des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser kann durch die Verringerung des Schwefelgesamteintrages erreicht werden. Die Steigerung des Schwefelentzuges mit dem Erntegut durch eine Ertragssteigerung oder die Erhöhung der Schwefelgehalte im Erntegut ist als Steuerungsmaßnahme nicht geeignet. Derartige Maßnahmen waren mit einem unfreiwilligen vermehrten Schwefeleintrag verbunden, der durch den erhöhten Schwefelentzug nicht kompensiert werden konnte.

In dieser Auswertung wurde keine Differenzierung zwischen den angebauten Fruchtarten durchgeführt, da die Wirkung des Schwefelentzuges der aufeinanderfolgenden Fruchtarten auf den Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser nicht voneinander abgegrenzt werden konnte. Die Ergebnisse dieser Auswertung beschränken sich auf die Fruchtarten, die auf der Lysimeterstation Falkenberg bereits langjährig angebaut wurden. Dadurch liegen keine Ergebnisse zur Verwendung von Pflanzen mit besonders hohem Schwefelentzug (z.B. Raps) vor. Hierbei kann eine Modifikation der erarbeiteten Strategien zur Steuerung des Sulfat-Schwefelaustrages nicht ausgeschlossen werden. Zur Aufklärung des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser unter Pflanzen mit besonders hohem Schwefelentzug, stellt die Anlage weiterer Lysimeterversuche ein wichtiges Instrument dar.

Aufklärung der Auswirkung von Schwefeldüngemitteln auf den Sulfat-Schwefelaustrag

Auf Grund des Rückganges des Schwefeleintrages aus atmosphärischer Deposition sowie durch Begleitstoffe in Düngemitteln wird in den letzten Jahren in vielen Regionen Deutschlands in der Landwirtschaft eine gezielte Schwefeldüngung in Erwägung gezogen. Zur Bewertung der Auswirkungen von Schwefeldüngemitteln auf den Sulfat-Schwefelaustrag wurde im Jahr 2000/01 auf der Anlage in Falkenberg ein spezielles Lysimeterexperiment unter Verwendung der Schwefeldüngemittel Hydrosulfan, Schwefelsaures Ammoniak und Kieserit angelegt. Die Ergebnisse dieses Versuches haben gezeigt, dass der durch die zusätzliche Schwefeldüngung verursachte Schwefelmehreintrag zu einem Ansteigen des Sulfat-Schwefelaustrages mit dem Sickerwasser um etwa diesen Betrag führte. Mit der $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopenanalyse konnte nachgewiesen werden, dass der Anteil des mit dem jeweiligen

Düngemittel eingetragenen Schwefels am gesamten im Sickerwasser gemessenen Sulfat-Schwefel unterschiedlich hoch war.

Es ist anzumerken, dass vor der Anlage des Schwefel-Düngeversuches kein Schwefelmangel der angebauten Pflanzen festgestellt werden konnte. Bei der Anwendung in Gebieten mit Schwefelmangel ist ein anderes Verhalten der gedüngten Schwefelspezies denkbar. In der Anlage von Schwefeldüngeexperimenten auf Lysimetern in Gebieten mit Schwefelmangel wird Forschungsbedarf gesehen. Nicht zuletzt war der Versuchszeitraum von 2 Jahren (2000/01 - 2001/02) für eine abschließende Beurteilung nicht ausreichend. Die Weiterführung des Versuches wird daher als sinnvoll erachtet.

Schlussbemerkung

Bei der Bewertung der erzielten Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass die Experimente jeweils an ausgewählten Lysimetern und Standorten im Freiland durchgeführt wurden. Es wurde versucht, möglichst repräsentative Versuchsbedingungen auszuwählen. Bei der Übertragung der Ergebnisse auf weitere Gebiete müssen vor allem die veränderten Standortbedingungen wie beispielsweise Hydrologie und Boden beachtet werden.

Weiterführende Untersuchungen werden zu den folgenden Aspekten als sinnvoll erachtet:

- Differenzierung der Schwefelquellen in Böden
- Aufklärung der Ursachen der Sulfatretardation im Boden
- Ermittlung des Phasenverhältnisses β in der ungesättigten Bodenzone
- Detaillierte Erforschung der Schwefelnettomineralisation der organischen Substanz
- Aufklärung des Einflusses von Pflanzen mit besonders hohem Schwefelentzug (z.B. Raps) auf den Sulfat-Schwefelaustrag
- Auswirkung von Schwefeldüngemitteln auf den Sulfat-Schwefelaustrag in Gebieten mit Schwefelmangel
- Modellierung des Sulfat-Schwefelaustrages aus der ungesättigten Bodenzone unter differenzierter Landbewirtschaftung zur Abschätzung der Gefährdung des Grundwassers.

5 Literatur

- ADAMS, D.F., FARWELL, S.O., PACK, M.R., ROBINSON, E. (1980): Estimates of natural sulfur source strengths. In: SHRINER, D.S. (Ed.), Atmospheric sulfur deposition - environmental impact and health effects, 35-46.
- AG BODEN (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung, 4. Auflage. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Hannover.
- ALBERT, E. & REINHARDT, W. (2000): Zur Bedeutung von Schwefel für die pflanzliche Ertragsbildung sowie erste Ergebnisse zur Schwefeldüngung von Winterraps in Sachsen. Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft. Interner Bericht.
- BACH, M. (1987): Die potentielle Nitratbelastung des Sickerwassers durch die Landwirtschaft in der Bundesrepublik Deutschland. Göttinger Bodenkundl. Ber. 93, 1-186.
- BARREAL, M.E., ARBESTAIN, C.M., MACIAS, F., FERTITTA, A.E. (2001): Phosphate and sulfate retention by nonvolcanic soils with andic properties. Soil. Sci. 166, 691-707.
- BEER, K., KORIATH, H., PODLESAK, W. (1990): Organische und mineralische Düngung. Deutscher Landwirtschaftsverlag, Berlin.
- BEHRENS, H. (1986): Water tracer chemistry - a factor determining performance and analytics of tracers. Proc. 5th Int. Symp. Underground Water Tracing, Athens, Georgia, 121-133.
- BERTILSSON, G. (1974): The sulphur balance of agricultural soils in relation to crop requirements. Dep. of Soil Science, Division of Soil Fertility, Royal Agricultural College of Sweden, Uppsala. Bericht.
- BLOEM, E.M. (1998): Schwefel-Bilanz von Agrarökosystemen unter besonderer Berücksichtigung hydrologischer und bodenphysikalischer Standorteigenschaften. Dissertation an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Technischen Universität Carola-Wilhelmina zu Braunschweig.
- BLOEM, E.M., HANEKLAUS, S., SCHNUG, E. (2000): The sulfur budget. Bericht aus dem Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig.
- BMELF - BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN (1996): Verordnung über die Grundsätze der guten fachlichen Praxis beim Düngen. Bundesanzeiger, Bonn.

- BÖHNKE, R. (2001): Hydrodynamik und Stofftransport in Auensedimenten der Mittleren Elbe unter Berücksichtigung eines ökosystemaren Bewertungskonzeptes. Dissertation an der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig.
- BORNEFF, J. (1974): Hygiene - Ein Leitfaden für Studenten und Ärzte, 2. Auflage. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- BÖTTCHER, J., FREDE, H.G., MEYER, B. (1983): Chlorid- und Nitratverlagerung in Löss-Lysimetern bei unterschiedlichen Grundwasserständen. Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges. 38, 65-70.
- BOWMAN, R.S. (1984): Evaluation of some new tracers for soil water studies. Soil Sci. Soc. Am. J. 48, 987-993.
- BOWMAN, R.S., RICE, R.C. (1986): Transport of conservative tracers in the field under intermittent flood irrigation. Water Resources Research 11, 1531-1536.
- BUCHTER, B., HINZ, C., FLURY, M., FLÜHLER, H. (1995): Heterogeneous flow and solute transport in an unsaturated stony monolith. Soil Sci. Soc. Am. J. 59, 14-21.
- BÜLOW, W. (1997): Altlastenhandbuch des Landes Niedersachsen – wissenschaftlich-technische Grundlagen der Erkundung. Springer-Verlag, Berlin.
- COPE, D.M. & SPEDDING, D.J. (1983): Hydrogen sulfide uptake by vegetation. Atmospheric Environm. 16, 349-353.
- DIN 4030 (1991): Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase. Teil 1: Grundlagen und Grenzwerte, Teil 2: Entnahme und Analyse von Wasser- und Bodenproben. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN ISO 10304 (1996): Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie. Teil 2: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, ortho-Phosphat und Sulfat im Abwasser. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN ISO 11277 (1994): Bestimmung für Partikelgrößenverteilung in Mineralböden. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN ISO 11465 (1993): Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse - Gravimetrisches Verfahren. Beuth Verlag, Berlin.

- DRISCHEL, H. (1940): Chlorid-, Sulfat- und Nitratgehalt der atmosphärischen Niederschläge in Bad Reinerz und Oberschreiberhau im Vergleich zu bisher bekannten Werten anderer Orte. *Der Balneologe* 11, 22-34.
- DULTZ, S. (1997): Zum Auftreten von Gips in Böden im Gebiet der Querfurter Platte/ Mitteldeutsches Trockengebiet. *Kühn-Arch.* 91, 169-178.
- DVWK - DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU E.V. (1980): Empfehlungen zum Bau und Betrieb von Lysimetern - Regeln zur Wasserwirtschaft, Heft 114.
- DVWK - DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU E.V. (1984): Berechnungsbedürftigkeit, Berechnungsbedarf / Modelluntersuchungen für die Klima- und Bodenbedingungen der Bundesrepublik Deutschland - Merkblätter zur Wasserwirtschaft, Heft 205.
- DVWK - DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU E.V. (1988): Filtereigenschaften des Bodens gegenüber Schadstoffen Teil I: Beurteilung der Fähigkeit von Böden zugeführte Schwermetalle zu immobilisieren - Merkblätter zur Wasserwirtschaft, Heft 212.
- DVWK - DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU E.V. (1990): Gewinnung von Bodenwasserproben mit Hilfe der Saugkerzen-Methode - Merkblätter zur Wasserwirtschaft, Heft 217.
- DVWK - DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU E.V. (1994a): Empfehlungen für Betreiber von Meßstationen - Merkblätter zur Wasserwirtschaft, Heft 203.
- DVWK - DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU E.V. (1994b): Verminderung des Stickstoffaustrages aus landwirtschaftlich genutzten Flächen in das Grundwasser - Grundlagen und Fallbeispiele. *Schriften Nr. 106.*
- DYCK, S. & PESCHKE, G. (1995): *Grundlagen der Hydrologie.* Verlag für Bauwesen, Berlin.
- ERIKSEN, J., MURPHY, M.D., SCHNUG, E. (1998): The Soil Sulphur Cycle. In: SCHNUG, E. (Ed.), *Sulphur in agroecosystems.* Kluwer Academic Publishers, 39-74.

- EULENSTEIN, F. & DRECHSLER, H. (1992): Ursachen, Differenzierung und Steuerung der Nitratkonzentration im Grundwasser überwiegend agrarisch genutzter Wassereinzugsgebiete. Dissertation am Fachbereich Agrarwissenschaften der Georg-August-Universität Göttingen.
- EULENSTEIN, F., WILLMS, M., OLEJNIK, J., KERSEBAUM, K.C., MEYER, B., WERNER, A. (2003): Schwefeleintrag in die Landwirtschaft. In: NESTLER, W. (Hrsg.), Sulfat im Grundwasser. GFA-Verlag, 64-84. Im Druck.
- FEGER, K.H. (1998): Bedeutung natürlicher und anthropogener Komponenten im Stoffkreislauf terrestrischer Ökosysteme für die chemische Zusammensetzung von Grund- und Oberflächenwasser (dargestellt am Beispiel des Schwefelkreislaufs). Materialien zur Umweltforschung, herausgegeben vom Rat von Sachverständigen für Umweltfragen. Metzler-Poeschel, Stuttgart.
- FRENEY, J.R. (1986): Forms and reactions of organic sulfur compounds in soils. In: TABATABAI, M.A. (Ed.), Sulfur in Agriculture. American Society of Agronomy, Monograph No. 27, 207-232.
- GÄTH D. & WOHLRAB B. (1992): Strategien zur Reduzierung standort- und nutzungsbedingter Belastungen des Grundwassers mit Nitrat. Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft, Kommission VI - AG Bodennutzung in Wasserschutzgebieten.
- GAUGER, T., KÖBLE, R., ANSHELM, F. (2000): Kritische Luftschadstoff-Konzentration und Eintragsraten sowie ihre Überschreitung für Wald und Agrarökosysteme sowie nahe waldfreie Ökosysteme - Teil 1: Deposition Loads 1987-1989 und 1993-1995. Endbericht aus dem Institut für Navigation der Universität Stuttgart.
- GHANI, A., MC LAREN, R.G., SWIFT, R.S. (1993): Mobilization of recently-formed soil organic sulphur. Soil Biol. Biochem. 25, 1739-1744.
- GISI, U., SCHENKER, R., SCHULIN, R., STADELMAN, F.X., STICHER, H. (1997): Bodenökologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- GRUNEWALDT, H.-S. (1969): Untersuchungen zum Schwefelhaushalt schleswig-holsteinischer Böden. Dissertation an der Agrarwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

- HAFERKORN, U. (2000): Größen des Wasserhaushaltes verschiedener Böden unter landwirtschaftlicher Nutzung im klimatischen Grenzraum des Mitteldeutschen Trockengebietes. Ergebnisse der Lysimeterstation Brandis. Dissertation am Fachbereich Agrarwissenschaften der Georg-August-Universität Göttingen.
- HAGENAU, J. & BORG, H. (2003): Mathematische Beschreibung der Stoffauswaschung aus porösen Medien in Abhängigkeit von der applizierten Wassermenge und der Applikationsrate. Wasser und Boden. Im Druck.
- HANEKLAUS, S., PAULSEN, H.-M., SCHNUG, E. (2000): Einfluss der Schwefelversorgung auf Ertrag und Qualität landwirtschaftlicher Kulturpflanzen und Einsatz von SAV-Produkten als Düngemittel. Bericht aus dem Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig.
- HEICKLEN, J. (1976): Atmospheric chemistry. Academic Press, New York.
- HEIN, H. & KUNZE, W. (1995): Umweltanalytik mit Spektroskopie und Chromatographie. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- HELL, R. & RENNENBERG, H. (1998): The plant sulphur cycle. In: SCHNUG, E. (Ed.), Sulphur in agroecosystems. Kluwer Academic Publishers, 135-174.
- HÖLL, K. (1958): Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung von Wasser, 2. Auflage, Berlin.
- HYDRO AGRI (1999): Wirtschaftlich und umweltgerecht düngen. Werbeblatt zur Düngeberatung. Hydro Agri Deutschland GmbH, Dülmen.
- INSTITUT FÜR WASSERWIRTSCHAFT (1959): N-A-U-Karte über das Gebiet der Deutschen Demokratischen Republik, Maßstab 1 : 200.000, Institut für Wasserwirtschaft, Berlin.
- ISERMANN, K. (1992): Nitrat-N und Sulfat-S in Porengrundwasserleitern bei unterschiedlicher Landbewirtschaftung/ Düngung. Mitt. der Dt. Bodenk. Ges. 68, 75-78.
- KALI UND SALZ (1999): ESTA® Kieserit. Werbeblatt zur Düngeberatung. - Kali und Salz GmbH, Kassel.
- KLOTZ, D. (1982): Verhalten hydrologischer Tracer in ausgewählten fluvioglazialen Kiesen, Hangschutt-Kiesen und tertiären Kies-Sanden aus Bayern. Beiträge zur Geologie der Schweiz - Hydrologie 28, 245-256.

- KLOTZ, D. (1999): Eignung von Tracern. In: KLOTZ, D., SEILER, P.K. (Hrsg.), Bestimmung der Sickerwassergeschwindigkeit in Lysimetern, GSF-Bericht 01/99, 5-9.
- KNAPPE, S., RUSSOW, R., SEEGER, J. (1999): Multitracer-Untersuchungen zur Bestimmung der Sickerwasser- und Anionenbewegung in vier Bodenformen bei Lysimetern unterschiedlicher Nutzung und Bauart. In: KLOTZ, D., SEILER, P.K. (Hrsg.), Bestimmung der Sickerwassergeschwindigkeit in Lysimetern, GSF-Bericht 01/99, 29-35.
- KNIEF, K. (1998): Isotopenbiogeochemische Untersuchungen über Umsetzungsprozesse des Schwefels in Agrarökosystemen mittels der stabilen Isotope ^{34}S und ^{18}O . Dissertation an der Fakultät für Geowissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität München.
- KNÖLLER, K. & TRETTIN, R. (2003): Isotopensignaturen in Schwefelverbindungen. In: NESTLER, W. (Hrsg.), Sulfat im Grundwasser. GFA-Verlag, 28-45. Im Druck.
- KNÖLLER, K., TRETTIN, R., STRAUCH, G. (2003): Isotopenchemische Analytik. In: NESTLER, W. (Hrsg.), Sulfat im Grundwasser. GFA-Verlag, 149-153. Im Druck.
- KNUDSEN, L. & PEDERSEN, C.A. (1993): Sulphur fertilisation in Danish agriculture. *Sulphur Agriculture* 17, 29-21.
- KÜHN, H. & WELLER, H. (1977): 6jährige Untersuchungen über Schwefelzufuhr durch Niederschläge und Schwefelverluste durch Auswaschung (in Lysimetern). *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 140, 431-440.
- KUNTZE, H., ROESCHMANN, G., SCHWERDTFEGER, G. (1994): *Bodenkunde*. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
- KUNZE, U.R. & SCHWENDT, G. (1996): *Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse* Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- KURMIES, B. (1957): Über den Schwefelhaushalt des Bodens. *Die Schwefelsäure* 17, 258-278.
- LAPIDUS, L. & AMUNDSON, N.R. (1952): Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *J. Phys. Chem.* 56, 984-988.
- LAWA - LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (1998): *Atmosphärische Deposition - Richtlinie für Beobachtung und Auswertung der Niederschlagsbeschaffenheit. Empfehlungen Wasserhaushalt und Gewässerschutz.*

- LEEVEN, N.P.M. VAN, POTMA, C., DRAAIJERS, G.P.J., ERISMAN, J.W., PUL, W.A.J. (1985): European wet deposition maps based on measurements. National Institute for Public Health and Environment Protection. RIVM Report 722108006, Bilthoven, The Netherlands.
- LIESEGANG, W. (1927): Die Untersuchung atmosphärischer Niederschläge. Kleine Mitteilungen des Vereins für Wasser -, Boden- und Lufthygiene, Heft 3, 317-327.
- LIESEGANG, W. (1933): Untersuchungen über die Mengen der in Niederschlagswässern enthaltenen Verunreinigungen. Kleine Mitteilungen des Vereins für Wasser -, Boden- und Lufthygiene, Heft 9, 306-312.
- LIESEGANG, W. (1934): Untersuchungen über die Mengen der in Niederschlagswässern enthaltenen Verunreinigungen. Kleine Mitteilungen des Vereins für Wasser -, Boden- und Lufthygiene, Heft 10, 350-355.
- LINK, A. (1997): Bodenuntersuchung (S_{min}) und Pflanzenanalyse zur Vorhersage des Schwefeldüngebedarf von Winterraps (*Brassia napus L.*). Verlag Ulrich E. Grauer, Stuttgart.
- MACNAMARA, J. & THODE, H.G. (1950): Comparison of the isotopic composition of terrestrial and meteoric sulfur. Phys. Rev. 156, 307-308.
- MATTHESS, G. (1961): Die Herkunft der Sulfat-Ionen im Grundwasser. Hessisches Landesamt für Bodenforschung, Wiesbaden.
- MEISSNER, R. (1996): Veränderte Landnutzung in einem Einzugsgebiet. Wasserwirtschaft -Wassertechnik 46, 23-29.
- MEISSNER, R., DOHRMANN, H., KNAPPE, S., LAZIK, D., RUPP, H., SCHONERT, P., SEEGER, J. (1998): Lysimeter - ein wichtiges Hilfsmittel in der Boden- und Gewässerforschung. Jahresbericht 96-97 des UFZ-Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle, 26-32.
- MEISSNER, R., RICHTER, G., SEEGER, J. (2000a): Tendenzen zur Entwicklung der Sulfatbelastung des Grundwassers im Einzugsgebiet der Elbe, dargestellt anhand langjähriger Lysimeteruntersuchungen. ATV-DVWK Schriftenreihe 22, 170-171.

- MEISSNER, R., RICHTER, G., SEEGER, J. (2000b): Langjährige Lysimeterversuchsergebnisse über den Einfluss unterschiedlicher Nutzungs- und Bewirtschaftungsformen auf den Sulfataustrag aus der ungesättigten Bodenzone. In: SEILER, K.P. & KLOTZ, D. (Hrsg.), Methoden der Sickerwassermodellierung - Theorie und Praxis, GSF-Bericht Nr. 18, 162-167.
- MEISSNER, R., RUPP, H., SEEGER, J., SCHONERT, P. (1995): Langjährige Lysimeterversuchsergebnisse über den Einfluss einer gestaffelten Minereraldüngung auf den Nährstoffaustrag. Arch. Acker- Pfl. Boden 39, 197-219.
- MEISSNER, R., RUPP, H., SEEGER, L. (2001): Sickerwassermonitoring mit Hilfe von Lysimetern unterschiedlicher Bauart. Zbl. Geol. Paläont. Teil I, Heft 1/2, 33-50.
- MEISSNER, R., SEEGER, J., RUPP, H. (1998): Lysimeter studies in East Germany concerning the influence of set aside intensively farmed land on the seepage water quality. Agriculture, Ecosystems & Environment 67, 161-173.
- MEISSNER, R., SEEGER, J., RUPP, H., SCHONERT, P. (1993): Der Einfluß von Flächenstilllegung und Extensivierung auf den Stickstoffaustrag mit dem Sickerwasser. Vom Wasser 81, 197-215.
- MERKEL, B.-J. & FRIEDRICH-P., B. (2002): Grundwasserchemie. Springer-Verlag, Berlin.
- METEOROLOGISCHER DIENST DER DDR (1986 - 1989): Berichte zur Niederschlagswasseranalyse gemäß Verfügung 6/86 des Stellvertretenden Vorsitzenden des Ministerrates und Ministers für Umweltschutz und Wasserwirtschaft.
- MÖLLER, D. (2002): Transport und Umsatz von Stickstoff in der Dränzone pleistozäner Tieflandböden. Interner UFZ-Abschlussbericht.
- MORITZ, C., SPENGLER, R., SÄMISCH, G. (1991): Die Basislysimeterstation Brandis bei Leipzig - Einrichtung und erste Untersuchungsergebnisse. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 35, 25-43.
- NAUMER, H. & HELLER, W. (1997): Untersuchungsmethoden in der Chemie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- NESTLER, W. & GRISCHEK, T. (2003): Problemstellung. In: NESTLER, W. (Hrsg.), Sulfat im Grundwasser. GFA-Verlag, 1-2. Im Druck.

- NESTLER, W., HERLITZIUS, J., KNÖLLER, K., WILLMS, M., RICHTER, G., MACHELEIDT, W., TRETTIN, R., EULENSTEIN, F., OLEJNIK, J., KERSEBAUM, K.C., MEYER, B. (2003): Fallbeispiel Wasserwerk Mockritz. In: NESTLER, W. (Hrsg.), Sulfat im Grundwasser. GFA-Verlag, 178-258. Im Druck.
- NOGGLE, J.C. & MEAGHER, J.F. (1986): Sulfur in the atmosphere and its effects on plant growth. In: TABATABAI, M.A. (Ed.), Sulfur in Agriculture, American Society of Agronomy, Monograph No. 27. Madison, Wisconsin, 251 - 278.
- OECD (1993): Adsorption/Desorption. OECD guideline for testing chemicals 106.
- OGATA, K. (1970): Theory of dispersion in a granular medium. U.S. Geological Survey, Professional Paper 411-I.
- ORVIS, K.S., GOLDMAN, I.L., BARAK, P. (2001): Excess sulfate supply and onion-induced human antipaetal activity. J. Plant Nutr. Soil Sci. 164, 457-462.
- OTTO, M. (1995): Analytische Chemie. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- PFAFF, C. (1962): Über die Auswaschung von Calcium, Magnesium, Chlorid und Sulfat aus dem Boden (Lysimeterversuche). Z. Acker- und Pflanzenbau, 117, 117-128.
- RICHTER, G., KNAPPE, S., SEEGER, J., MEISSNER, R. (2003): Einfluss unterschiedlicher Schwefeleintragungspfade auf den Sulfataustrag. Diffuse Input of Chemicals into Soil & Groundwater - Assessment & Management. Mitteilung Institut Grundwasserwirtschaft TU Dresden 3, 77-86.
- RICHTER, G., MEISSNER, R. (2003): Schwefel in der Atmosphäre. In: NESTLER, W. (Hrsg.), Sulfat im Grundwasser. GFA-Verlag, 56-63. Im Druck.
- RICHTER, G., SEEGER, J., MEISSNER, R. (2002): Entwicklung des Sulfataustrages aus landwirtschaftlich genutzten Böden bei differenzierter Nutzungsintensität. KA Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 49, 827-832.
- RICHTER, G., SEEGER, J., MEISSNER, R. (2003): Tracerversuche - Fallbeispiel Bruchsal. In: NESTLER, W. (Hrsg.), Sulfat im Grundwasser. GFA-Verlag, 330-333. Im Druck.
- RIDDER, T.B., BAARD, J.H., BUIHAND, T.A. (1984): The impact of sample strategy and analysis protocol on concentrations in rainwater. Royal Netherlands meteorological Institute, Report TR-55.

- RÖDELSPERGER, M. & STURM, S. (2003): Fallbeispiel Bruchsal. - In: NESTLER, W. (Hrsg.), Sulfat im Grundwasser. GFA-Verlag, 315-341. Im Druck.
- RÖMPP, H. (1975): Chemie-Lexikon. Bd. 5., 7. Auflage, Thieme, Stuttgart.
- RUSSOW, R. & KNAPPE, S. (1999): Bromid als Tracer zur Untersuchung der Wasserbewegung und der Nitratverlagerung in Böden: Vergleich mit stabilisotopen Tracern In: KLOTZ, D., SEILER, P.K. (Hrsg.), Bestimmung der Sickerwassergeschwindigkeit in Lysimetern, GSF-Bericht 01/99, 79-83.
- RUSSOW, R., KNAPPE, S., FÖRSTEL, H., MEISSNER, R. (1995): Doppeltracer-Studie zur Wasser- und Nitratbewegung in tiefengestaffelten Lysimetern. Bericht über die 5. Gumpensteiner Lysimetertagung „Stofftransport und Stoffbilanz in der ungesättigten Bodenzone“, BAL Gumpenstein, 13-18.
- SAALBACH, E. (1970): Über die Bestimmung des Schwefelversorgungsgrades von Hafer. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 127, 92-100.
- SAFFIGNA, P.G., KEENEY, D.R., TANNER, C.B. (1977): Lysimeter and field measurements of chloride and bromide leaching in an uncultivated loamy sand. Soil Sci. Soc. Am. J. 41, 478-482.
- SCHACHTSCHABEL, P., BLUME, H.-P., BRÜMMER, G., HARTGE, K.-H., SCHWERTMANN, U. (1992): Lehrbuch der Bodenkunde. Enke Verlag, Stuttgart.
- SCHMALZ, V., GRISCHEK, T., GERSTÄCKER, G., WORCH, E. (2001): Comparison of different extractants for the determination of inorganic sulphate in gypsum-free agricultural soils. J. Plant Nutr. Sci. 164, 577-578.
- SCHMALZ, V., GRISCHEK, T., WORCH, E. (2003): Eigenschaften, Umsetzungs- und Transportprozesse von Schwefelverbindungen. In: NESTLER, W. (Hrsg.), Sulfat im Grundwasser. GFA-Verlag, 18-27. Im Druck.
- SCHNUG, E. & HANEKLAUS, S. (1994): Sulphur deficiency in *Brassica napus L.* - biochemistry, symptomatology, morphogenesis. Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 144.
- SCHNUG, E. (1988): Quantitative und qualitative Aspekte der Diagnose und Therapie der Schwefelversorgung von Raps (*Brassica napus L.*) unter besonderer Berücksichtigung glucosinolat armer Sorten. Habilitationsschrift aus dem Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

- SCHOEN, R., GAUDET, J.P., BARIAC, T. (1999): Preferential flow and solute transport in a large lysimeter under controlled boundary conditions. *Journal of Hydrology* 215, 70-81.
- SCHWARZ, R. (2001): Die Böden der Elbaue bei Lenzen und ihre möglichen Veränderungen nach Rückdeichung. Dissertation im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Hamburg.
- SCHWISTER, K. (1999): Taschenbuch der Chemie. Fachbuchverlag Leipzig.
- SEEGER, J., MEISSNER, R., RUPP, H., MÜLLER, L., EULENSTEIN, F. (1999): Erfahrungen beim Einsatz von konservativen Tracern als Hilfsmittel zur Übertragung von Lysimeterergebnissen auf Freilandflächen In: KLOTZ, D., SEILER, P.K. (Hrsg.), Bestimmung der Sickerwassergeschwindigkeit in Lysimetern, GSF-Bericht 01/99, 37-42.
- SELENKA, F. (1991): Vorkommen, Bedeutung und Nachweis von Sulfaten nach der Trinkwasserverordnung. In: AURAND, K. & HÄSSELBARTH, U. (Hrsg.), Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- SIMAN, G. & JANSSON, S.L. (1976): Sulphur exchange between soil and atmosphere with special attention to the sulphur release directly to the atmosphere. *Swedish J. agric. Res.* 6: 135-144.
- SOMMER, K., KAUKA, A., FISCHER, D. (1993): Schwefelversorgung meist gut. *Landw. Z.* 36, 18-19.
- SWIFT, R.S. (1985): Mineralisation and immobilisation of sulphur in soils. *Sulphur in Agriculture* 9, 20-25.
- TGL 24300 (1975): Fachbereichsstandard. Standortaufnahme von Böden. Bl. 1-16. Leipzig.
- THOMPSON, J.F., SMITH, I.K., MADISON, J.T. (1986): Sulfur Metabolism in Plants. In: TABATABAI, M.A. (Ed.), *Sulfur in Agriculture*, American Society of Agronomy, Monograph No. 27. Madison, Wisconsin, 57-122.
- TRINKWV - TRINKWASSERVERORDNUNG (1990): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe. Bundesgesetzblatt Teil 1 vom 12. Dezember 1990.
- TRINKWV - TRINKWASSERVERORDNUNG (2001): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe. Bundesgesetzblatt Teil 1 Nr. 24 vom 28. Mai 2001.

- TRUDINGER, P.A. (1986): Chemistry of the sulfur cycle. In: TABATABAI, M.A. (Ed.), Sulfur in Agriculture, American Society of Agronomy, Monograph No. 27, 1-20.
- VOGEL, J.H. (1925): Die Abwässer aus der Kali-Industrie, ihre Beseitigung sowie ihre Einwirkung in und an den Wasserläufen. Beitrag zur Frage etwaiger Schädlichkeit schwefelsaurer Salze im Trinkwasser. Kali 19, 293-296.
- WHEPDALE, D.M. (1992): An overview of the atmospheric sulphur cycle. In: HOWARTH, R.W., STEWART, J.B.W., IVANOV, M.V. (Ed.), Sulphur cycling on the continents - wetlands, terrestrial ecosystems and associated water bodies, 5-26.
- WICHMANN, K. & Grischek, T. (2003): Hygienische und technische Bedeutung des Sulfates. In: NESTLER, W. (Hrsg.), Sulfat im Grundwasser. GFA-Verlag, 7-8. Im Druck.
- WICHMANN, K., NUBER, T., RICHTER, G., WILLMS, M. (2003): Fallbeispiel Bramstedt. In: NESTLER, W. (Hrsg.), Sulfat im Grundwasser. GFA-Verlag, 280-214. Im Druck.
- WILLMS, M., EULENSTEIN, F., KERSEBAUM, K.C., OLEJNIK, J., WERNER, A. (2001): Modellierung des Schwefel-Haushaltes überwiegend landwirtschaftlich genutzter Trinkwasser-Einzugsgebiete. Mitt. d. Dt. Bodenk. Ges. 96, 671-672.
- YANG, Y.Z., KLOTZ, D., OLIV, F. (1984): Verhalten hydrologischer Tracer in ausgewählten Sanden aus der Oberpfalz. GSF-Bericht R 373.
- ZENTRALES GEOLOGISCHES INSTITUT DER DDR (1962): Geologische Karte der Deutschen Demokratischen Republik, Maßstab 1:25.000, Blatt 3236 Osterburg (Altmark). Berlin.

6 Anhang

A1 Beschreibung der Untersuchungsgebiete und Tracerflächen

Untersuchungsgebiet Mockritz

Beschreibung der Tracerflächen

Im Einzugsgebiet der Brunnenfassungen des Wasserwerkes Mockritz wurden zur Abschätzung der Verlagerungsgeschwindigkeit des eingetragenen Schwefels durch die ungesättigte Bodenzone zu Beginn der Grundwasserneubildungsperioden 1999/00 (GNP 1) und 2000/2001 (GNP 2) insgesamt 4 Tracerversuche angelegt (Abb.A 1).

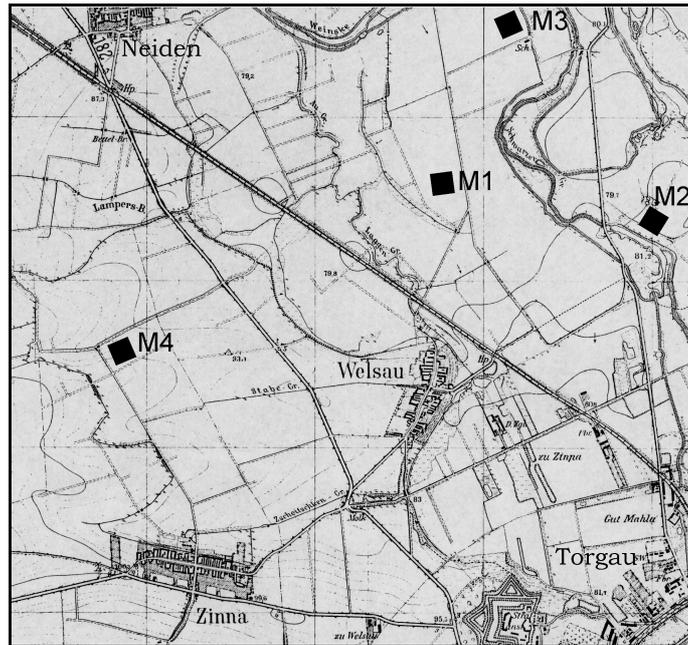


Abb.A 1: Lage der Tracerflächen M1 - M4 im Untersuchungsgebiet Mockritz

Bei der Wahl der Standorte der Tracerflächen wurde versucht, ein für dieses Gebiet repräsentatives Spektrum an Bodenarten und Bewirtschaftungsformen abzudecken (Tab.A 1).

Tab.A 1: *Beprobungstermine, Fruchtarten und Bodenarten der Tracerflächen im Untersuchungsgebiet Mockritz*

Verlagerungszeiträume		GNP 1*	VP 1**	GNP 2*	VP 2**
Datum		08.12.1999 - 27.03.2000	28.03.2000 - 24.11.2000	25.11.2000 - 21.04.2001	22.04.2001 - 26.11.2001
Niederschlag am Erdboden [mm]		219	321	238	422
Niederschlag rel. z. langj. Mittel [%]		181	76	111	113
Fläche	Bodenart***	Fruchtarten			
M1	Tu3/ Tu2	Schwarzbrache	Schwarzbrache	Schwarzbrache	Schwarzbrache
M2	Ls2/ Tu3/ Ls4/ Ls2	Senf	Senf	W-Getreide	W-Getreide
M3	Lu/ Lt2/ Sl3	<i>Tracerfläche noch nicht angelegt</i>		W-Getreide	Senf
M4	Sl4/ Slu/ Sl4	<i>Tracerfläche noch nicht angelegt</i>		W-Getreide	W-Getreide

* GNP = Grundwasserneubildungsperiode

** VP = Vegetationsperiode

*** übereinander geschichtete Bodenarten werden mit / getrennt

Klimatische Kennwerte

Zur Ermittlung von klimatischen Kennwerten des Untersuchungsgebietes Mockritz wurden Daten der Wetterstationen Drebligar und Torgau (Betreiber bis 1989 METEOROLOGISCHER DIENST DER DDR, ab 1990 DEUTSCHER WETTER DIENST) von 1967 bis 2001 ausgewertet (Abb.A 2). Danach beträgt die mittlere jährliche am Boden gemessene Niederschlagshöhe 587 mm. Der niederschlagsreichste Monat ist Juli mit ca. 65 mm, der niederschlagsärmste Monat ist Februar mit ca. 32 mm. Die Temperatur und die relative Luftfeuchte wurden in 2 m Höhe ermittelt. Die Jahresmitteltemperatur beträgt 9,0 °C. Die wärmsten Monate sind Juli und August mit ca. 18,2 °C. Die kältesten Monate sind Januar und Februar mit ca. 0,5 °C. Die relative Luftfeuchte liegt im Jahresmittel bei 67%. In den Monaten Dezember bis Januar tritt mit ca. 82% die höchste und in den Monaten Juli und August mit ca. 55% die niedrigste relative Luftfeuchte auf. Aus früheren Untersuchungen des INSTITUT FÜR WASSERWIRTSCHAFT (1959) ist bekannt, dass im Gebiet um Mockritz mit einer mittleren jährlichen Grundwasserneubildungsrate von etwa 80 mm zu rechnen ist.

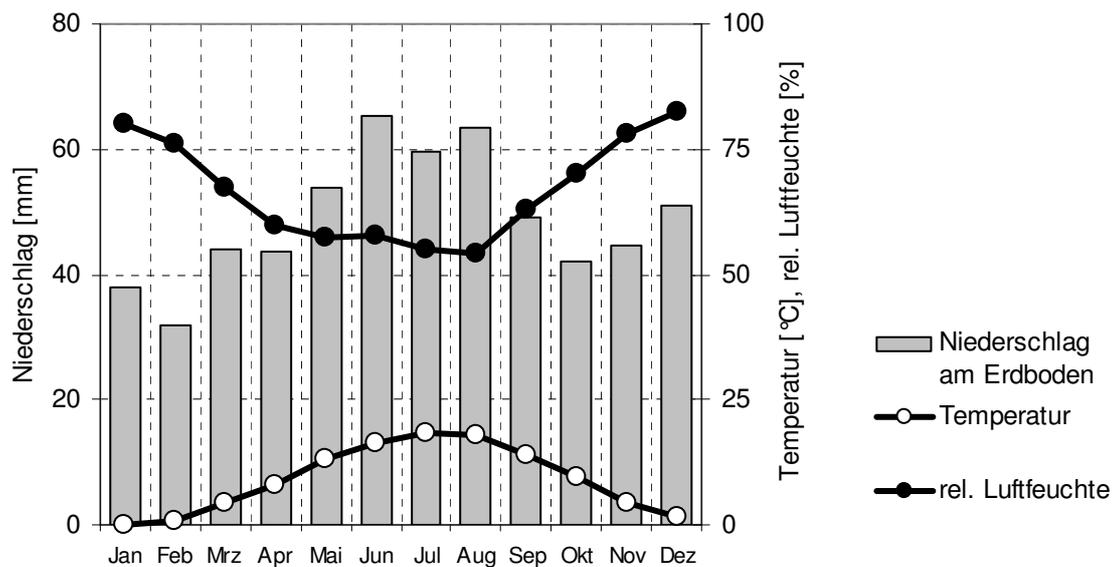


Abb.A 2: Mittlere monatliche Klimadaten des Untersuchungsgebietes Mockritz (Mittelwerte der Daten von 1967 bis 2001)

Naturräumliche Gliederung

NESTLER et al. (2003) beschreiben den Standort wie folgt. Das Untersuchungsgebiet gehört zum Großraum des nordsächsischen Flachlandes und verfügt über Anteile der Düben-Dahlener Heide (Teil der Großlandschaft Nordsächsisches Heideland) und der Südlichen Elbaue zwischen Riesa und der Einmündung der Schwarzen Elster (Teil der Großlandschaft Elbtalniederung). Im Westteil der Elbeniederung grenzt die holozäne Elbaue mit einer deutlichen Erosionskante (Geländesprung von mehreren Metern) an eine saaleglazial geprägte Hochfläche (Dübener Heide und deren Ausläufer). Im Osten wird das Untersuchungsgebiet durch die weichselglaziale Niederterrasse der Elbe (Annaburger Heide) begrenzt.

Die zwischen sechs und sieben Kilometer breite Elbaue ist durch die Ablagerungsbereiche der holozänen Auensedimente, durch Grundwassernähe und teilweise durch Hochwasser-einfluss gekennzeichnet. Von den ursprünglich typischen Auenwäldern sind auf Grund der starken Verdrängung durch die landwirtschaftliche Nutzung nur noch unbedeutende Reste vorzufinden. Die sehr ebene Elbeniederung ist durch den mäandrierenden Lauf der Elbe, durch ihre Altarme sowie, erosionsbedingt, von fluviatilen Reliefformungen geprägt.

Bodenkundlich-geologische Einordnung

Nach NESTLER et al. (2003) dominieren in der Elbaue Auelehmstandorte mit Lehm-Vega- und Halbgley-Bodengesellschaften. Der Auelehm weist im Betrachtungsgebiet eine flächenhafte Verbreitung auf. Seine Mächtigkeit beträgt etwa ein bis drei Meter. Es sind aber im Bereich der Altarme auch Mächtigkeiten von mehr als fünf Metern bekannt. Lokal nimmt der Sandanteil zu, so dass sogenannte Auelehmsande den Auelehm faziell vertreten können. Die Böden auf Auelehmstandorten in der Elbaue zwischen Torgau und Dommitzsch besitzen ein hohes Ertragspotenzial. Die Ackerzahl liegt > 60 , so dass fast ausschließlich eine ackerbauliche Nutzung erfolgt. Im Hochflächenbereich sind sickerwasserbestimmte Sande bzw. Sande mit Tieflehm vorherrschend. Meist handelt es sich hier um grundwasserferne Standorte mit Braunerde-Bodengesellschaften. Im Bereich der Hochfläche zwischen Dommitzsch und Greudnitz dominieren sandige, z. T. stärker versteinte Böden mit geringem Ertragspotenzial. Die Ackerzahl beträgt < 30 , doch dominiert auch hier der Ackerbau.

Im Einzugsgebiet Mockritz-Elsnig sind zwei geologische Einheiten dominant: Im Osten ist dies die elsterglazial, exarativ angelegte Elbtalwanne mit ihrer bis 50 m mächtigen Füllung aus elsterglazialen Schmelzwassersanden (gfQE) und fluviatilen Schüttungen (fQE) aus dem südlichen Periglazialbereich, die mit weichselglazialen Niederterrassenschottern und holozänen Elbeschottern (fQHo) im Hangenden (Elbeurstromtal) ein gemeinsames Grundwasserstockwerk bilden. Im Westen befindet sich eine überwiegend saaleglazial geprägte, z. T. glazialtektonisch beanspruchte pleistozäne Hochfläche im südlichen Vorland der Bad Schmiedeberger Stauchendmoräne (NESTLER et al., 2003).

Untersuchungsgebiet Bramstedt

Beschreibung der Flächen

Im Einzugsgebiet der Brunnenfassungen des Wasserwerkes Bramstedt (Abb.A 3) wurden zur Abschätzung der Verlagerungsgeschwindigkeit des eingetragenen Schwefels durch die ungesättigte Bodenzone zu Beginn der Grundwasserneubildungsperiode 2000/ 2001 (GNP 2) je eine Tracerfläche unter einem Kiefernforst (B1) und auf Grünland (B2) angelegt (Tab.A 2).

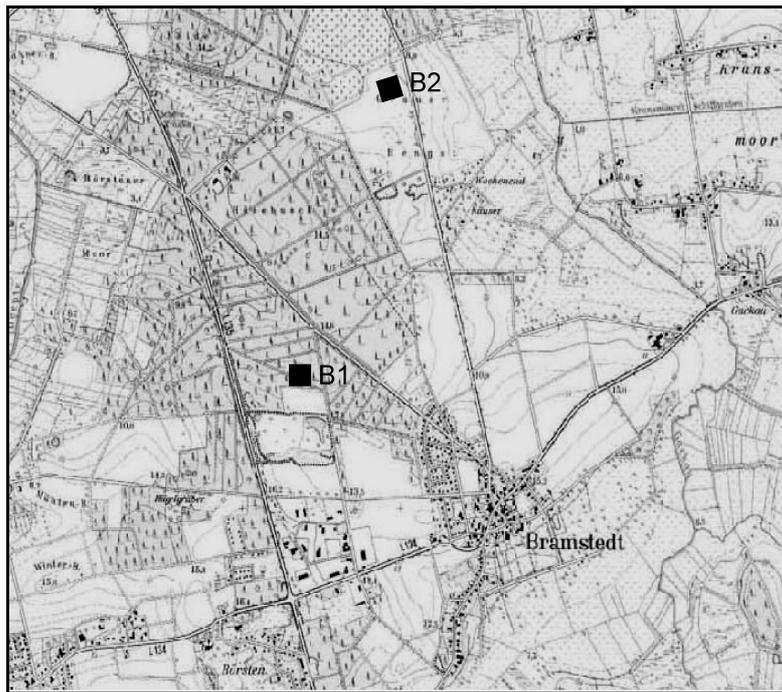


Abb.A 3: Lage der Tracerflächen B1 und B2 im Untersuchungsgebiet Bramstedt

Tab.A 2: Beprobungstermine, Fruchtarten und Bodenarten der Tracerflächen im Untersuchungsgebiet Bramstedt

Verlagerungszeiträume		GNP 2*	VP 2**
Datum		15.11.2000 - 21.05.2001	22.05.2001 - 23.10.2001
Niederschlag am Erdboden [mm]		328	683
Niederschlag rel. z. langj. Mittel [%]		81	159
Fläche	Bodenart***	Baum- und Fruchtarten	
B1	fSms/ Su2	Kiefernforst	Kiefernforst
B2	Su2/ SI3	Grünland	Grünland

* GNP = Grundwasserneubildungsperiode

** VP = Vegetationsperiode

*** übereinander geschichtete Bodenarten werden mit / getrennt

Klimatische Kennwerte

Zur Ermittlung von klimatischen Kennwerten des Untersuchungsgebietes Bramstedt wurden Daten der Wetterstationen Teufelsmoor, Sandstedt sowie Bramstedt-Hagen (Betreiber DEUTSCHER WETTERDIENST) von 1975 bis 2001 ausgewertet (Abb.A 4). Danach beträgt die mittlere jährliche am Boden gemessene Niederschlagshöhe 868 mm. Der niederschlagsreichste Monat ist Juni mit ca. 89 mm, der niederschlagsärmste Monat ist der April mit ca. 50 mm. Die Jahresmitteltemperatur beträgt 8,8 °C. Der wärmste Monat ist Juli mit ca. 17,0 °C. Die kältesten Monate sind Januar und Februar mit ca. 1,3 °C. Die relative Luftfeuchte liegt im Jahresmittel bei 71%. In den Monaten November bis Januar tritt mit ca.

84% die höchste und in den Monaten April und Mai mit ca. 60% die niedrigste relative Luftfeuchte auf.

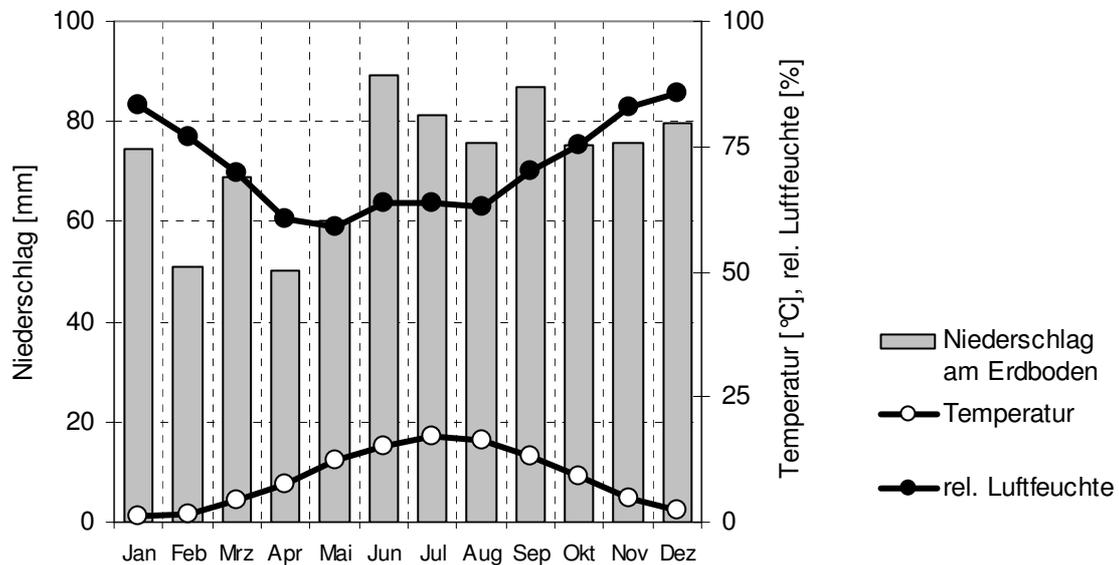


Abb.A 4: Mittlere monatliche Klimadaten des Untersuchungsgebietes Bramstedt (Mittelwerte der Daten von 1995 bis 2001)

Naturräumliche Gliederung

Das Untersuchungsgebiet Bramstedt liegt in der norddeutschen Tiefebene, ungefähr 40 km von der Nordseeküste entfernt. Das Wasserwerk Häsebusch befindet sich ca. 2 km nordwestlich vom Ortskern der Gemeinde Bramstedt zwischen der Hansestadt Bremen und Bremerhaven (WICHMANN et al., 2003).

Naturräumlich befindet sich das Untersuchungsgebiet am westlichen Rand der Wesermünder Geest und liegt auf einem 15 km breiten und 40 km langen Geestrücken, der sich in nordöstliche Richtung erstreckt. Die Wesermünder Geest ist ein Teilgebiet der zwischen Bremen, Bremerhaven und Stade liegenden Stader Geest.

Charakteristisch für das Gebiet sind die ebenen bis flachwelligen, sandig-lehmigen Hochlagen, die im Wechsel mit zumeist moorbedeckten Niederungen stehen. Das Gelände weist Höhen zwischen 2 und 20 mNN auf. Die Geländehöhen fallen zu den Niederungsgebieten bis auf ca. +1mNN ab. Im Norden und Westen schließen sich an die Geest Marschgebiete an (Osterstadter Marsch). Das Untersuchungsgebiet wird durch landwirtschaftliches Kulturland und kleinere Waldflächen geprägt. Die Hochlagen werden bis auf sandige, bewaldete Standorte zumeist als Ackerland (vorwiegend Maisanbau) und untergeordnet als Weideland genutzt. Die Niederungsgebiete werden auf Grund des hohen

Grundwasserstandes überwiegend als Grünland genutzt. Im westlichen Bereich wird das Untersuchungsgebiet von der Drepte, im Osten von der Gackau durchströmt. Beide Fließgewässer entwässern zur Weser hin, die ca. 20 km westlich des Untersuchungsgebiets liegt.

Bodenkundlich-geologische Einordnung

Die beiden Tracerflächen liegen in siedlungsnahen Gebieten mit Braunerde-Podsol-Böden und Plaggenauflage. In diesen Landschaftsbereichen wurde der Dünger aus der Viehhaltung mit den Plaggen wieder ausgebracht. Dadurch wurden hier Nährstoffe angereichert. Die Reste der Plaggenwirtschaft sind noch heute vorhanden. Aus den Plaggen haben sich stabile Dauerhumusformen gebildet, die heute einen humusreichen, grau-braunen Oberbodenhorizont bilden. Dieser Horizont (E-Horizont) hat eine Mächtigkeit von 4 - 6 dm. Der Einwaschungshorizont (Bsh) der Podsolböden ist nicht verfestigt, sondern erdig ausgeprägt (WICHMANN et al., 2003).

WICHMANN et al. (2003) beschreiben die Geologie des Untersuchungsgebietes wie folgt: Der Untergrund des Untersuchungsgebiets Bramstedt besteht im Wesentlichen aus quartären Schichten, die von Sedimenten des Tertiärs unterlagert werden. In Oberflächennähe stehen Ablagerungen des Holozäns an, die von Schichten des Pleistozäns unterlagert werden. Die pleistozänen Schichten können der Saale- und Elstereiszeit zugeordnet werden. Die pleistozänen Sande sind überwiegend als Fein bis Mittelsande ausgebildet, können aber auch örtlich etwas gröber vorliegen und sind lokal von überwiegend sandigem Geschiebelehm bzw. Mergel sowie Beckenschluffen und Tonen durchzogen. Die oberflächennahen Grundmoränen sind nicht im gesamten Untersuchungsgebiet ausgebildet. Es gibt großflächige Fehlstellen (z. B. östlicher Bereich des Wasserschutzgebiets) an denen diese Schichten komplett fehlen. Die quartären Schichten weisen im Untersuchungsgebiet große Mächtigkeitsunterschiede auf.

Untersuchungsgebiet Karlsruhe

Beschreibung der Tracerflächen

Im Untersuchungsgebiet Karlsruhe wurden im Einzugsgebiet der Brunnenfassungen des Wasserwerkes Bruchsal (Abb.A 5) zu Beginn der Grundwasserneubildungsperiode 2000/2001 (GNP 2) 3 Tracerversuche angelegt.

Bei der Wahl der Standorte der Tracerflächen wurde versucht, ein für dieses Forstgebiet repräsentatives Spektrum an Bodenarten und Bewirtschaftungsformen abzudecken (Tab.A 3).



Abb.A 5: Lage der Tracerflächen K1 - K3 im Untersuchungsgebiet Karlsruhe

Tab.A 3: Beprobungstermine, Fruchtarten und Bodenarten der Tracerflächen im Untersuchungsgebiet Karlsruhe

Verlagerungszeiträume		GNP 2*	VP 2**
Datum		07.11.2000 - 16.05.2001	17.05.2001 - 06.11.2001
Freilandniederschlag am Erdboden [mm]		470	313
Niederschlag rel. z. langj. Mittel [%]		132	79
Fläche	Bodenart***	Baumarten	
K1	SI4/ mSgs/ mSfs	Buche-Hainbuche-Esche	Buche-Hainbuche-Esche
K2	SI3/ mSgs/ mSfs	Fichte	Fichte
K3	SI3/ mSfs	Ulme-Eiche	Ulme-Eiche

* GNP = Grundwasserneubildungsperiode

** VP = Vegetationsperiode

*** übereinander geschichtete Bodenarten werden mit / getrennt

Klimatische Kennwerte

Zur Ermittlung von klimatischen Kennwerten des Untersuchungsgebietes Karlsruhe wurden Daten der 25 km südlich gelegenen DWD-Klimastation Karlsruhe ausgewertet (Abb.A 6).

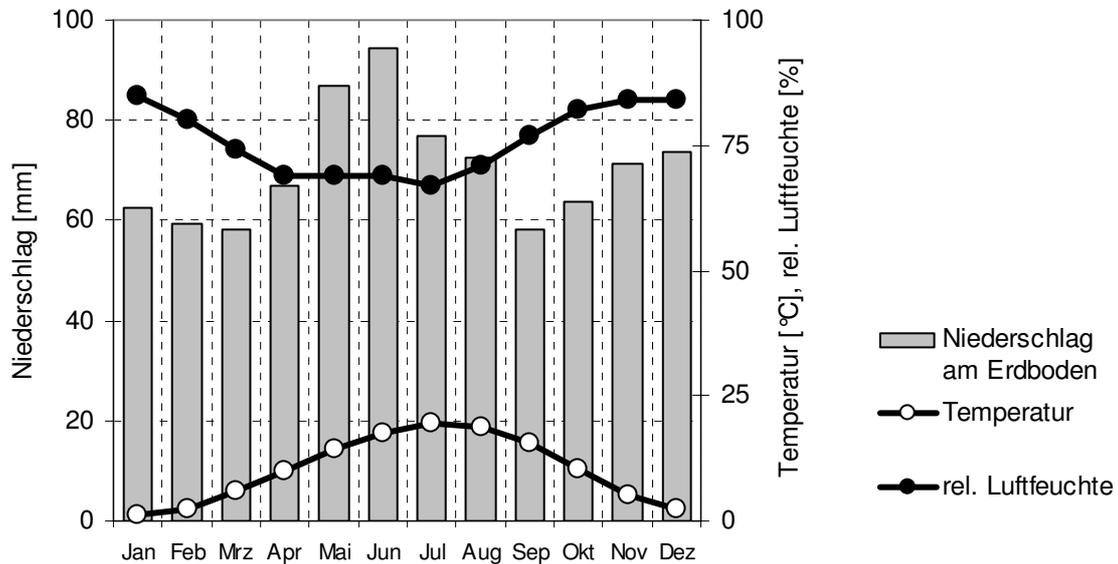


Abb.A 6: Mittlere monatliche Klimadaten des Untersuchungsgebietes Karlsruhe

Danach beträgt die mittlere jährliche am Boden gemessene Niederschlagshöhe 846 mm. Der niederschlagsreichste Monat ist Juni mit ca. 86 mm, die niederschlagsärmsten Monate sind März und September mit ca. 53 mm. Die Jahresmitteltemperatur beträgt 10,3 °C. Der wärmste Monat ist Juli mit ca. 19,6 °C. Der kälteste Monat ist Januar mit ca. 1,2 °C. Die relative Luftfeuchte liegt im Jahresmittel bei 76%. In den Monaten November bis Februar tritt mit ca. 83% die höchste und im Monaten Juli mit ca. 67% die niedrigste relative Luftfeuchte auf.

Naturräumliche Gliederung

Nach RÖDELSPERGER & STURM (2003) befindet sich das Untersuchungsgebiet auf der hier etwa 8 - 10 km breiten östlichen Niederterrasse der Oberrheinebene, an die im Westen die Rheinniederung und im Osten das Kraichgauer Hügelland grenzen. Die Geländehöhen bewegen sich um 110 m ü. NN. Einige spätwürmzeitliche Dünen erreichen 113 m ü. NN. Als Relikte früherer Bäche durchziehen die Niederterrasse mehrere bis zu 2 m tiefe, verlandete Altwasserrinnen („Schluten“). Dem Randgebirge im Osten ist die flache Kinzig-Murg-Rinne unmittelbar vorgelagert, die von einem nicht mehr existierenden Flusssystem in der Niederterrasse ausgeräumt wurde. Das Randgebirge selbst steigt am Grabenrand auf 200 bis maximal 269 m ü. NN an (Michaelsberg).

Der Saalbach und der Grombach strömen bei Bruchsal bzw. bei Untergrombach aus dem Kraichgau in die Rheinebene. Daneben existieren einige Gräben, von denen im engeren Untersuchungsgebiet aber nur der Schönbornwiesengraben und der Immertengraben ständig Wasser führen. Auch gibt es mehrere Kies-Baggerseen mit Tiefen um 25 m (RÖDELSPERGER & STURM, 2003).

Bodenkundlich-geologische Einordnung

Auf den Schottern der Niederterrasse überwiegen Braunerden aus schwach bis mittel kiesigem, lehmigem Sand. Diese sind stellenweise von spätwürmzeitlichen Sanddünen mit tiefen podsoligen (Bänder-) Parabraunerden überdeckt. Durch die geringen Grundwasserflurabstände am östlichen Rand der Rheinebene steht ein Teil der Niederungen und Rinnen jedes Jahr vorübergehend oder auch dauernd unter Wasser. Die Folge ist bei starkem Pflanzenwuchs eine mehr oder weniger intensive Humusbildung. Bei dauernder Wasseranstauung entstehen Niedermoore aus mittel bis stark zersetztem Torf über kiesigem Sand, die sich zum Teil noch in der Fortbildung befinden, an anderen Stellen durch Überdeckung mit Lehm in ihrer Entwicklung jedoch bereits abgeschlossen sind. In früherer Zeit wurde auch nahe beim Wasserwerk „Büchenauer Hardt“ Torf gestochen (RÖDELSPERGER & STURM, 2003).

Der Oberrheingraben ist Teil eines großen Bruchfeldes, das sich vom Mittelmeer bis zur Nordsee erstreckt. Strukturell lässt sich das Oberrheingebiet in eine tief eingesenkte Trogzone (Oberrheinebene) und in Flankenzone mit stark herausgehobenen Grabenschultern gliedern. Die Relativbewegungen zwischen abgesunkenen und herausgehobenen Schollen spielen sich bevorzugt in den Grabenrandzonen ab. Die Tracerflächen befinden sich auf der östlichen Randscholle des Oberrheingrabens.

Nach RÖDELSPERGER & STURM (2003) besteht das östliche Randgebirge im Nordschwarzwald aus dem Mittleren und Oberen Buntsandstein, der nach Norden zum Kraichgau hin abtaucht. Darüber stehen Muschelkalk und Keuper an. Zwischen Karlsruhe und Bruchsal treten daher am Gebirgsrand nacheinander Unterer, Mittlerer und Oberer Muschelkalk sowie der Unterkeuper zu Tage. Gipskeuper ist erst nördlich von Bruchsal anzutreffen. An Gips und Anhydrit reich ist allerdings auch der Mittlere Muschelkalk, sofern er nicht infolge von Wasserzutritt ausgelaugt ist.

Untersuchungsgebiet Schaugraben

Beschreibung der Tracerflächen

Im Untersuchungsgebiet des Schaugrabens wurden zur Abschätzung der Verlagerungsgeschwindigkeit des eingetragenen Schwefels durch die ungesättigte Bodenzone zu Beginn der Grundwasserneubildungsperioden 1999/00 (GNP 1) und 2000/01 (GNP 2) insgesamt 5 Tracerversuche angelegt (Abb.A 7).

Bei der Wahl der Standorte wurde versucht, ein für dieses Gebiet repräsentatives Spektrum an Bodenarten und Bewirtschaftungsformen abzudecken (Tab.A 4).

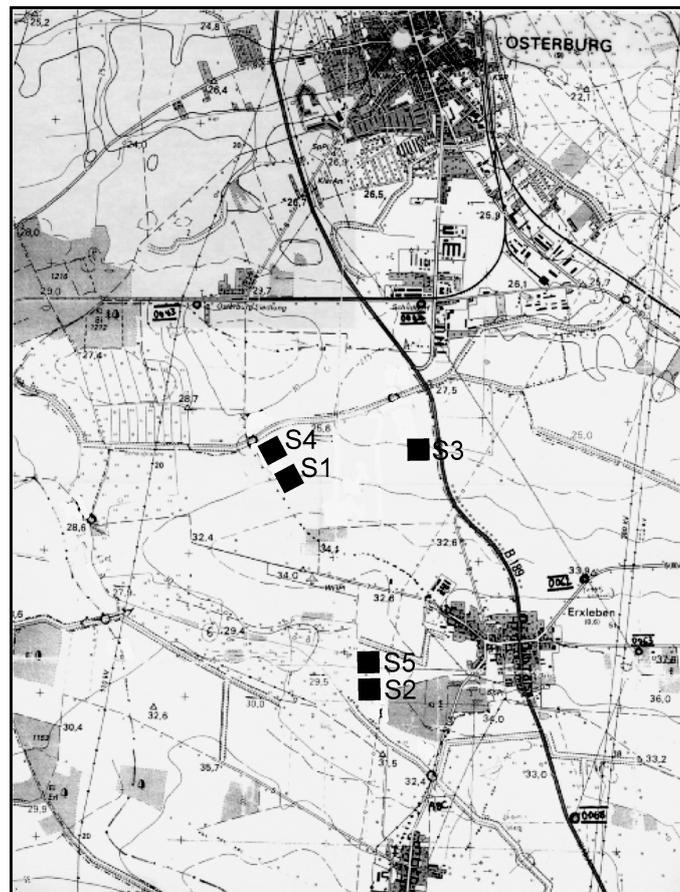


Abb.A 7: Lage der Tracerflächen S1 - S5 im Untersuchungsgebiet Schaugraben

Tab.A 4: *Beprobungstermine, Fruchtarten und Bodenarten der Tracerflächen im Untersuchungsgebiet Schaugraben*

Verlagerungs- zeiträume	GNP 1*	VP 1**	GNP 2*	VP 2**	
Datum	16.12.1999 - 02.05.2000	03.05.2000 - 22.11.2000	23.11.2000 - 09.05.2001	10.05.2001 - 13.11.2001	
Niederschlag am Erdboden [mm]	222	391	225	426	
Niederschlag rel. z. langj. Mittel [%]	114	115	93	122	
Fläche	Bodenart	Fruchtarten			
S1	SI3/ SI4	Herbstfurche	Zuckerrüben	W-Getreide	W-Getreide
S2	SI2/ SI3/ mS	Weide	Weide	Weide	Weide
S3	mSfs/ St2/ mSfs/ St2	<i>Tracerfläche noch nicht angelegt</i>		Grünbrache	Grünbrache
S4	SI3/ SI4	<i>Tracerfläche noch nicht angelegt</i>		W-Getreide	W-Getreide
S5	SI2/ St2	<i>Tracerfläche noch nicht angelegt</i>		Weide	Weide

* GNP = Grundwasserneubildungsperiode

** VP = Vegetationsperiode

*** übereinander geschichtete Bodenarten werden mit / getrennt

Klimatische Kennwerte

Zur Ermittlung von klimatischen Kennwerten des Untersuchungsgebietes Schaugraben wurden zwischen 1982 und 1993 Daten der DWD-Klimastation Seehausen (Altmark) und von 1994 bis 2001 Daten der 5 km entfernten, UFZ-eigenen Klimastation in Falkenberg ausgewertet (Abb.A 8). Danach beträgt die mittlere jährliche am Boden gemessene Niederschlagshöhe 575 mm. Der niederschlagsreichste Monat ist Juni mit ca. 64 mm, der niederschlagsärmste Monat ist der Februar mit 34 mm. Die Jahresmitteltemperatur beträgt 8,9 °C. Die wärmsten Monate sind Juli und August mit durchschnittlich ca. 17,8 °C. Die kältesten Monate sind Januar und Februar mit ca. 0,7 °C. Die relative Luftfeuchte liegt im Jahresmittel bei 76%. In den Monaten November bis Februar tritt mit ca. 85% die höchste und im Monat Mai mit ca. 67% die niedrigste relative Luftfeuchte auf.

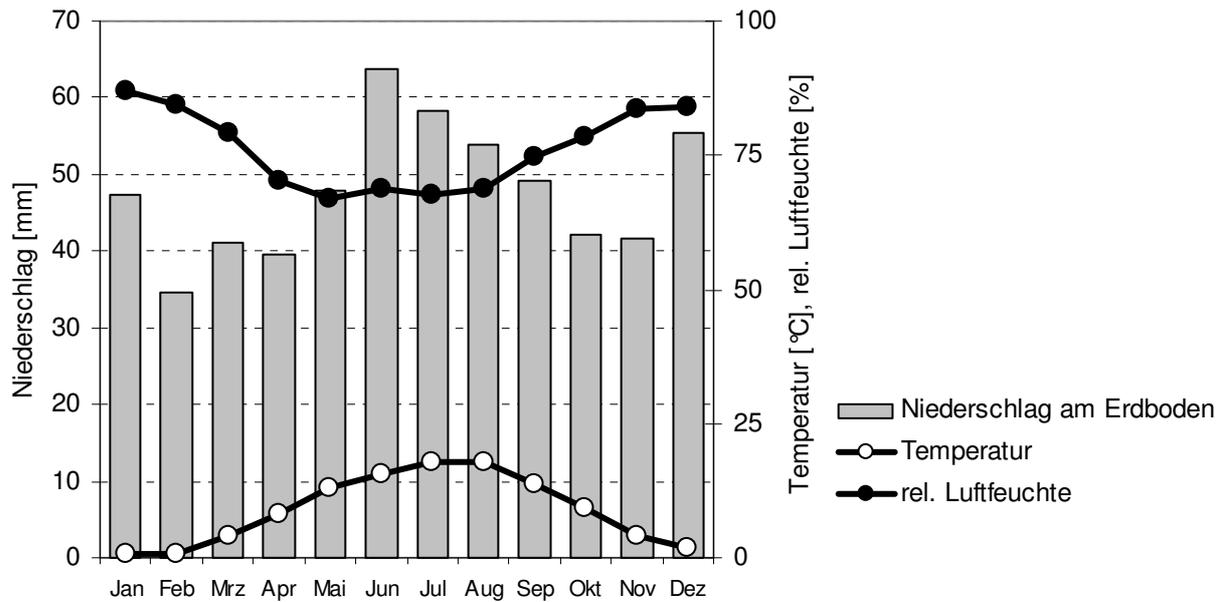


Abb.A 8: Mittlere monatliche Klimadaten des Untersuchungsgebietes Schaugraben (Mittelwerte der Daten von 1982 bis 2001)

Naturräumliche Gliederung

Das Einzugsgebiet des Schaugrabens befindet sich im pleistozänen Tiefland im Norden von Sachsen-Anhalt und im Süden von Osterburg (Altmark). Der Schaugraben entwässert nach Norden über die Uchte, die Biese und den Aland in die Elbe. Er dient der Dränage des überwiegend landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebietes, das eine Fläche von etwa 25 km² hat (MEISSNER, 1996).

Bodenkundlich-geologische Einordnung

Bei den Böden des Schaugraben-Gebietes handelt es sich zumeist um sandige Lehmböden, deren A-Horizonte teilweise über 50 cm mächtig sind (SCHWARZ, 2001). Nach der Geologischen Karte (ZENTRALES GEOLOGISCHES INSTITUT DER DDR, 1962) baut sich der Untergrund im Einzugsgebiet des Schaugrabens überwiegend aus saalezeitlichen Moränenablagerungen auf, die überwiegend als Geschiebemergel, oberflächlich bereichsweise auch als Geschiebedecksand ausgebildet sind. Diese Talsande bilden zusammen mit den sandig ausgeprägten Bereichen der Grundmoräne den oberen Grundwasserleiter, der relativ geringmächtig und nur örtlich verbreitet ist. Der eigentliche Geschiebemergel, der aus fein- bis mittelsandigem, tonigem Schluff besteht, trennt das obere von dem tieferen Grundwasserstockwerk (MÖLLER, 2002).

A2 Herleitung des Retardationsfaktors R aus der Stofftransportgleichung

Stofftransportgleichung

Der Stofftransport im Boden erfolgt durch die Kombination von Konvektion, Dispersion, Diffusion und Sorption. Diese Prozesse werden in der Stofftransportgleichung zusammengefasst (LAPIDUS & AMUNDSON, 1952; OGATA, 1970):

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - v \cdot \frac{\partial C_m}{\partial z} - \frac{\rho}{\theta} \cdot \frac{\partial S_a}{\partial t} + Q - S \quad (6.1)$$

C_m = Stoffkonzentration im Bodenwasser	[mg/L]
t = Zeit	[s]
z = Entfernung	[m]
D = Diffusions-Dispersionskoeffizient	[m ² /s]
v = durchschnittliche Fließgeschwindigkeit	[m/s]
ρ = Trockendichte des Bodens	[g/L]
θ = volumetrischer Wassergehalt	[cm ³ /cm ³]
S_a = sorbierte Stoffmenge pro Gewichtseinheit Boden	[mg/g]
Q = Stoffzufuhr aus Quellen	[mg/L/s]
S = Stoffentnahme durch Senken	[mg/L/s]

Der erste Teil der rechten Seite der Gleichung (6.1) ist der sogenannte Diffusions-Dispersionsterm, der zweite der Konvektionsterm und der dritte der Sorptionsterm. Die Prozesse sind im Kapitel 2.3.1 bereits ausführlich beschrieben worden. Auf weitere Ausführungen wird daher verzichtet. Für die Herleitung des Retardationsfaktors (R) ist lediglich der Sorptionsterm von Interesse.

Sorptionsisothermen

Der Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Stoffes im Porenwasser, den Sorptionseigenschaften eines porösen Mediums und der sorbierten Stoffmenge wird durch sogenannte Sorptionsisothermen beschrieben. Die wichtigsten sind die Sorptionsisothermen nach Henry, Freundlich und Langmuir. Im Folgenden wird die Henryisotherme näher erläutert, da sie die Grundlage für die mathematische Beschreibung des Retardationsfaktors (R) auf dem Gebiet der Chromatographie bildet.

Die Henry-Sorptionsisotherme beschreibt eine lineare Beziehung zwischen der pro Gewichtseinheit Boden sorbierten Stoffmenge (S_a) und der in Bodenlösung verbliebenen

Stoffmenge (C_m), nachdem sich bei konstanter Temperatur ein Sorptionsgleichgewicht eingestellt hat:

$$S_a = K_H \cdot C_m \quad (6.2)$$

K_H [L/g] ist der sogenannte Verteilungskoeffizient in der Henry-Isotherme. Er ist ein Maß für die Verteilung eines Stoffs zwischen der Bodenmatrix und der Bodenlösung.

Die Sorption verläuft nur bis zu einem bestimmten Wert von C_m , der von den Eigenschaften des betrachteten Stoffs und Bodens abhängt, linear. Danach wird die Zunahme in S_a mit steigendem C_m immer geringer und wird schließlich Null. Dann sind alle Sorptionsplätze belegt und es werden keine Stoffe mehr sorbiert. Die Henry-Isotherme ist also nur für einen begrenzten Konzentrationsbereich gültig.

Retardationskoeffizient in der Stofftransportgleichung nach Einfügen der Henry-Sorptionsisotherme

Durch Substitution der Henry-Isotherme in den Sorptionsterm der Gleichung (6.1) erhält man:

$$\frac{\rho}{\theta} \cdot \frac{\partial S_a}{\partial t} = \frac{\rho}{\theta} \cdot \frac{\partial K_H \cdot C_m}{\partial t} = \frac{\rho \cdot K_H}{\theta} \cdot \frac{\partial C_m}{\partial t} \quad (6.3)$$

Setzt man diese Beziehung in die Gleichung (6.1) ein und rückt den modifizierten Sorptionsterm auf die linke Seite der Gleichung, erhält man die folgende Beziehung:

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\rho \cdot K_H}{\theta} \cdot \frac{\partial C_m}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - v \cdot \frac{\partial C_m}{\partial z} + Q - S \quad (6.4)$$

Die linke Seite dieser Gleichung lässt sich weiter vereinfachen zu:

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\rho \cdot K_H}{\theta} \cdot \frac{\partial C_m}{\partial t} = \left(1 + \frac{\rho \cdot K_H}{\theta}\right) \cdot \frac{\partial C_m}{\partial t} = R \cdot \frac{\partial C_m}{\partial t} \quad (6.5)$$

Der Parameter R wird Retardationskoeffizient genannt. Er ist dimensionslos und ergibt sich aus Gleichung (6.5) als:

$$R = 1 + K_H \cdot \frac{\rho}{\theta} \quad (6.6)$$

Beziehung zwischen dem Henry-Verteilungskoeffizienten K_H und dem chromatographischen Verteilungskoeffizienten K

In der Bodenkunde wird die sorbierte Stoffmenge auf eine Masseneinheit Feststoff bezogen. In der analytischen Chromatographie wird die sorbierte Stoffmenge dagegen auf eine Volumeneinheit Feststoff bezogen. Dementsprechend wird in der Chromatographie auch eine etwas andere Form der Henry-Isotherme verwendet:

$$C_s = K \cdot C_m \quad (6.7)$$

C_s = Konzentration des Analyten in der stationären Phase = sorbierte Stoffmenge pro Volumeneinheit Feststoff [mg/L]

K = Verteilungskoeffizient des Analyten [-]

C_m = Konzentration des Analyten in der mobilen Phase = Stoffkonzentration im Bodenwasser [mg/L]

K_H aus Gleichung (6.2) und K aus Gleichung (6.7) sind nicht identisch, aber stehen in Beziehung zueinander. Um diese Beziehung herzuleiten, braucht man folgende Definition:

$$\rho = \frac{M_s}{V_t} \quad (6.8)$$

$$V_t = V_s + V_m \quad (6.9)$$

$$V_s = V_t \cdot (1 - \theta) \quad (6.10)$$

$$V_m = V_t \cdot \theta \quad (6.11)$$

$$\beta = \frac{V_m}{V_s} = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \quad (6.12)$$

$$C_s = \frac{A}{V_s} \quad (6.13)$$

$$S_a = \frac{A}{M_s} \quad (6.14)$$

M_s = Masse des Feststoffs [g]

V_t = Gesamtvolumen des Mediums = Volumen des Feststoffs und der Poren [L]

V_s = Volumen des Feststoffs [L]

V_m = Volumen der Poren = Volumen der mobilen Phase bei Wassersättigung [L]

β = Phasenverhältnis [-]

A = sorbierte Stoffmenge [mg]

Gleichung (6.12) gilt nur, wenn das Phasenverhältnis bei wasserungesättigten Verhältnissen gleich dem bei Wassersättigung ist (vgl. Kapitel 2.3.3). Das ist der Fall, wenn das mit Bodenlösung in Kontakt stehende Feststoffvolumen im gleichen Maße abnimmt wie das Volumen der Bodenlösung, also der Wassergehalt. Nach den in Kapitel 3.3.3 dargestellten Ergebnissen war das hier gegeben.

Multipliziert man nun C_s mit θ und dividiert durch ρ und β erhält man S_a :

$$S_a = C_s \cdot \frac{\theta}{\rho \cdot \beta} = \frac{A}{V_s} \cdot \frac{\theta}{\rho \cdot \beta} = \frac{A}{V_s} \cdot \frac{V_t \cdot \theta \cdot V_s}{M_s \cdot V_m} = \frac{A}{M_s} \cdot \frac{V_t \cdot \theta}{V_m} = \frac{A}{M_s} \cdot \frac{V_m}{V_m} = \frac{A}{M_s} \quad (6.15)$$

Aus den Gleichungen (6.2), (6.7) und (6.15) folgt dann:

$$S_a = K_H \cdot C_m = C_s \cdot \frac{\theta}{\rho \cdot \beta} = K \cdot \frac{\theta}{\rho \cdot \beta} \cdot C_m \quad (6.16)$$

mit:

$$K_H = K \cdot \frac{\theta}{\rho \cdot \beta} \quad (6.17)$$

Setzt man nun Gleichung (6.17) in Gleichung (6.6) ein, erhält man:

$$R = 1 + K_H \cdot \frac{\rho}{\theta} = 1 + K \cdot \frac{\theta}{\rho \cdot \beta} \cdot \frac{\rho}{\theta} = 1 + \frac{K}{\beta} \quad (6.18)$$

Das ist der Ausdruck für den Retardationskoeffizienten, der für die Berechnungen der Sulfatretardation in den Kapiteln 2.3.3 und 3.3.3 verwendet wurde.

A3 Berechnung der Retardationsfaktoren in den Tracerversuchen

Tab.A 5: Berechnung der Retardationsfaktoren in den Tracerversuchen

Gebiet	Fläche	Bodenart ¹	PV ² [%]	β ³ [-]	TG ⁴ [%]	σ ⁵ [-]	K _{SO4} ⁶ [-]	R _{SO4} ⁷ [-]	R _{SO4} ⁸ [-]
Mockritz	M1	Tu3	46	0,85	36	0,028	1,01	2,2	2,2
	M1	Tu3/ Tu2	48	0,92	47		1,32	2,4	2,5
	M2	Ls2/ Tu3	41	0,69	21		0,59	1,8	1,7
	M2	Ls2/ Tu3	43	0,75	28		0,78	2,0	2,0
	M3	Lu/ Lt2	43	0,75	26		0,73	2,0	1,9
	M4	Sl4/ Slu	38	0,61	14		0,39	1,6	1,5
Bramstedt	B1	fSms	36	0,56	1	0,050	0,05	1,1	1,0
	B2	Su2	35	0,54	3		0,15	1,3	1,3
Karlsruhe	K1	Sl4/ mSgs	35	0,54	4	0,040	0,18	1,3	1,1
	K1	Sl4/ mSgs	35	0,54	1		0,05	1,1	1,0
	K2	Sl3/ mSgs	36	0,56	10		0,50	1,9	1,8
	K3	Sl3/ mSfs	37	0,59	11		0,55	1,9	1,7
Schaugraben	S1	Sl3	37	0,59	9	0,065	0,59	2,0	2,2
	S1	Sl3	37	0,59	9		0,59	2,0	2,0
	S2	Sl3	37	0,59	11		0,72	2,2	2,2
	S3	fSms	36	0,56	4		0,26	1,5	1,3
	S4	Sl3	37	0,59	11		0,72	2,2	2,2
	S5	Sl3/ St2	37	0,59	7		0,46	1,8	1,9
Lysimeter	L1	Sl3	37	0,59	9	0,020	0,17	1,3	1,3
	L2	Sl3	37	0,59	9		0,17	1,3	1,2

¹ vom Sulfatpeak durchlaufene Bodenarten

² gewichtet nach Mächtigkeit der durchlaufenen Bodenarten, bei mittlerer Lagerung nach AG BODEN (1994)

³ berechnet aus PV nach Gleichung (2.12)

⁴ gewichtet nach Mächtigkeit der durchlaufenen Bodenarten, nach Körnungsanalyse

⁵ aus Vergleich der berechneten mit der gemessenen Sulfatretardation gefittet (vgl. Abb.A 25)

⁶ aus TG und σ nach Gleichung (2.11) berechnet (vgl. Abb.A 25)

⁷ aus β und K_{SO4} nach Gleichung (2.13) bzw. Gleichung (2.14) berechnet (vgl. Abb. 38, vgl. Abb.A 25)

⁸ aus Verhältnis der Verlagerungsstrecke bzw. mittleren Verweilzeit von Bromid/ Sulfat gemessen (vgl. Abb. 38)

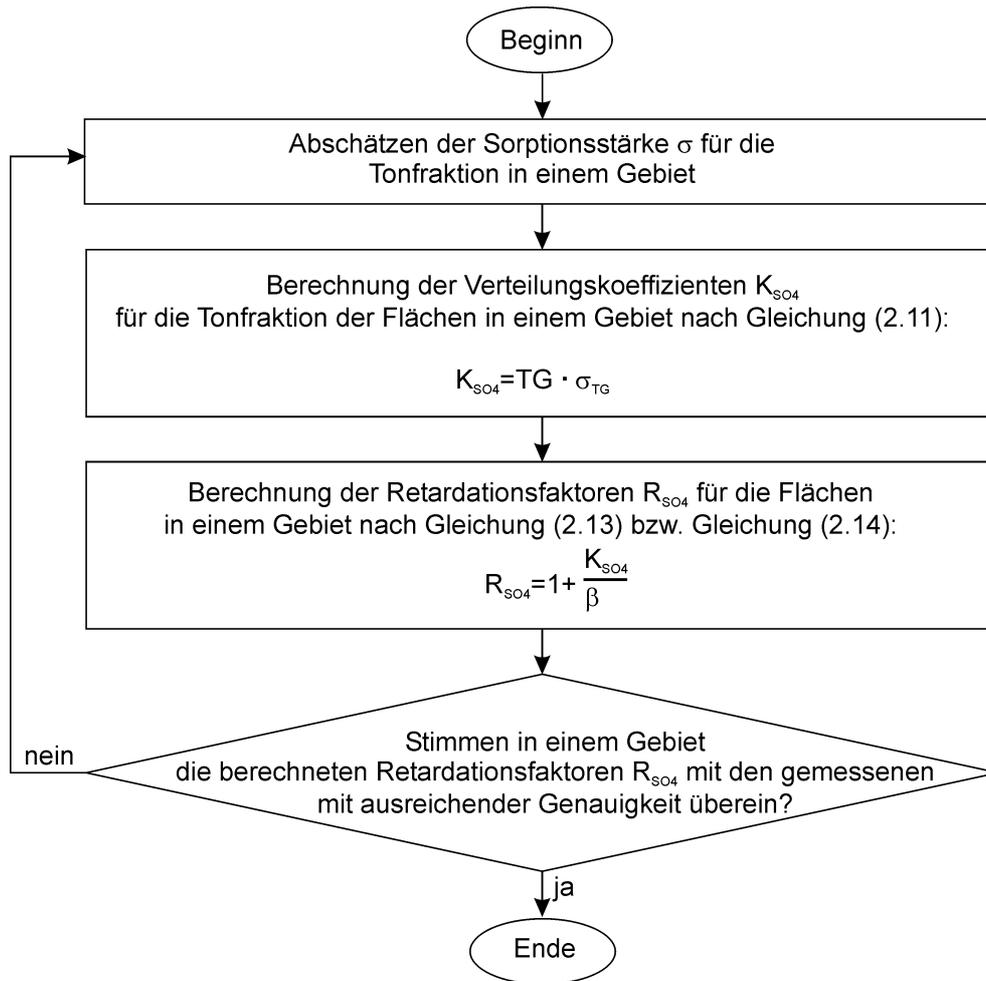


Abb.A 9: Algorithmus zur Berechnung der Sorptionsstärke σ und des Verteilungskoeffizienten K_{SO_4}

A4 Jährliche Schwefelbilanzierung der Anbauvariante Extensiver Landbau

(vgl. Kapitel 2.4.1)

Durch den Rückgang der atmosphärischen Deposition sowie durch den weitgehenden Verzicht auf eine Zusatzbewässerung verminderte sich bei diesem Bewirtschaftungsregime der jährliche Schwefelgesamteintrag von 110 kg/ha bis 1992/93 von 110 kg/ha auf 39 kg/ha und verblieb bis 1999/00 weitgehend auf diesem Niveau (Abb.A 9).

Legende

Wasserhaushalt

- Niederschlagsmenge + Zusatzbewässerung [mm]
- Sickerwassermenge [mm]

Schwefeleinträge (aufaddiert)

- Sulfat-Schwefeleintrag mit Zusatzbewässerung [kg/ha]
- Schwefeleintrag mit Düngung [kg/ha]
- Sulfat-Schwefeldeposition [kg/ha]
- Schwefelnettomineralisation [kg/ha]

Schwefelausträge (aufaddiert)

- Sulfat-Schwefelracht mit Sickerwasser [kg/ha]
- Schwefelentzug durch das Erntegut [kg/ha]

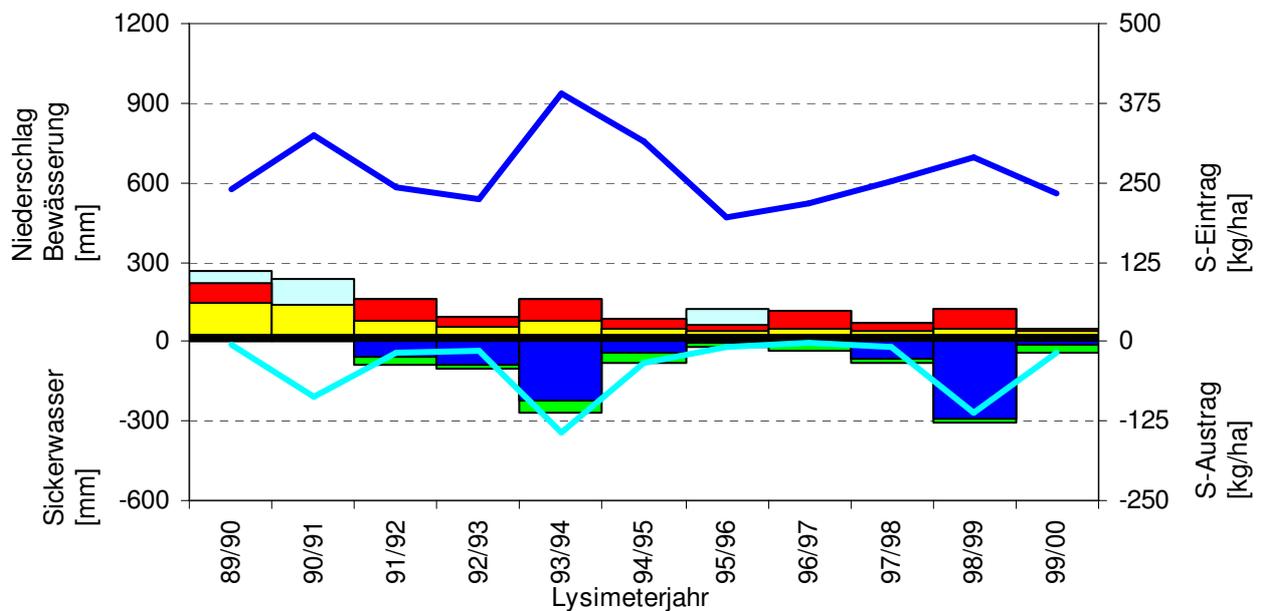


Abb.A 10: Jährliche Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für Extensiven Landbau. Schwefeleinträge ab 1989/90 und Schwefelausträge ab 1991/92

Der Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser folgt anscheinend nicht direkt dem Rückgang des Schwefelgesamteintrages. Ein Zusammenhang zwischen dem jährlichen Schwefelgesamteintrag und dem Sulfat-Schwefelaustrag mit dem Sickerwasser ist nicht erkennbar (Abb.A 10).

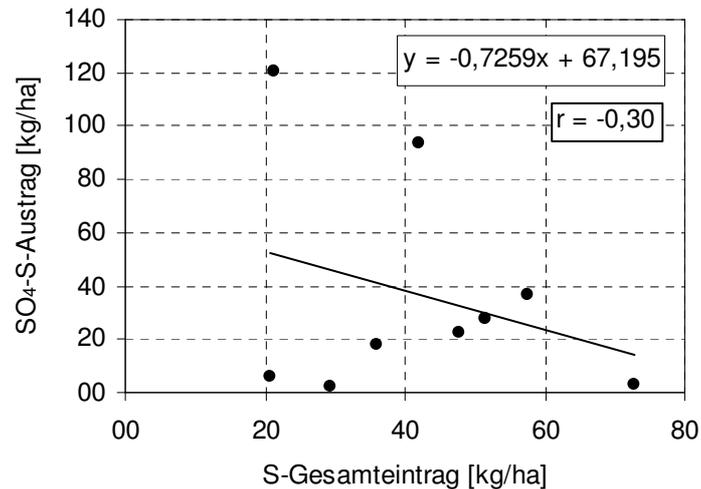


Abb.A 11: Korrelation des jährlichen Schwefelgesamteintrages mit dem Sulfat-Schwefelaustrag bei der Anbauvariante Extensiver Landbau (1991/92 - 1999/00)

Vielmehr wird der jährliche Sulfat-Schwefelaustrag maßgeblich von der Sickerwassermenge überprägt (Abb.A 11).

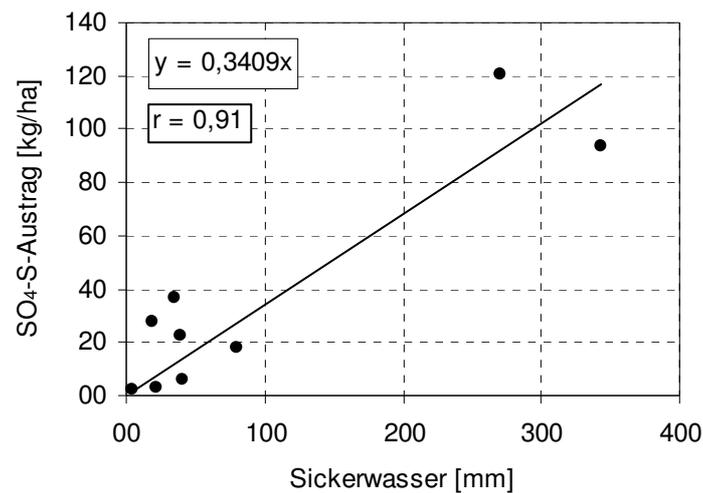


Abb.A 12: Korrelation der jährlichen Sickerwassermenge mit dem Sulfat-Schwefelaustrag bei der Anbauvariante Extensiver Landbau (1991/92 - 1999/00)

Eine Beurteilung der Auswirkungen des veränderten Schwefeleintragsniveaus auf den Sulfat-Schwefelaustrag ist mit der Methode der jährlichen Schwefelbilanzierung daher nur schwer möglich.

A5 Körnungsverteilung und Verlagerungskurven von Tracerflächen

Die Peakinterpretation der Tracer wurde nach den Erläuterungen auf Seite 40 ff. durchgeführt. Die Verlagerungstiefe wurde jeweils mit einem Punkt gekennzeichnet. In einigen Fällen war die Ermittlung der Verlagerungstiefe nicht möglich, da hier die Konzentrationsunterschiede der Tracer zwischen den Tiefenstufen zu gering waren. In diesen Fällen wurde die Verlagerungstiefe auch nicht gekennzeichnet. Die Körnungsverteilung und Verlagerungskurve der Tracerfläche M2 ist in Kapitel 3.3.2 dargestellt.

Untersuchungsgebiet Mockritz

Tracerfläche M1

Körnungsverteilung

Probenahme 03/2000

Probenahme 11/2000

Probenahme 04/2001

Probenahme 11/2001

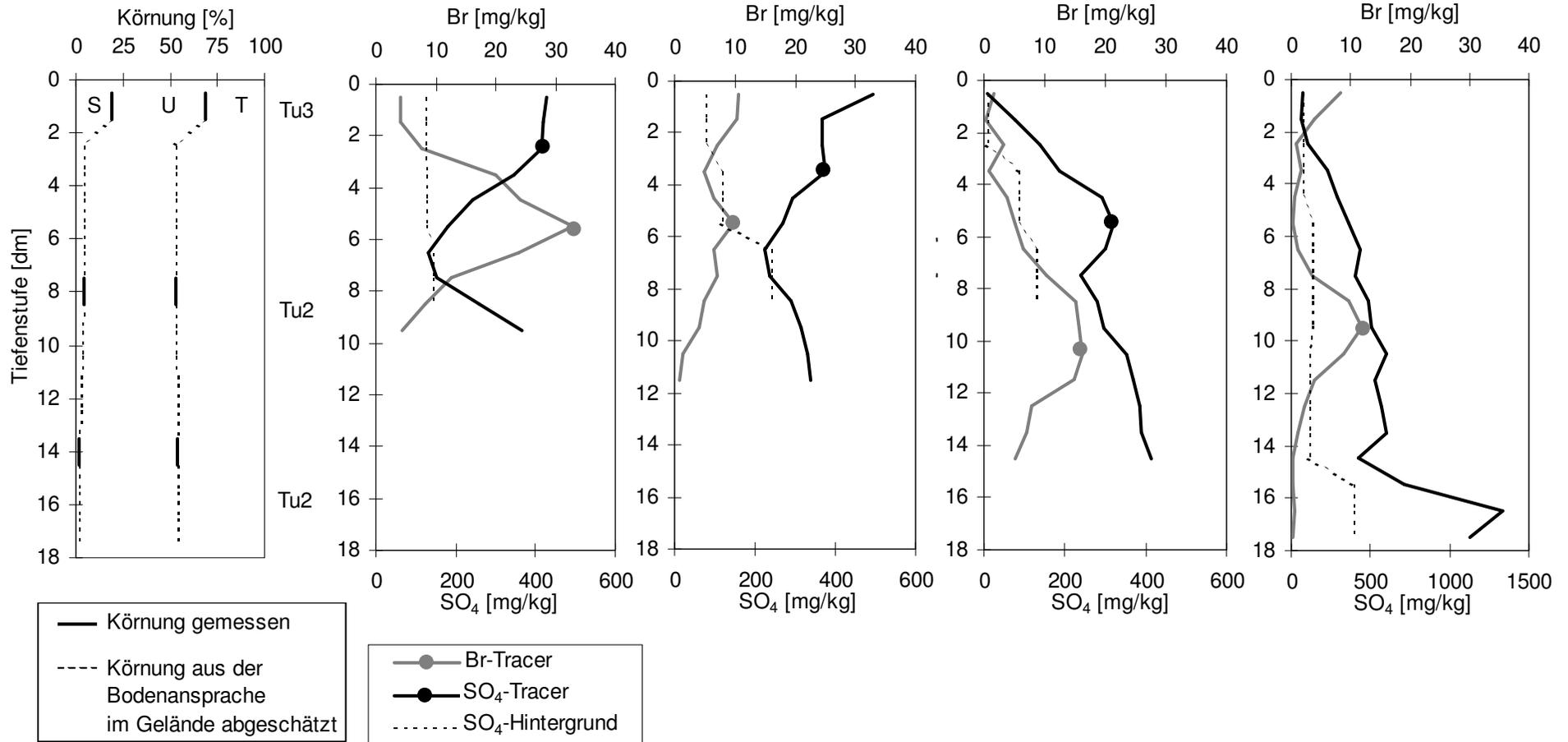
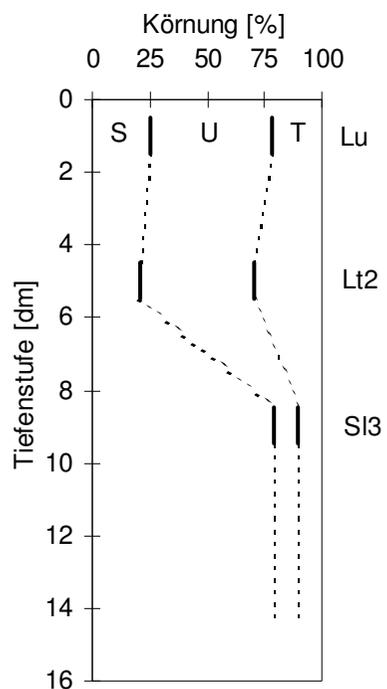


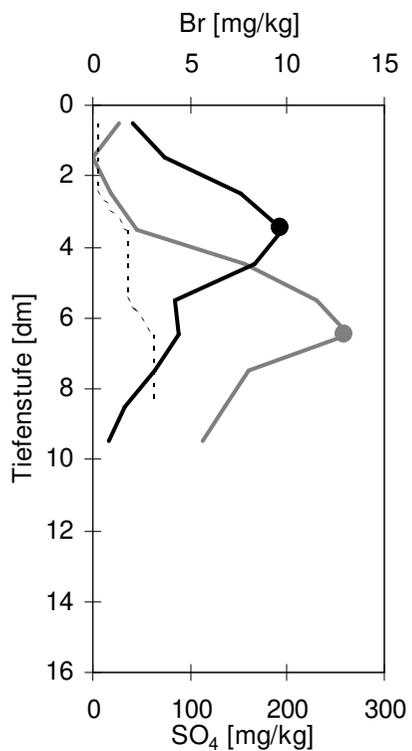
Abb.A 13: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche M1 (12/1999 - 11/2001)

Tracerfläche M3

Körnungsverteilung



Probenahme 04/2001



Probenahme 11/2001

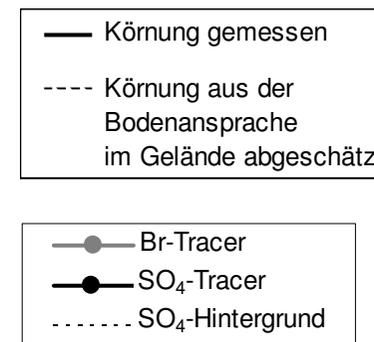
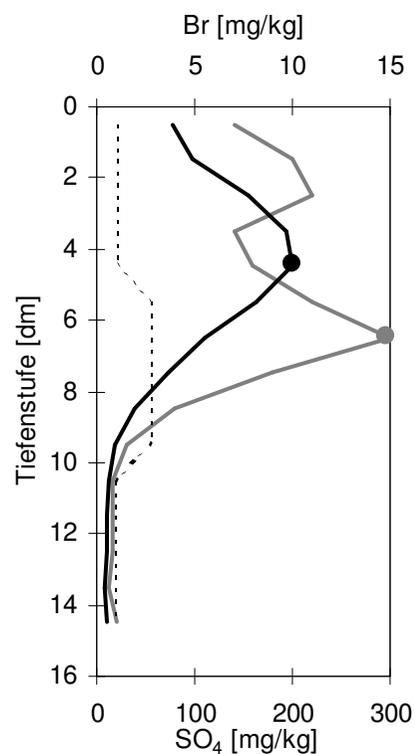
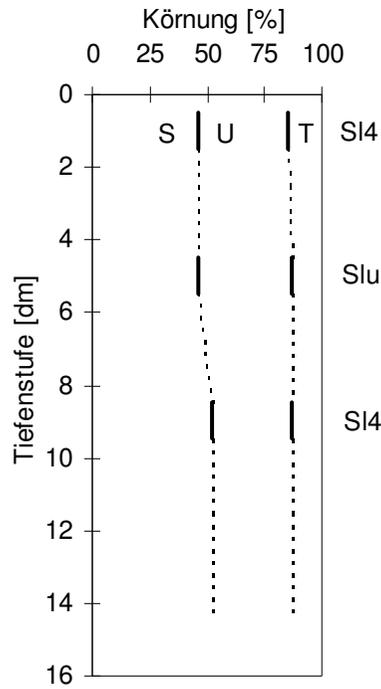


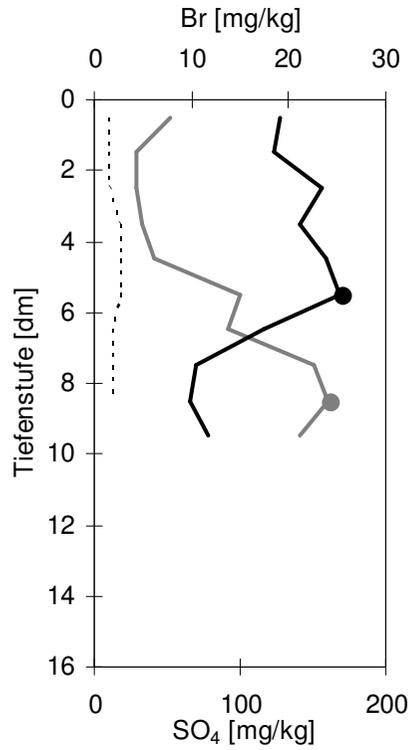
Abb.A 14: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche M3 (11/2000 - 11/2001)

Tracerfläche M4

Körnungsverteilung



Probenahme 04/2001



Probenahme 11/2001

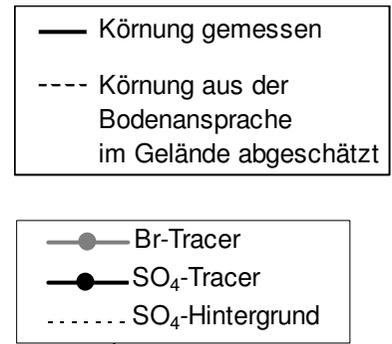
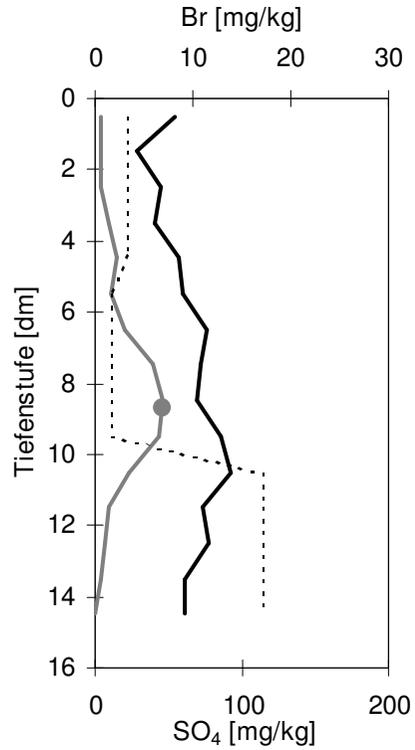
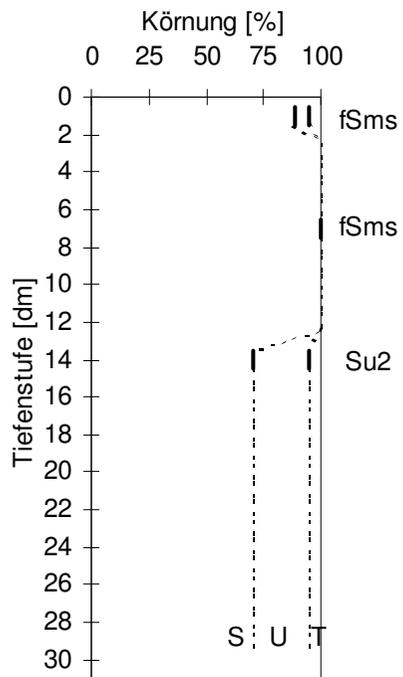


Abb.A 15: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche M4 (11/2000 - 11/2001)

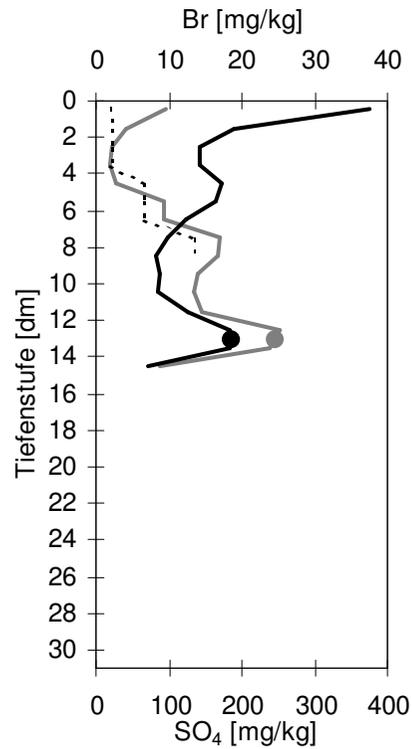
Untersuchungsgebiet Bramstedt

Tracerfläche B1

Körnungsverteilung



Probenahme 05/2001



Probenahme 10/2001

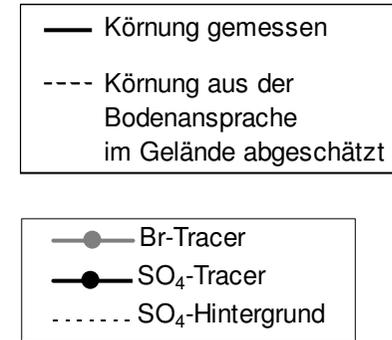
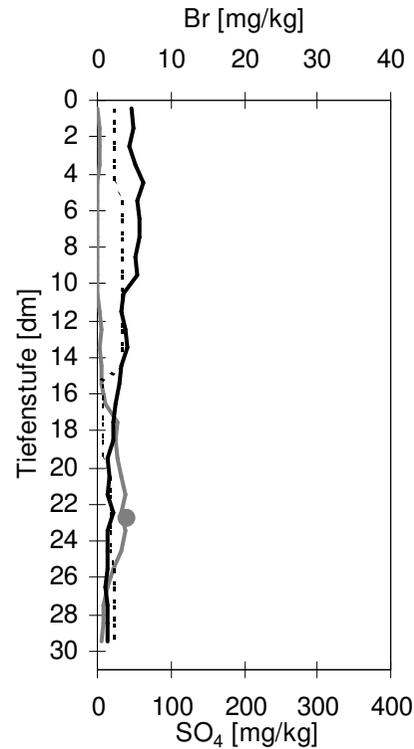
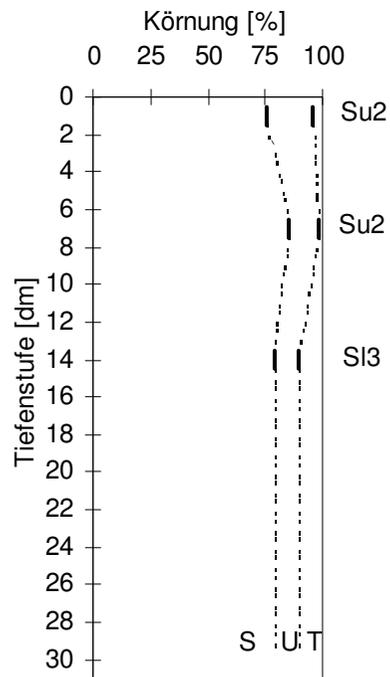


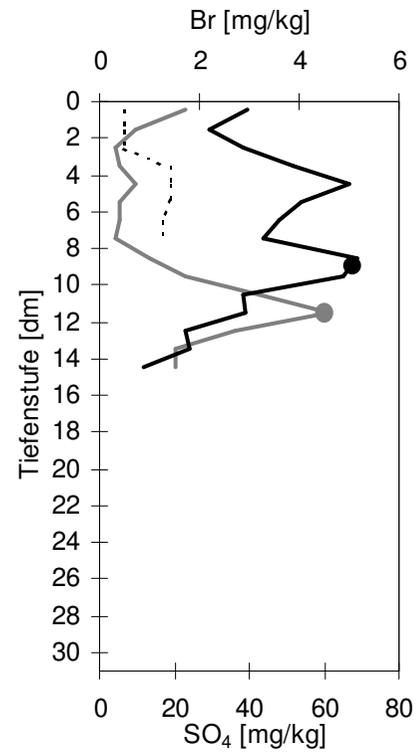
Abb.A 16: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche B1 (11/2000 - 10/2001)

Tracerfläche B2

Körnungsverteilung



Probenahme 05/2001



Probenahme 10/2001

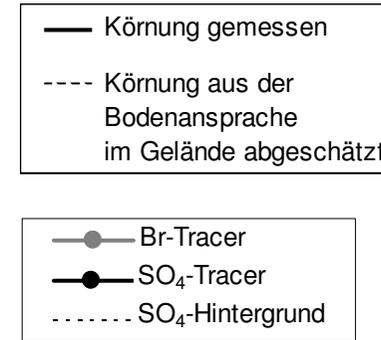
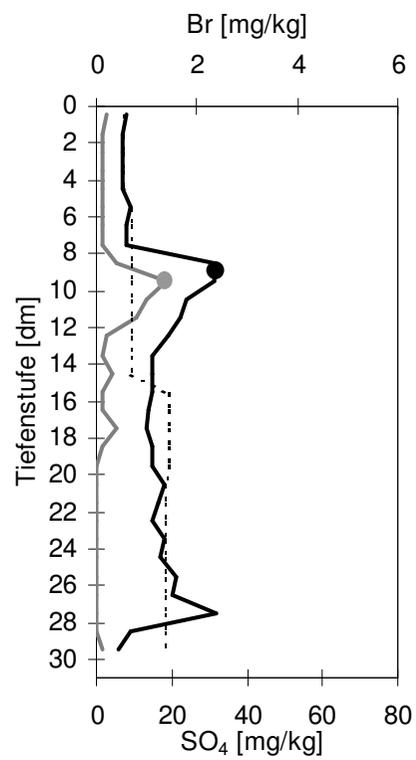
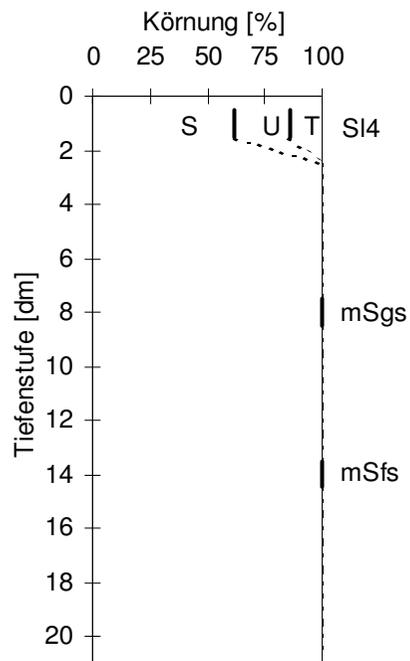


Abb.A 17: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche B2 (11/2000 - 10/2001)

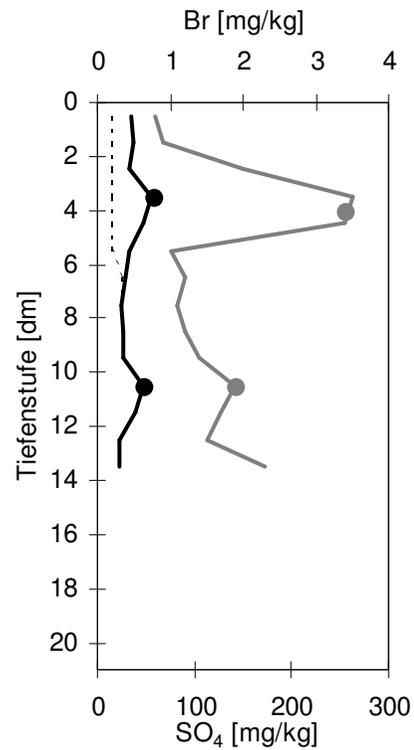
Untersuchungsgebiet Karlsruhe

Tracerfläche K1

Körnungsverteilung



Probenahme 05/2001



Probenahme 11/2001

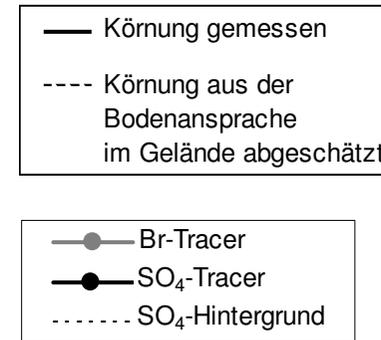
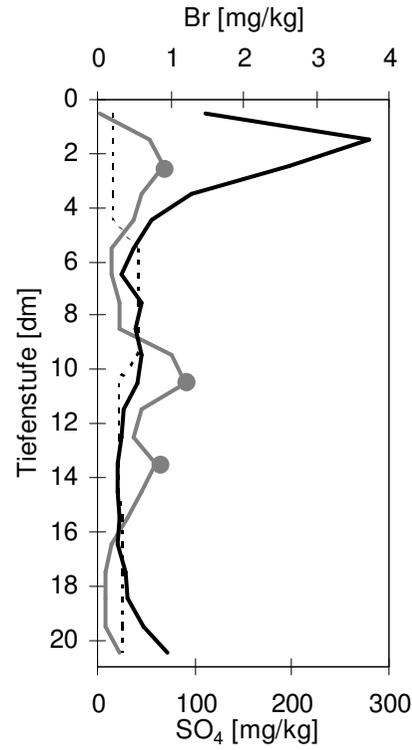
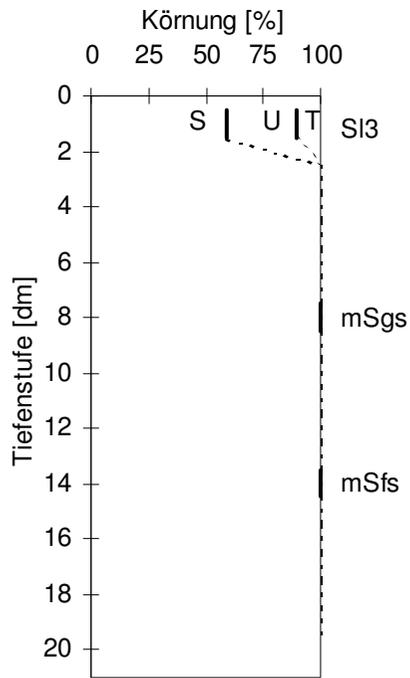


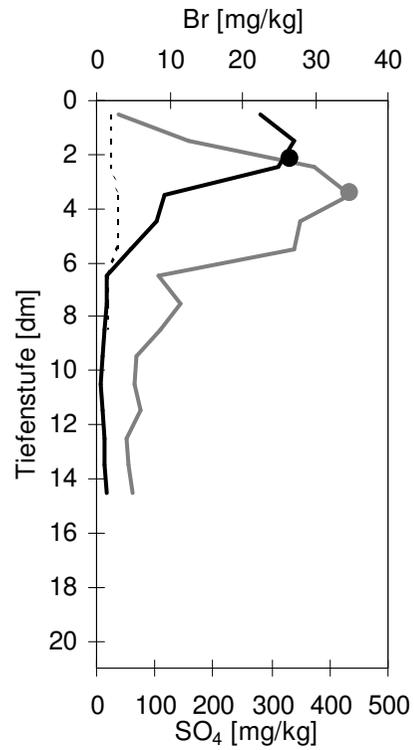
Abb.A 18: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche K1 (11/2000 - 11/2001)

Tracerfläche K2

Körnungsverteilung



Probenahme 05/2001



Probenahme 11/2001

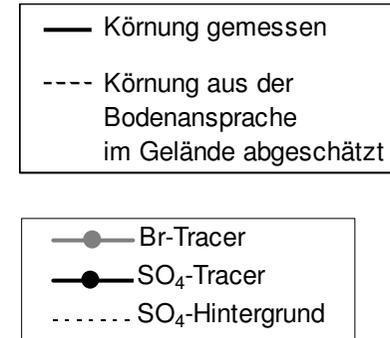
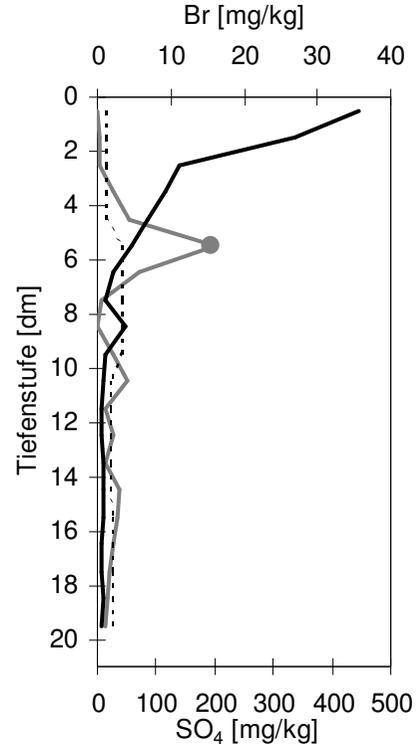


Abb.A 19: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche K2 (11/2000 - 11/2001)

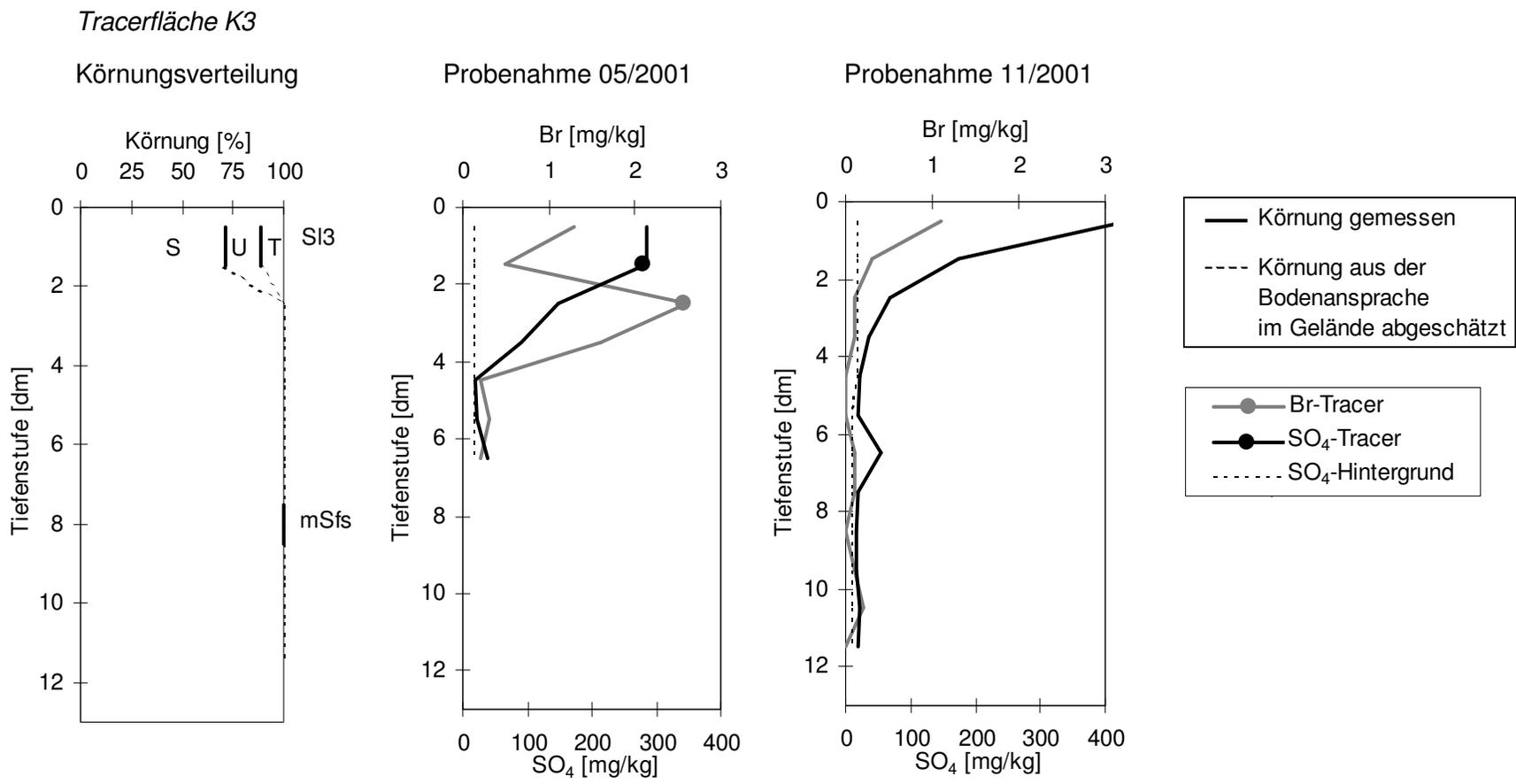


Abb.A 20: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche K3 (11/2000 - 11/2001)

Untersuchungsgebiet Schaugraben

Tracerfläche S1

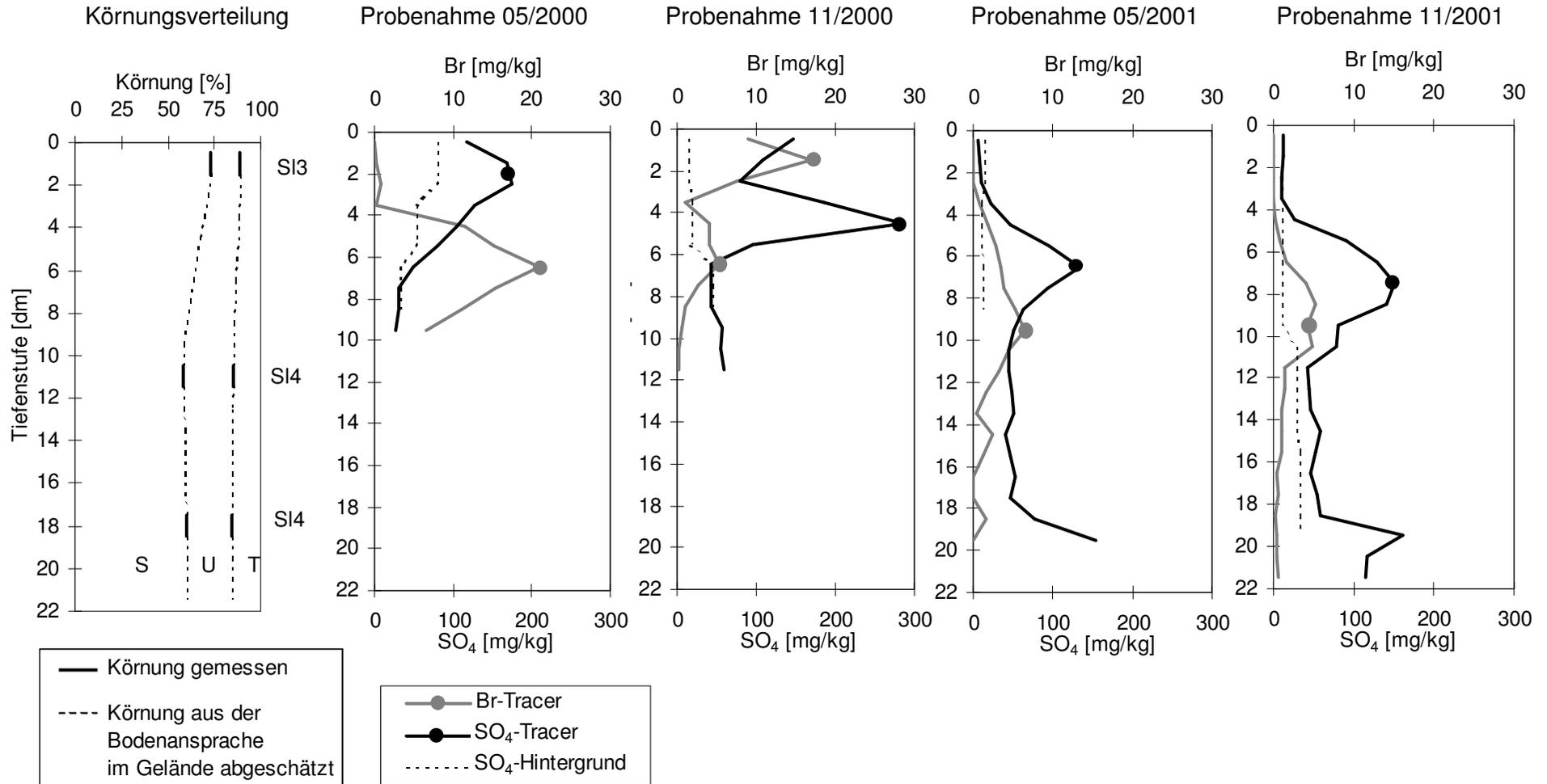
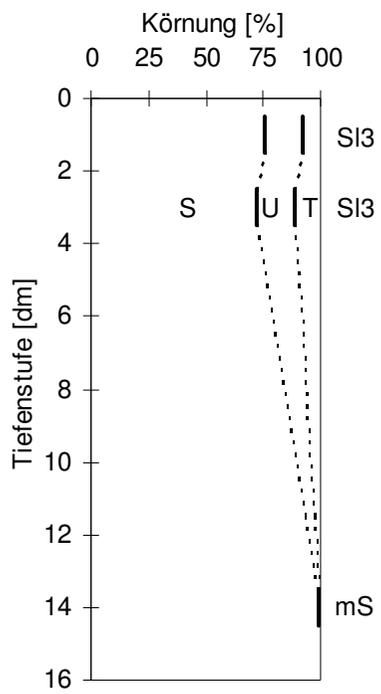


Abb.A 21: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche S1 (12/1999 - 11/2001)

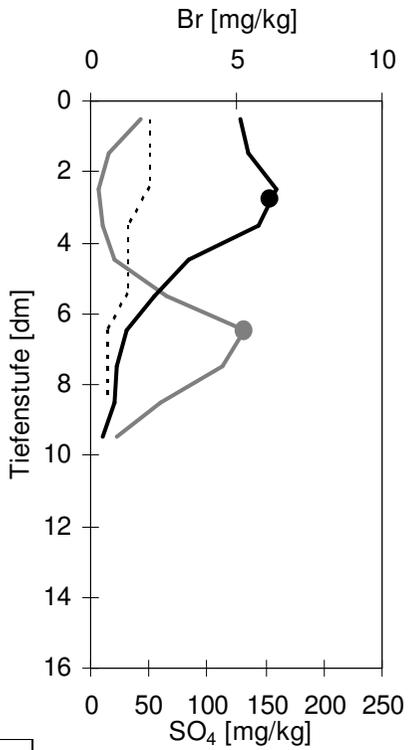
Tracerfläche S2

Körnungsverteilung



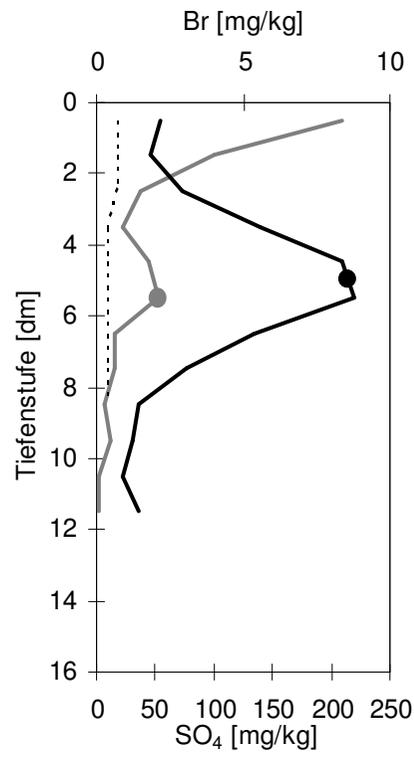
— Körnung gemessen
 ---- Körnung aus der Bodenansprache im Gelände abgeschätzt

Probenahme 05/2000



—●— Br-Tracer
 —●— SO₄-Tracer
 SO₄-Hintergrund

Probenahme 11/2000



Probenahme 05/2001

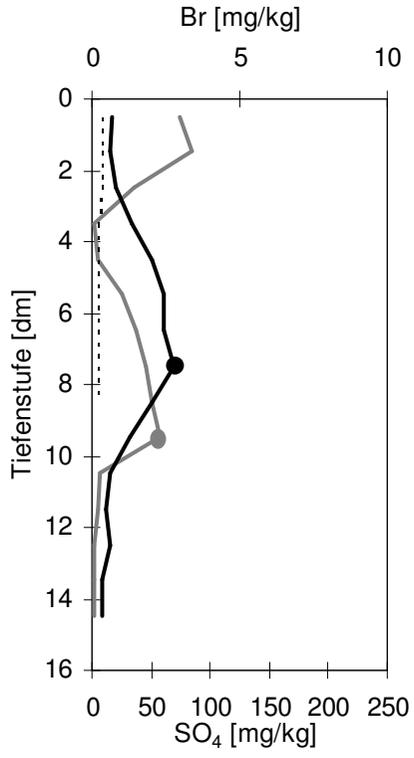
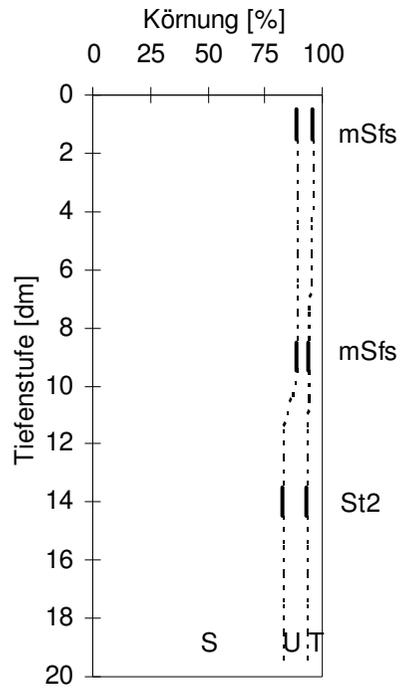


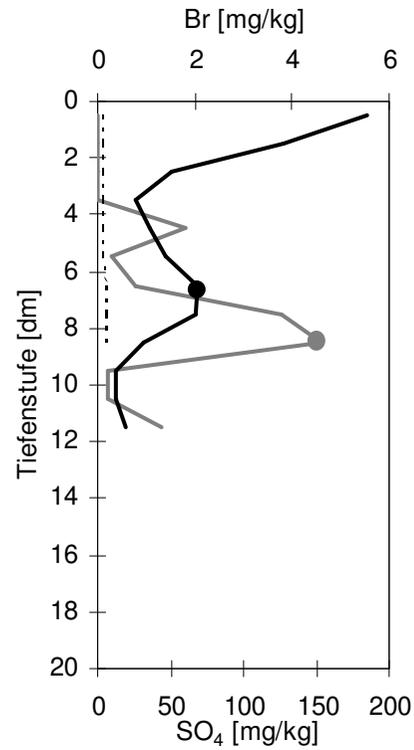
Abb.A 22: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche S2 (12/1999 - 05/2001)

Tracerfläche S3

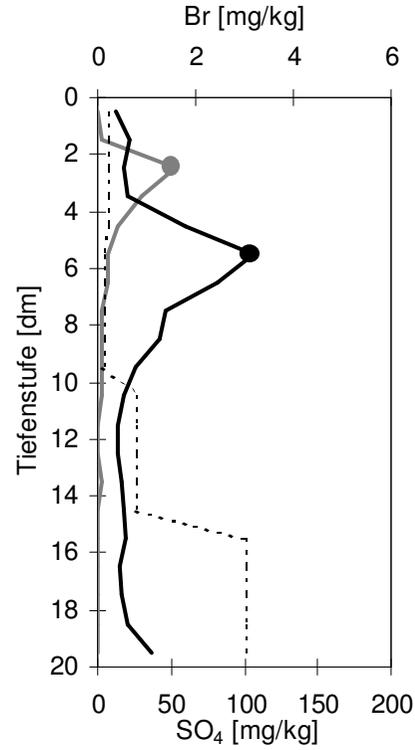
Körnungsverteilung



Probenahme 05/2001



Probenahme 11/2001



— Körnung gemessen
 - - - - Körnung aus der Bodenansprache im Gelände abgeschätzt

—●— Br-Tracer
 —●— SO₄-Tracer
 - - - - SO₄-Hintergrund

Abb.A 23: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche S3 (11/2000 - 11/2001)

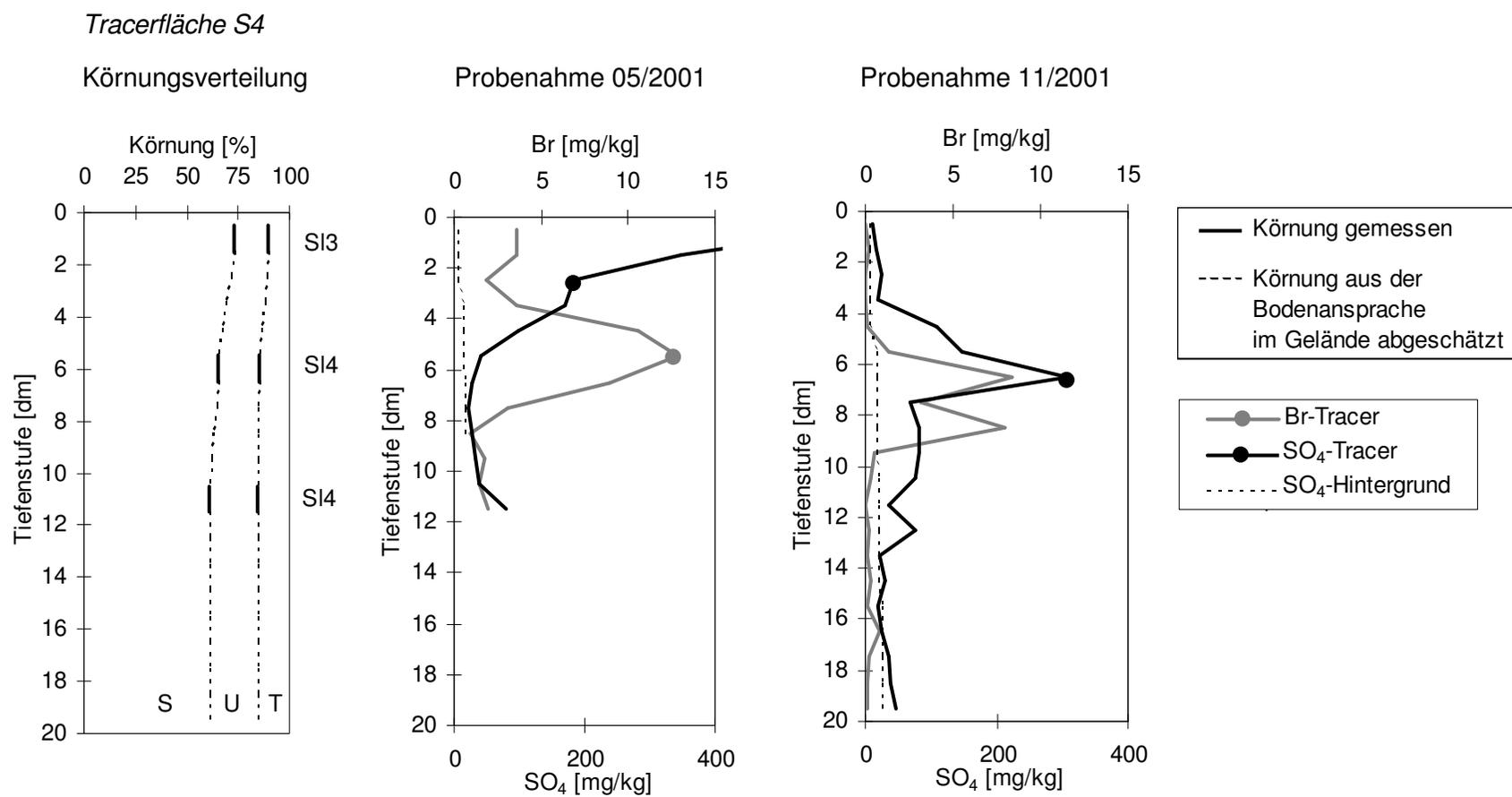
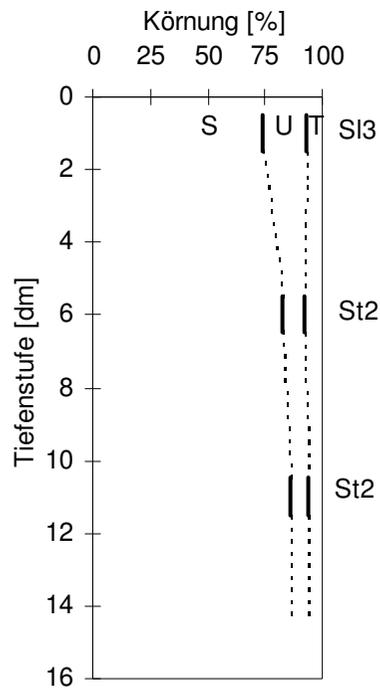


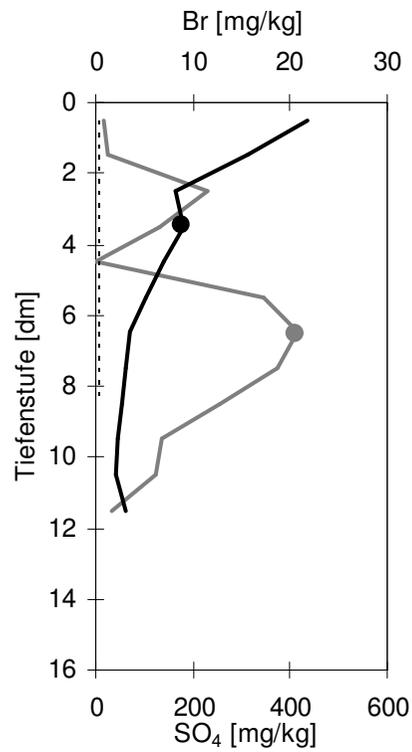
Abb.A 24: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche S4 (11/2000 - 11/2001)

Tracerfläche S5

Körnungsverteilung



Probenahme 05/2001



Probenahme 11/2001

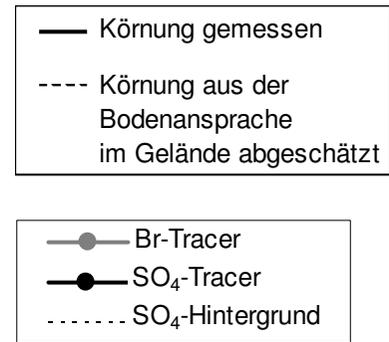
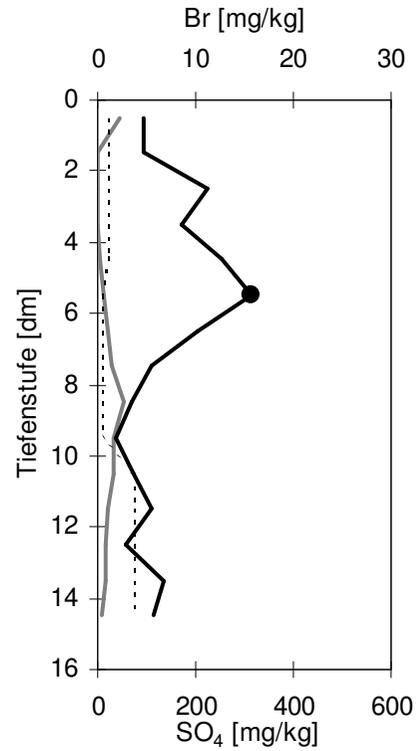


Abb.A 25: Verteilung der Körnung und der Bromid- und Sulfatkonzentration mit der Tiefe im Boden der Fläche S5 (11/2000 - 11/2001)

A6 Bewirtschaftung der Lysimeter der Station Falkenberg

Mit der Versuchsumstellung im Jahr 1991/92 wurden zum Teil Lysimeter aus unterschiedlich bewirtschafteten Bewirtschaftungsregimen zu neuen Lysimetergruppen zusammengefasst. In den Jahren 1989/90 und 1990/91 wurden auf den Lysimetern dieser Lysimetergruppen unterschiedliche Fruchtarten angebaut bzw. verschiedene Bewässerungs- und Düngegaben appliziert. Sie sind in den Bewirtschaftungsplänen getrennt für die beiden Lysimeter mit einem „/“ angegeben.

Tab.A 6: Anbauplan der Bewirtschaftungsregime der Lysimeterstation Falkenberg (1989/90 bis 2000/01)

Bewirtschaftungsregime	Anbauvariante	Lysimeter	Lysimeterjahr													
			89/90	90/91	91/92	92/93	93/94	94/95	95/96	96/97	97/98	98/99	99/00	00/01	01/02	
I Brachen	Dauerbrache	104/105	WG/Ma	Ma/SG+MS	Ha+GU	Bra II										
	Dauerbrache mit Wiedereingliederung	37/45	WG+MS	Ha+GU	Ha+GU	Bra I	SG+FR	WW+FR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR				
		40/48	WW	WG+MS	Ha+GU	Bra II	WW+FR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR					
		100/101	WG/Ma	Ma/SG+MS	Ha+GU	Bra II	SW+FR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR					
	Rotationsbrache	17/41	WW/WG+MS	WG+Ma/Ha+GU	SG+GU	Bra I	WW	WG+MS	ZR	Ma	WW+Rü	Bra I	WW	WG+MS	ZR	
		31/32	Ha+GU	Klee	SG+GU	Bra II	WG+MS	ZR	Ma	WW+Rü	Bra I	WW	WG+MS	ZR	Ma	
		35/36	WW	WG+MS	SG	Bra II	ZR	Ma	WW+Rü	Bra I	WW	WG+MS	ZR	Ma	WW+Rü	
		33/34	Klee	WW	SG+GU	Bra II	Ma	WW+Rü	Bra I	WW	WG+MS	ZR	Ma	WW+Rü	Bra I	
		38/39	Ha+GU/Klee	Klee/WW	Ha+GU	Bra II	WW+Rü	Bra I	WW	WG+MS	ZR	Ma	WW+Rü	Bra I	WW	
		6/8	WG+MS	Klee	Bra II	Bra II	Bra I	WW	WG+MS	ZR	Ma	WW	Bra I	WW	WG+MS	
II Extensivierung	Extensiver Landbau	20/107	WW/Ka	GL/WG	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	
		64/65	WG+MS	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR		
		23/24	Ka	WG+MS	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	
		51/52	WG+MS	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	
	99/103	Ka	WG	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma		
	Ökologischer Landbau	5/7	WG+MS	Ha+GU	Klee	Ka	WW+MS	KöE+MS	WW+MS	Ha+GU	Klee	Ka	WW+MS	KöE+MS	WW+MS	
		13/47	Klee	WW	Ka	WW+MS	KöE+MS	WW+MS	Ha+GU	Klee	Ka	WW+MS	KöE+MS	WW+MS	Ha+GU	
		9/42	Ha+GU	Klee	WW+MS	KöE+MS	WW+MS	Ha+GU	Klee	Ka	WW+MS	KöE+MS	WW+MS	Ha+GU	Klee	
		15/43	Klee	WW	KöE+MS	WW+MS	Ha+GU	Klee	Ka	WW+MS	KöE+MS	WW+MS	Ha+GU	Klee	Ka	
		11/46	Ha+GU	Klee	WW+MS	Ha+GU	Klee	Ka	WW+MS	KöE+MS	WW+MS	Ha+GU	Klee	Ka	WW+MS	
	19/44	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	Ka	WW+MS	KöE+MS	WW+MS	Ha+GU	Klee	Ka	WW+MS	KöE+MS		
	Ertrags-extensive Fruchtarten	18/57	WW/Kar	Klee/WG+MS	Ka	WR+MS	ZR	Ha+ÖR	Ka	WR+MS	ZR	Ha+ÖR	Ka	WR+MS	ZR	
		25/26	WG+MS	ZR	WR+MS	ZR	Ha+ÖR	Ka	WR+MS	ZR	Ha+ÖR	Ka	WR+MS	ZR	Ha+ÖR	
		21/22	Kar	WG+MS	ZR	Ha+ÖR	Ka	WR+MS	ZR	Ha+ÖR	Ka	WR+MS	ZR	Ha+ÖR	Ka	
		27/28	WG+MS	ZR	Ha+ÖR	Ka	WR+MS	ZR	Ha+ÖR	Ka	WR+MS	ZR	Ha+ÖR	Ka	WR+MS	
III Differenzierte Grünlandnutzung	Grünland Intensivnutzung	95/97	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL	
	Grünland Normalnutzung	3/4	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL	
	Grünland Extensivnutzung	1/2	GL 2	GL 2	GL 2	GL 2	GL 2	GL 2	GL 2	GL 2	GL 2	GL 2	GL 2	GL 2	GL	
	Grünland Gülle-Düngung	66/67	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL 3	GL	
	Grünland Weidenutzung	68/69	GL 5	GL 5	GL 5	GL 5	GL 5	GL 5	GL 5	GL 5	GL 5	GL 5	GL 5	GL 5	GL	
IV Integrierter Landbau	Integrierter Landbau	53/54	Ka	WG+MS	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	
		55/56	WG+MS	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR		
		62/63	Ka	WG+MS	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	
		102/106	SG+MS	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	
49/50	Ka	WG+MS	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR	WW+ÖR	Ka	WG+ÖR	Ma	ZR		
V Bodenarten	S/GL/50	76	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL	
	S/GL/100	77	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL	
	S/GL/150	78	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL	
	sL/GL/50	70	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL	
	sL/GL/100	71	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL	
	sL/GL/150	72	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL	
	L/GL/50	82	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL	
	L/GL/100	83	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL	
	L/GL/150	84	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL	
	Lö/GL/50	88	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL	
	Lö/GL/100	89	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL	
	Lö/GL/150	90	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL 4	GL	
	S/AL/50	79	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	
	S/AL/100	80	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	
	S/AL/150	81	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	
	sL/AL/50	73	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	
	sL/AL/100	74	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	
	sL/AL/150	75	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	
	L/AL/50	85	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	
	L/AL/100	86	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	
L/AL/150	87	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee		
Lö/AL/50	91	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee		
Lö/AL/100	92	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee		
Lö/AL/150	93	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee	WW	WG+MS	Ha+GU	Klee		

Ha/Ka Unterschiedliche Fruchtarten bei Lysimetern einer Lysimetergruppe vor der Versuchsumstellung 1991/92

Light gray Lysimetergruppe wurde hinsichtlich der Entwicklung des Sulfat-Schwefelaustrages zwischen 1989/90 und 1999/00 ausgewertet (vgl. Kapitel 3.4.3)

Dark gray Lysimetergruppe ab 2000/01 im Bewirtschaftungsregime VI Schwefel-Düngung (vgl. Kapitel 3.5)

White Lysimetergruppe ab 2000/01 im Bewirtschaftungsregime VI Schwefel-Düngung (vgl. Kapitel 3.5)

White Lysimetergruppe ab 2000/01 im Bewirtschaftungsregime VI Schwefel-Düngung (vgl. Kapitel 3.5)

White Lysimetergruppe ab 2000/01 im Bewirtschaftungsregime VI Schwefel-Düngung (vgl. Kapitel 3.5)

White Lysimetergruppe ab 2000/01 im Bewirtschaftungsregime VI Schwefel-Düngung (vgl. Kapitel 3.5)

White Lysimetergruppe ab 2000/01 im Bewirtschaftungsregime VI Schwefel-Düngung (vgl. Kapitel 3.5)

White Lysimetergruppe ab 2000/01 im Bewirtschaftungsregime VI Schwefel-Düngung (vgl. Kapitel 3.5)

White Lysimetergruppe ab 2000/01 im Bewirtschaftungsregime VI Schwefel-Düngung (vgl. Kapitel 3.5)

White Lysimetergruppe ab 2000/01 im Bewirtschaftungsregime VI Schwefel-Düngung (vgl. Kapitel 3.5)

White Lysimetergruppe ab 2000/01 im Bewirtschaftungsregime VI Schwefel-Düngung (vgl. Kapitel 3.5)

White Lysimetergruppe ab 2000/01 im Bewirtschaftungsregime VI Schwefel-Düngung (vgl. Kapitel 3.5)

White Lysimetergruppe ab 2000/01 im Bewirtschaftungsregime VI Schwefel-Düngung (vgl. Kapitel 3.5)

Tab.A 7: Jahresniederschläge und Zusatzbewässerung der Bewirtschaftungsregime der Lysimeterstation Falkenberg (1989/90 bis 2000/01)

			Lysimeterjahr												
			89/90	90/91	91/92	92/93	93/94	94/95	95/96	96/97	97/98	98/99	99/00	00/01	01/02
Niederschlag Erdboden [mm]			445	530	586	535	937	749	378	523	605	699	552	625	731
rel. zum langj. Mittel [%]			73	87	96	88	154	123	62	86	100	115	91	103	120
Bewirtschaftungsregime	Anbauvariante	Lysimeter													
I Brachen	Dauerbrache	104/105	100/305	300/210	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Dauerbrache mit Wiedereingliederung	37/45	275	275/110	-	-	-	-	-	20	60	60	85	95	120
		40/48	130	205/55	-	-	-	-	-	-	60	60	85	95	120
		100/101	100/305	300/210	-	-	-	-	-	-	40	60	85	95	120
	Rotationsbrache	17/41	5/275	55/275	-	-	-	80	220	120	60	-	85	115	120
		31/32	400	300/-	-	10	40	160	215	115	-	100	330	95	100
		35/36	130	205/55	-	-	75	140	40	-	60	115	310	95	125
		33/34	350	125/-	-	-	50	70	-	100	115	100	235	115	-
		38/39	400	300/125	-	-	25	-	40	130	160	100	255	-	65
		6/8	-275	250	-	-	-	65	170	120	160	155	-	100	125
II Extensivierung	Extensiver Landbau	20/107	130/180	250/75	-	-	-	5	90	-	-	-	5	-	-
		64/65	275	275	-	10	-	10	90	-	-	-	-	-	-
		23/24	180	205	-	-	-	20	50	-	5	-	-	5	-
		51/52	275	275	-	-	-	5	-	-	-	-	5	-	-
		99/103	180	75	-	50	-	-	50	-	-	-	5	5	-
	Ökologischer Landbau	5/7	15/275	110/275	-	-	-	20	70	25	-	-	5	5	-
		13/47	-350	-	-	-	-	15	100	-	-	-	-	5	-
		9/42	170/400	-300	-	60	-	35	-	-	-	-	5	-	-
		15/43	350	125	-	20	-	-	-	-	5	-	-	-	-
		11/46	400	300/-	-	130	-	-	70	-	-	-	-	-	-
		19/44	130	205	25	-	-	10	90	-	-	-	-	5	-
	Ertrags-extensive Fruchtarten	18/57	5/180	250/205	-	50	-	5	-	-	-	-	310	95	-
		25/26	275	250	-	40	-	-	70	-	-	-	235	95	65
		21/22	180	205	-	-	-	15	90	-	-	-	310	105	40
27/28		275	275	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
III Differenzierte Grünlandnutzung	Grünland Intensivnutzung	95/97	150/415	60/340	200	325	90	155	230	150	165	120	205	135	150
	Grünland Normalnutzung	3/4	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Grünland Extensivnutzung	1/2	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Grünland Gülle-Düngung	66/67	410/110	310/100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Grünland Weidenutzung	68/69	210/410	175/350	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IV Integrierter Landbau	Integrierter Landbau	53/54	180	205	175	175	50	30	215	120	60	60	85	95	120
		55/56	275	275	75	225	25	140	220	80	55	60	-	-	-
		62/63	180	205	100	125	50	160	90	160	40	80	-	-	-
		102/106	330	225	75	225	75	25	120	80	160	100	80	95	65
		49/50	180	205	125	275	25	135	90	120	160	100	85	90	100
V Bodenarten	S/GL/50	76	335	300	200	325	90	175	230	150	165	120	235	135	150
	S/GL/100	77	335	300	200	325	90	175	230	150	165	120	235	135	150
	S/GL/150	78	335	300	200	325	65	175	230	150	165	120	235	135	150
	sL/GL/50	70	335	300	200	325	90	175	230	150	165	120	235	135	150
	sL/GL/100	71	335	300	200	325	90	175	230	150	165	120	235	135	150
	sL/GL/150	72	335	300	200	325	65	175	230	150	165	120	235	135	150
	L/GL/50	82	335	300	200	325	90	175	230	150	165	120	235	135	150
	L/GL/100	83	335	300	200	325	90	175	230	150	165	120	235	135	150
	L/GL/150	84	335	300	200	325	65	175	230	150	165	120	235	135	150
	Lö/GL/50	88	335	300	200	325	90	175	230	150	165	120	235	135	150
	Lö/GL/100	89	335	300	200	325	90	175	230	150	165	120	235	135	150
	Lö/GL/150	90	335	300	200	325	65	175	230	150	165	120	235	135	150
	S/AL/50	79	350	125	175	350	90	65	170	150	165	100	330	140	150
	S/AL/100	80	350	125	175	350	90	65	170	150	165	100	330	140	150
	S/AL/150	81	350	125	175	350	90	65	170	150	165	100	330	140	150
	sL/AL/50	73	350	125	175	350	90	65	170	150	165	100	330	140	150
	sL/AL/100	74	350	125	175	350	90	65	170	150	165	100	330	140	150
	sL/AL/150	75	350	125	175	350	90	65	170	150	165	100	330	140	150
	L/AL/50	85	350	125	175	350	90	65	170	150	165	100	330	140	150
	L/AL/100	86	350	125	175	350	90	65	170	150	165	100	330	140	150
L/AL/150	87	350	125	175	350	90	65	170	150	165	100	330	140	150	
Lö/AL/50	91	350	125	175	350	90	65	170	150	165	100	330	140	150	
Lö/AL/100	92	350	125	175	350	90	65	170	150	165	100	330	140	150	
Lö/AL/150	93	350	125	175	350	90	65	170	150	165	100	330	140	150	

60/80 Unterschiedliche Höhe der Zusatzbewässerung bei Lysimetern einer Lysimetergruppe vor der Versuchsumstellung 1991/92
 Lysimetergruppe wurde hinsichtlich der Entwicklung des Sulfat-Schwefelaustrages zwischen 1989/90 und 1999/00 ausgewertet (vgl. Kapitel 3.4.3)
 Lysimetergruppe ab 2000/01 im Bewirtschaftungsregime VI Schwefel-Düngung (vgl. Kapitel 3.5)
 Mindestens eines der beiden Lysimeter entfernt

Tab.A 8: Düngeplan der Bewirtschaftungsregime der Lysimeterstation Falkenberg vor der Versuchsumstellung 1991/92

Bewirtschaftungsregime	Anbauvariante	Lysimeter	1989/90							1990/91							
			mineralisch			organisch				mineralisch			organisch				
			N [kg N/ha]	P [kg P/ha]	K [kg K/ha]	Stalldung [dt/ha]	Gülle [kg N/ha]	Jauche [kg N/ha]	Harnstoff [kg N/ha]	N [kg N/ha]	P [kg P/ha]	K [kg K/ha]	Stalldung [dt/ha]	Gülle [kg N/ha]	Jauche [kg N/ha]	Harnstoff [kg N/ha]	
I Brachen	Dauerbrache	104/105	80/220	-/50	-	-	-	-	-	-	-	220/150	25	-	-	-	-
	Dauerbrache mit Wiedereingliederung	37/45	-	20/30	80/120	-	-	-	105/158	70/135	25/38	100/150	-	-	-	-	-
		40/48	-	20/30	80/120	-	-	-	70/105	115/255	25/38	130/195	-	-	-	-	-
		100/101	80/220	-/50	-	-	-	-	-	220/150	25	-	-	-	-	-	-
	Rotationsbrache	17/41	-/38	20/30	80/120	-	-	-	70/120	170/135	25/38	130/150	-	-	-	-	-
		31/32	-	10	40	-	-	-	20	-	15	75	-	-	-	-	-
		35/36	-	10	40	-	-	-	35	85	13	65	-	-	-	-	-
		33/34	-	10	40	-	-	-	-	65	13	55	-	-	-	-	-
		38/39	-	20	80	-	-	-	40/-	-/65	30/25	150/110	-	-	-	-	-
		6/8	-	20	80	-	-	-	105	-	-	-	-	-	-	-	-
II Extensivierung	Extensiver Landbau	20/107	-/100	20	80/-	-/300	-	-	70/-	-/55	-	-	-	-	-	-	-
		64/65	-	20	80	-	-	20	105	125/110	-	-	-	-	-	-	-
		23/24	-	-	-	-	-	20	33	170	25	130	-	-	-	-	-
		51/52	-	20	80	-	-	20	105	123	-	-	-	-	-	-	-
		99/103	100	20	-	300	-	-	-	55	-	-	-	-	-	-	-
	Ökologischer Landbau	5/7	-	20/25	80	-	-	-	105	90	25	100	-	-	-	-	-
		13/47	-	20/30	80/120	-	-	-	-	130/195	25/38	110/165	-	-	-	-	-
		9/42	-	20/30	80/120	-	-	-	4060	-	30/45	150/225	-	-	-	-	-
		15/43	-	20/30	80/120	-	-	-	-	130/195	25/38	110/165	-	-	-	-	-
		11/46	-	20/30	80/120	-	-	-	40/60	-	30/45	150/225	-	-	-	-	-
	Ertrags-extensive Fruchtarten	18/57	-	20/-	80/-	-	-	-/20	70/33	-/115	-/25	-/130	-	-	-	-	-
		25/26	-	20	80	-	-	-	105	190	30	150	-	-	-	-	-
		21/22	-	40	150	-	-	-	100	170	25	130	-	-	-	-	-
		27/28	-	20	80	-	-	20	105/65	123	-	-	-	-	-	-	-
	III Differenzierte Grünlandnutzung	Grünland Intensivnutzung	95/97	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Grünland Normalnutzung		3/4	240	40	100	-	-	-	220	30	150	-	-	-	-	-	
Grünland Extensivnutzung		1/2	60	20	50	-	-	-	60	20	50	-	-	-	-	-	
Grünland Gülle-Düngung		66/67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Grünland Weidenutzung		68/69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
IV Integrierter Landbau	Integrierter Landbau	53/54	-	30	80	300	-	-	66	170	25	130	-	-	-	-	
		55/56	25	20	80	300	-	-	80	163	20	80	-	-	-	-	
		62/63	33	-	-	-	20	-	33	115/110	25	130	-	-	-	-	
		102/106	110	30	-	-	-	-	-	145	20	-	300	-	-	-	
		49/50	-	-	-	-	20	-	33	170	25	130	-	-	-	-	
V Bodenarten	S/GL/50	76	120	20	50	-	-	-	120	20	50	-	-	-	-	-	
	S/GL/100	77	240	40	100	-	-	-	240	40	100	-	-	-	-	-	
	S/GL/150	78	360	60	150	-	-	-	360	60	150	-	-	-	-	-	
	sL/GL/50	70	120	20	50	-	-	-	120	20	50	-	-	-	-	-	
	sL/GL/100	71	240	40	100	-	-	-	240	40	100	-	-	-	-	-	
	sL/GL/150	72	360	60	150	-	-	-	360	60	150	-	-	-	-	-	
	L/GL/50	82	120	20	50	-	-	-	120	20	50	-	-	-	-	-	
	L/GL/100	83	240	40	100	-	-	-	240	40	100	-	-	-	-	-	
	L/GL/150	84	360	60	150	-	-	-	360	60	150	-	-	-	-	-	
	Lö/GL/50	88	120	20	50	-	-	-	120	20	50	-	-	-	-	-	
	Lö/GL/100	89	240	40	100	-	-	-	240	40	100	-	-	-	-	-	
	Lö/GL/150	90	360	60	150	-	-	-	360	60	150	-	-	-	-	-	
	S/AL/50	79	-	10	40	-	-	-	35	10	40	-	-	-	-	-	
	S/AL/100	80	-	20	80	-	-	-	70	20	80	-	-	-	-	-	
	S/AL/150	81	-	30	120	-	-	-	105	30	120	-	-	-	-	-	
	sL/AL/50	73	-	10	40	-	-	-	35	10	40	-	-	-	-	-	
	sL/AL/100	74	-	20	80	-	-	-	70	20	80	-	-	-	-	-	
	sL/AL/150	75	-	30	120	-	-	-	105	30	120	-	-	-	-	-	
	L/AL/50	85	-	10	40	-	-	-	35	10	40	-	-	-	-	-	
	L/AL/100	86	-	20	80	-	-	-	70	20	80	-	-	-	-	-	
L/AL/150	87	-	30	120	-	-	-	105	30	120	-	-	-	-	-		
Lö/AL/50	91	-	10	40	-	-	-	35	10	40	-	-	-	-	-		
Lö/AL/100	92	-	20	80	-	-	-	70	20	80	-	-	-	-	-		
Lö/AL/150	93	-	30	120	-	-	-	105	30	120	-	-	-	-	-		

20/10 Unterschiedliche Gabenhöhe bei Lysimetern einer Lysimetergruppe vor der Versuchsumstellung 1991/92

☐ Lysimetergruppe wurde hinsichtlich der Entwicklung des Sulfat-Schwefelaustrages zwischen 1989/90 und 1999/00 ausgewertet (vgl. Kapitel 3.4.3)

☐ Mindestens eines der beiden Lysimeter entfernt

Tab.A 9: Düngeplan der Bewirtschaftungsregime der Lysimeterstation Falkenberg nach der Versuchsumstellung 1991/92

Bewirtschaftungsregime	Anbauvariante	Frucht	ab 1991/92						
			mineralisch			organisch			
			N [kg N/ha]	P [kg P/ha]	K [kg K/ha]	Staldung [dt/ha]	Gülle [kg N/ha]	Jauche [kg N/ha]	Exkremte [dt/ha]
I Brachen	Dauerbrache	Bra II	-	-	-	-	-	-	-
	Dauerbrache mit Wiedereingliederung	Bra I	-	-	-	-	-	-	-
		Ha	105	20	150	-	-	-	-
		SG	105	20	150	-	-	-	-
		ZR	120	20	150	250	-	-	-
		WW	145	20	150	-	-	-	-
		Ka	120	20	150	300	-	-	-
		WG	145	20	150	-	-	-	-
		Ma	180	20	150	-	-	-	-
		FR	-	-	-	-	-	-	-
		ÖR	-	-	-	-	-	-	-
	GU	-	-	-	-	-	-	-	
	Rotationsbrache	Bra I	-	-	-	-	-	-	-
		Bra II	-	-	-	-	-	-	-
		SG	105	20	150	-	-	-	-
		Ha	105	20	150	-	-	-	-
		WG	145	20	150	-	-	-	-
		ZR	120	20	150	300	-	-	-
		Ma	100	-	-	-	80	-	-
		MS	50	-	-	-	-	-	-
Rü		50	-	-	-	-	-	-	
GU		-	-	-	-	-	-	-	
II Extensivierung	Extensiver Landbau	ZR	60	20	150	250	-	-	-
		WW	50	20	150	-	-	-	-
		Ka	60	20	150	300	-	-	-
		WG	50	20	150	-	-	-	-
		Ma	60	20	150	-	-	-	-
		ÖR	-	-	-	-	-	-	-
	Ökologischer Landbau	Klee	-	-	-	-	-	-	-
		Ka	-	-	-	300	-	-	-
		WW	-	-	-	-	-	40	-
		K&E	-	-	-	-	-	-	-
		Ha	-	-	-	-	-	40	-
		MS	-	-	-	-	-	40	-
	GU	-	-	-	-	-	-	-	
	Ertrags-extensive Fruchtarten	ZR	120	20	150	-	-	-	-
		WR	105	20	150	-	-	-	-
		Ka	120	20	150	300	-	-	-
		Ha	80	20	150	-	-	-	-
		ÖR	-	-	-	-	-	-	-
		MS	50	-	-	-	-	-	-
	III Differenzierte Grünlandnutzung	Grünland Intensivnutzung	GL 4	280	40	170	-	-	-
Grünland Normalnutzung		GL 3	180	25	110	-	-	-	
Grünland Extensivnutzung		GL 2	90	10	55	-	-	-	
Grünland Gülle-Düngung		GL 3	-	-	-	180	-	-	
Grünland Weidenutzung		GL 5	-	-	-	-	-	1500	
IV Integrierter Landbau	Integrierter Landbau	ZR	120	20	150	250	-	-	-
		WW	145	20	150	-	-	-	-
		Ka	120	20	150	300	-	-	-
		WG	145	20	150	-	-	-	-
		Ma	180	20	150	-	-	-	-
		ÖR	-	-	-	-	-	-	-

Bewirtschaftungsregime	Anbauvariante	Frucht	ab 1991/92						
			mineralisch			organisch			
			N [kg N/ha]	P [kg P/ha]	K [kg K/ha]	Staldung [dt/ha]	Gülle [kg N/ha]	Jauche [kg N/ha]	Exkremte [dt/ha]
V Bodenarten*	GL/50	GL 3	140	20	85	-	-	-	-
	GL/100	GL 3	280	40	170	-	-	-	-
	GL/150	GL 3	420	60	255	-	-	-	-
	AL/50	WG	85	12,5	65	-	-	-	-
		Ha	45	12,5	50	-	-	-	-
		Klee	-	15	75	-	-	-	-
		WW	65	12,5	55	-	-	-	-
		MS	-	-	-	-	-	-	-
		GU	-	-	-	-	-	-	-
	AL/100	WG	170	25	130	-	-	-	-
		Ha	90	25	100	-	-	-	-
		Klee	-	30	150	-	-	-	-
		WW	130	25	110	-	-	-	-
	AL/150	MS	-	-	-	-	-	-	-
		GU	-	-	-	-	-	-	-
		WG	255	37,5	195	-	-	-	-
		Ha	140	37,5	150	-	-	-	-
		Klee	-	45	225	-	-	-	-
		WW	195	37,5	165	-	-	-	-
	MS	-	-	-	-	-	-	-	
GU	-	-	-	-	-	-	-		

Bewirtschaftungsregime	Anbauvariante	Frucht	ab 2000/01					
			mineralisch					org.
			N [kg N/ha]	P [kg P/ha]	K [kg K/ha]	S** [kg K/ha]	Mg [kg K/ha]	Staldung [dt/ha]
VI Schwefel-Düngung	Grünland KAS-Düngung	GL 3	280	40	170	-	-	-
	Grünland Hydrosulfan-Düngung	GL 3	280	40	170	-	-	-
	Ackerland KAS-Düngung	ZR	120	20	150	-	-	250
		WW	145	20	150	-	-	-
		Ka	120	20	150	-	-	300
		WG	145	20	150	-	-	-
		Ma	180	20	150	-	-	-
		ÖR	-	-	-	-	-	-
	Ackerland SSA-Düngung	ZR	120	20	150	137	-	250
		WW	145	20	150	166	-	-
		Ka	120	20	150	137	-	300
		WG	145	20	150	166	-	-
		Ma	180	20	150	206	-	-
		ÖR	-	-	-	-	-	-
	Ackerland Kieserit-Düngung	ZR	120	20	150	120	90	250
		WW	145	20	150	120	90	-
		Ka	120	20	150	120	90	300
		WG	145	20	150	120	90	-
		Ma	180	20	150	120	90	-
		ÖR	-	-	-	-	-	-
Ackerland Hydrosulfan-Düngung	ZR	120	20	150	30	-	250	
	WW	145	20	150	36	-	-	
	Ka	120	20	150	30	-	300	
	WG	145	20	150	36	-	-	
	Ma	180	20	150	45	-	-	
	ÖR	-	-	-	-	-	-	

* Düngestufe gilt jeweils für die 4 Bodenarten S, sL, L, Löss
 ** nur gezielte Schwefeldüngung, kein Schwefeleintrag durch Begleitstoffe in Düngemitteln

A7 Erträge und Schwefelgehalte des Erntegutes der Station Falkenberg

Tab.A 10: Mittlere jährliche Erträge und Schwefelgehalte der Hauptfruchtarten der Lysimeterstation Falkenberg (Durchschnittswerte 1999/00 bis 2000/01)

Fruchtart	Anbauvariante	Ertrag HEG [dt TS/ha]*	Ertrag NEG [dt TS/ha]	S-Gehalt HEG [kg/dt]*	S-Gehalt NEG [kg/dt]
GL	Grünland Weidenutzung	66	-	0,18	-
	Grünland Gülle-Düngung	95	-	0,10	-
	Günland Extensivnutzung	63	-	0,15	-
	Grünland Normalnutzung	78	-	0,17	-
	Günland Intensivnutzung	131	-	0,14	-
	Bodenarten sL/GL/50	90	-	0,24	-
	Bodenarten sL/GL/100	121	-	0,25	-
	Bodenarten sL/GL/150	136	-	0,27	-
WW	Ökologischer Landbau	52	52	0,12	0,09
	Rotationsbrache	72	69	0,14	0,06
	Extensiver Landbau	56	58	0,11	0,03
	Integrierter Landbau	80	78	0,15	0,04
	Bodenarten sL/AL/50	57	72	0,11	0,03
	Bodenarten sL/AL/100	67	78	0,12	0,03
	Bodenarten sL/AL/150	72	88	0,14	0,03
WG	Rotationsbrache	73	62	0,18	0,08
	Extensiver Landbau	65	69	0,16	0,05
	Integrierter Landbau	87	75	0,19	0,07
	Bodenarten sL/AL/50	80	72	0,19	0,05
	Bodenarten sL/AL/100	84	73	0,20	0,05
	Bodenarten sL/AL/150	92	105	0,23	0,05
WR	Ertragsextensive Fruchtarten	76	99	0,10	0,10
Ha	Ökologischer Landbau	44	43	0,24	0,07
	Ertragsextensive Fruchtarten	55	57	0,24	0,07
	Bodenarten sL/AL/50	54	50	0,18	0,16
	Bodenarten sL/AL/100	56	61	0,17	0,12
	Bodenarten sL/AL/150	67	62	0,20	0,13
ZR	Ertragsextensive Fruchtarten	151	39	0,06	0,26
	Rotationsbrache	216	66	0,07	0,22
	Extensiver Landbau	150	38	0,11	0,25
	Integrierter Landbau	221	72	0,07	0,22
Ma	Rotationsbrache	196	-	0,12	-
	Extensiver Landbau	151	-	0,05	-
	Integrierter Landbau	214	-	0,05	-
Ka	Ökologischer Landbau	100	-	0,14	-
	Ertragsextensive Fruchtarten	122	-	0,11	-
	Extensiver Landbau	133	-	0,16	-
	Integrierter Landbau	154	-	0,16	-
KöE	Ökologischer Landbau	100	51	0,15	0,10
Klee	Ökologischer Landbau	102	-	0,22	-
	Bodenarten sL/AL/50	132	-	0,18	-
	Bodenarten sL/AL/100	115	-	0,17	-
	Bodenarten sL/AL/150	119	-	0,20	-
Bra II	Rotationsbrache	40	-	-	-
	Dauerbrache	46	-	-	-

HEG = Haupterntgut (z.B. Winterweizen Korn)

NEG = Nebenerntgut (z.B. Winterweizen Stroh)

* Wenn keine Angabe für NEG, dann bezieht sich HEG auf Mischprobe aus ges. Erntgut

Tab.A 11: *Mittlere jährliche Erträge und Schwefelgehalte der Nebenfruchtarten der Lysimeterstation Falkenberg (Durchschnittswerte 1999/00 bis 2000/01)*

Fruchtart	Anbauvariante	Ertrag Erntegut [dt TS/ha]	S-Gehalt Erntegut [kg/dt]
MS	Ökologischer Landbau	38	0,22
	Ertragsextensive Fruchtarten	40	0,19
	Rotationsbrache	56	0,14
	Bodenarten sL/AL/50	60	0,14
	Bodenarten sL/AL/100	60	0,17
	Bodenarten sL/AL/150	67	0,17
Rü	Rotationsbrache	24	0,20
GU	Ökologischer Landbau	17	0,19
	Bodenarten sL/AL/50	10	0,20
	Bodenarten sL/AL/100	7	0,20
	Bodenarten sL/AL/150	10	0,18

A8 Kumulative Schwefelbilanzierung der Lysimeter in Falkenberg

Im Folgenden sind die Kumulativen Schwefelbilanzierungen der 7 weiteren im Kapitel 3.4.3 ausgewerteten Anbauvarianten dargestellt. Schwefeleinträge wurden ab 1989/90 kalkuliert. Schwefelausträge wurden ab 1991/92 erfasst.

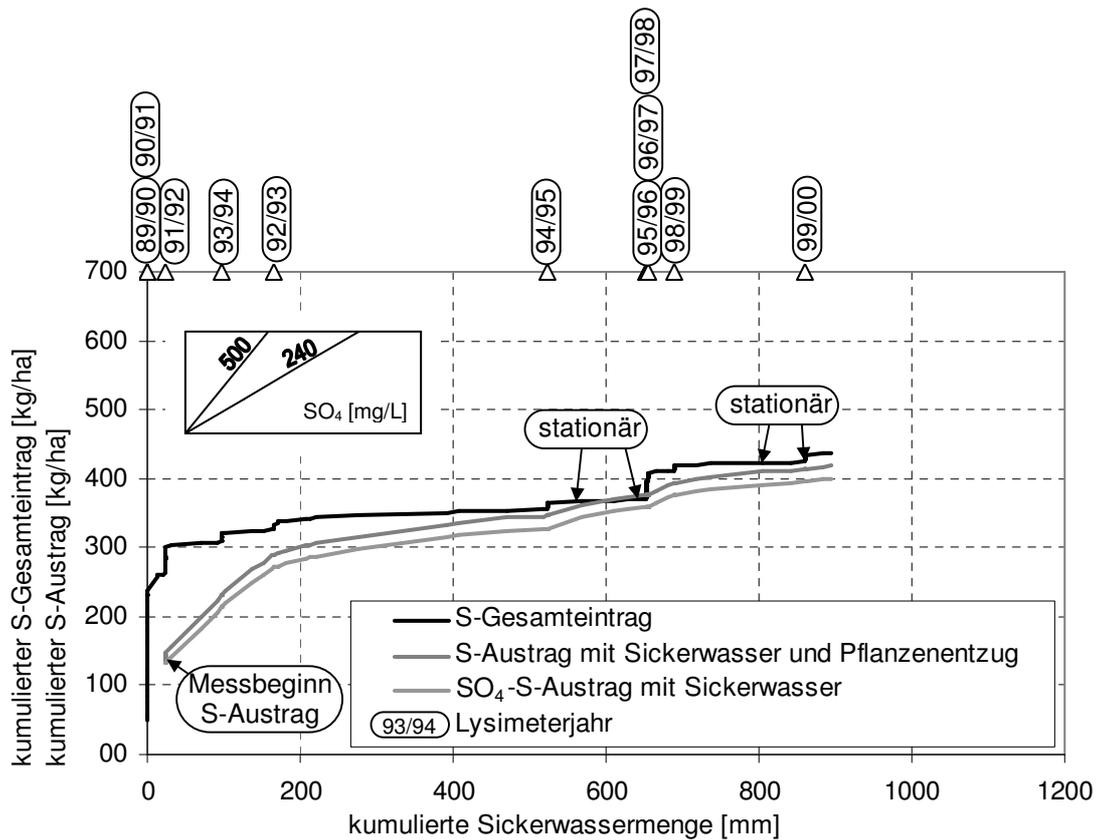


Abb.A 26: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Dauerbrache

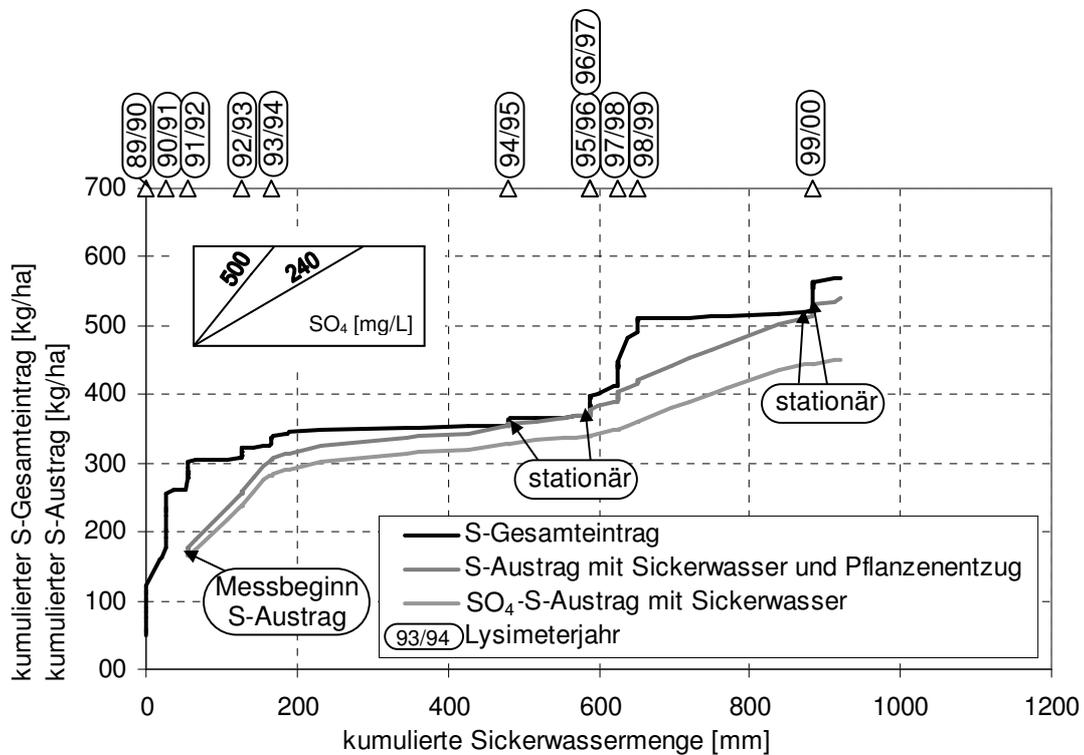


Abb.A 27: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Dauerbrache mit Wiedereingliederung

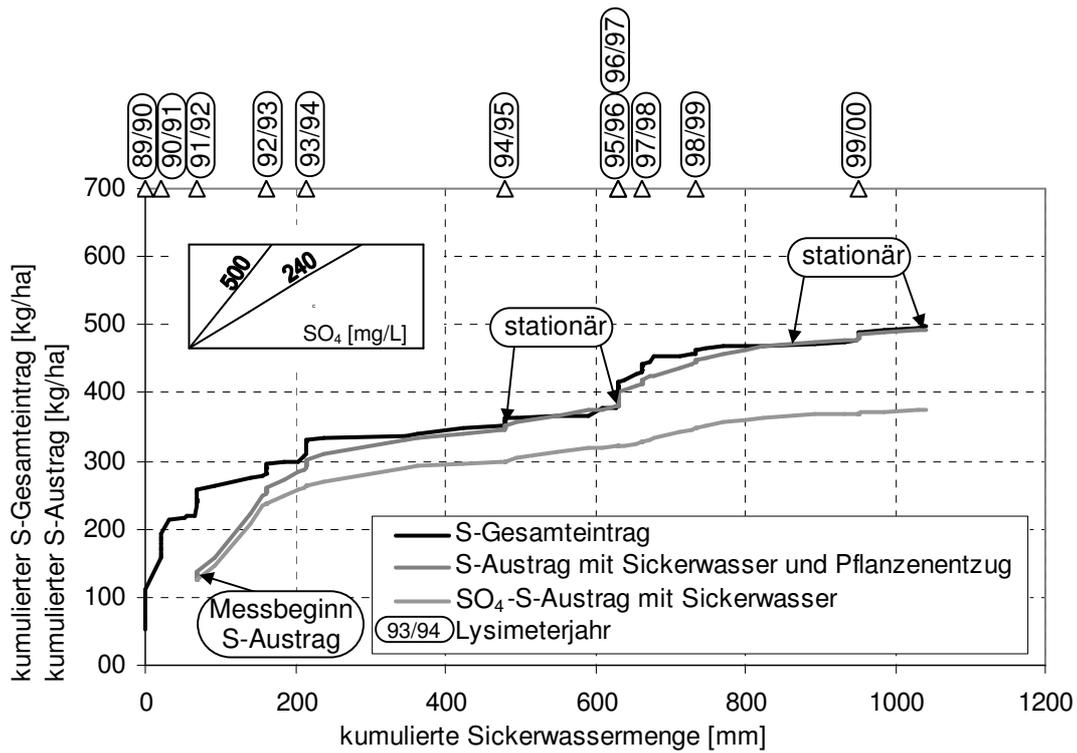


Abb.A 28: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Grünland Normalnutzung

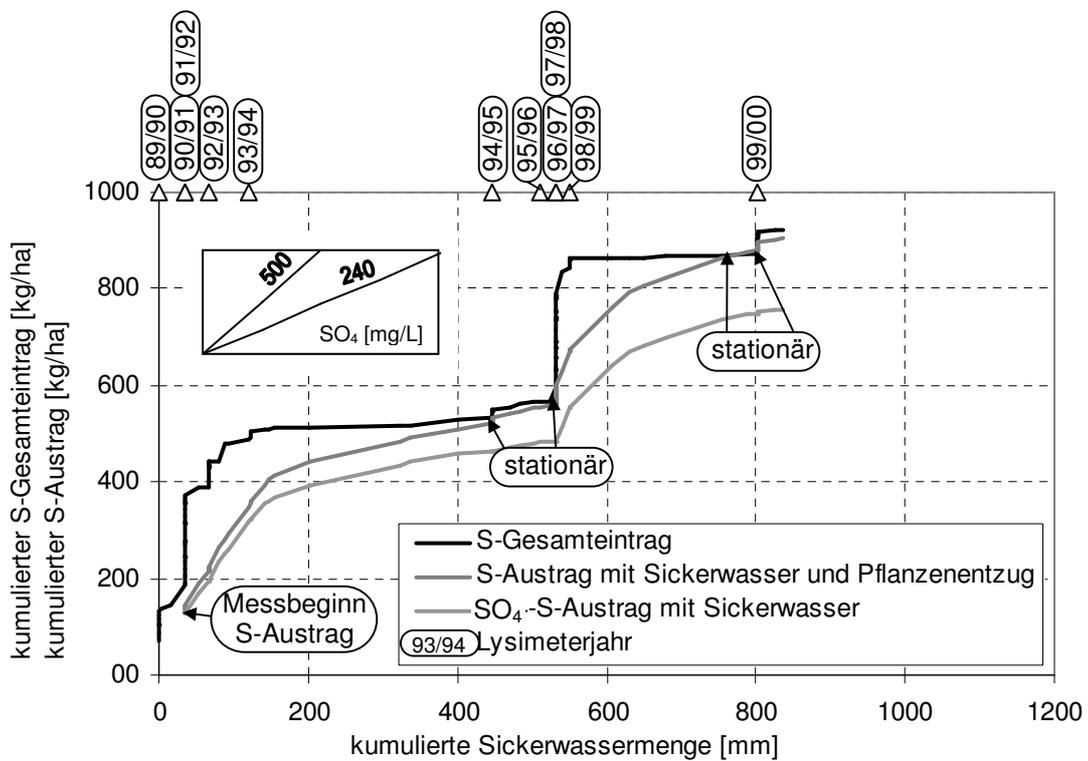


Abb.A 29: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Integrierter Landbau

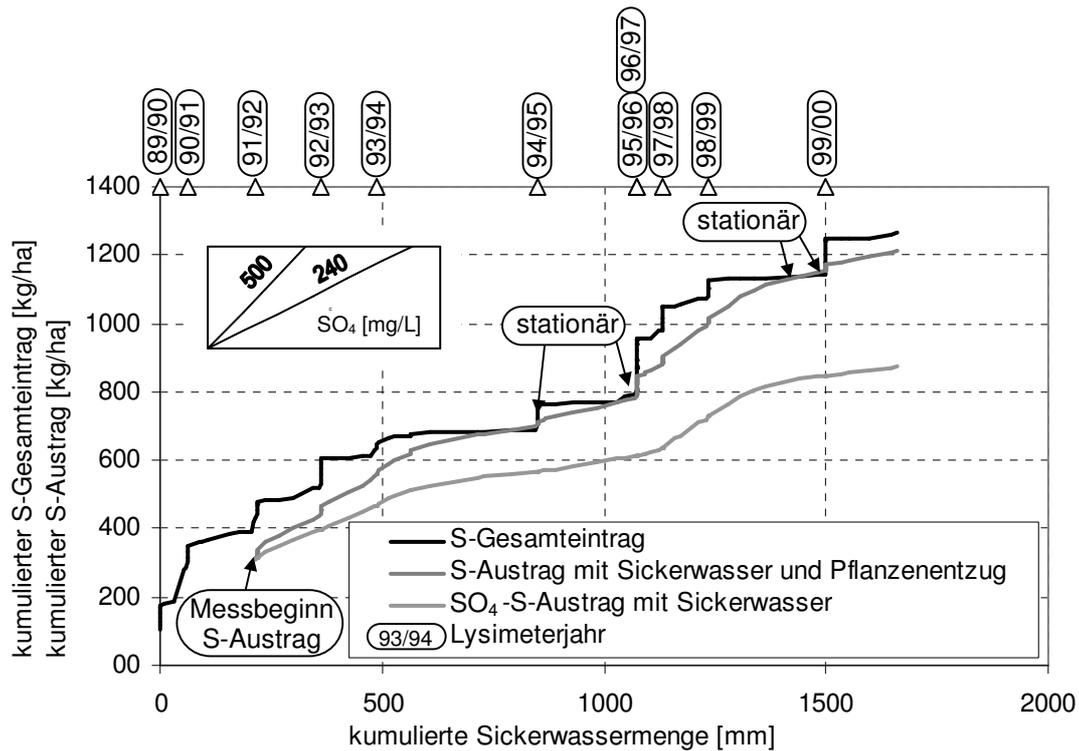


Abb.A 30: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Bodenarten sL/GL/150

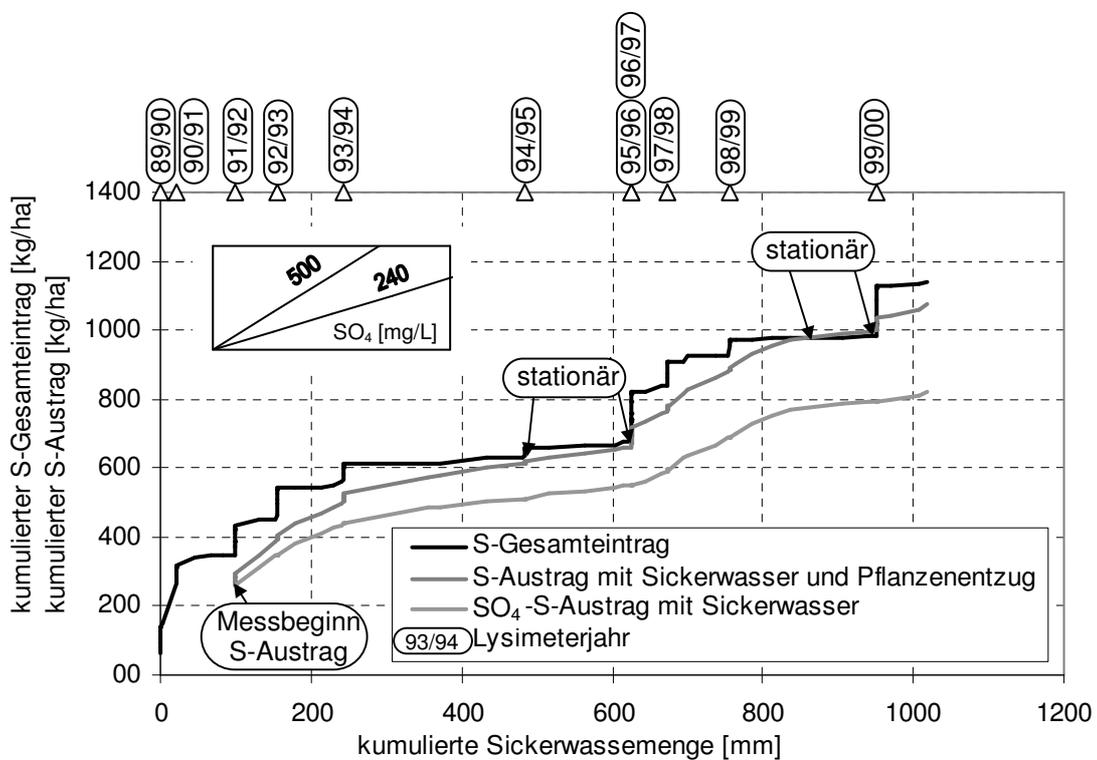


Abb.A 31: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Bodenarten sL/AL/150

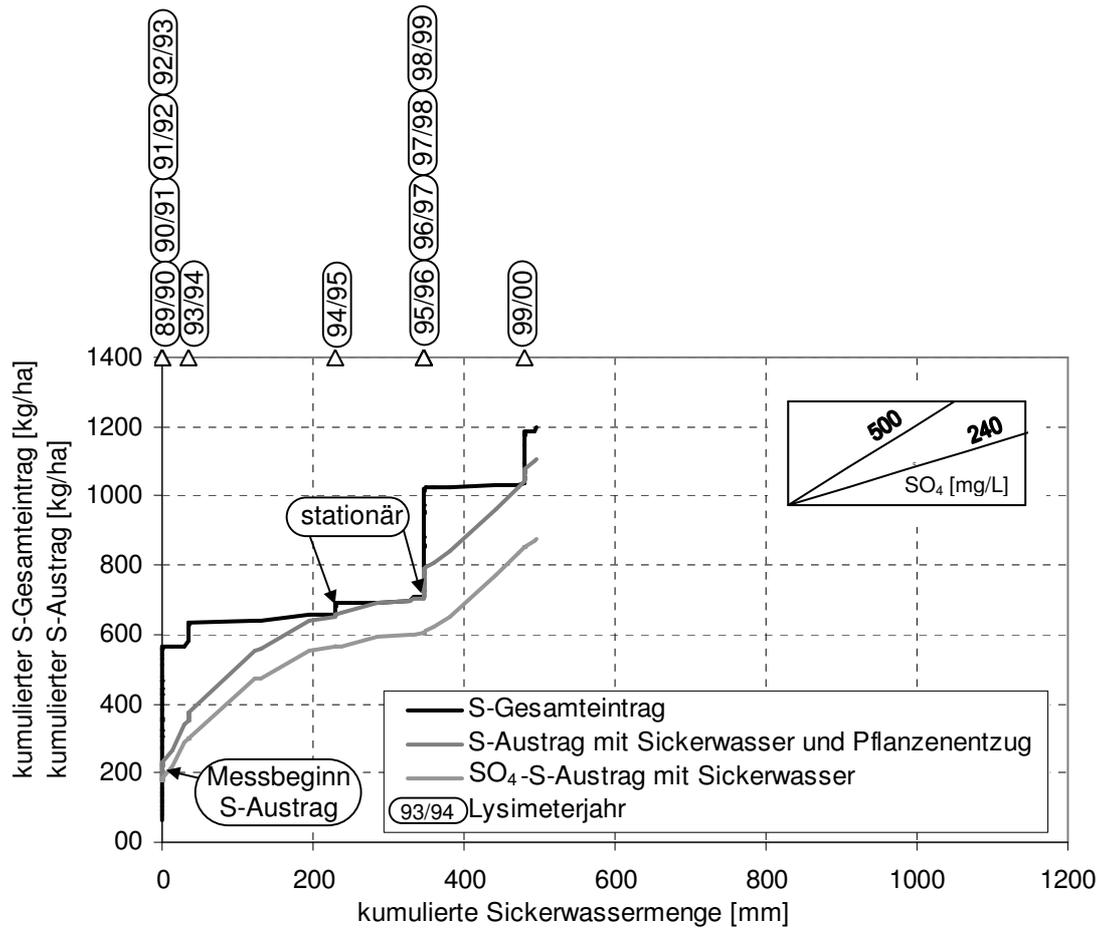


Abb.A 32: Kumulative Bilanzierung des Schwefelhaushaltes für die Anbauvariante Bodenarten Löss/AL/150

A9 Kalkulationen im Bewirtschaftungsregime Schwefel-Düngung

Tab.A 12: Erträge, Schwefelgehalte und Schwefelentzüge des Erntegutes des Bewirtschaftungsregimes Schwefel-Düngung (1999/00 - 2001/02)

Anbauvariante	1999/00					Beginn der Schwefeldüngung auf den Anbauvarianten AL Kies, AL SSA, AL Hydro und GL Hydro	2000/01					2001/02				
	Wintergerste						Silomais					Zuckerrüben				
	TM-HEG [dt/ha]	TM-NEG [dt/ha]	S-HEG [%]	S-NEG [%]	S-Entzug [kg/ha]		TM-HEG [dt/ha]	TM-NEG [dt/ha]	S-HEG [%]	S-NEG [%]	S-Entzug [kg/ha]	TM-HEG [dt/ha]	TM-NEG [dt/ha]	S-HEG [%]	S-NEG [%]	S-Entzug [kg/ha]
AL KAS	91	94	0,24	0,06	27	216	-	0,05	-	11	220	61	0,01	0,28	19	
AL Kies	97	95	0,24	0,05	28	256	-	0,05	-	13	217	58	0,01	0,30	20	
AL SSA	90	93	0,23	0,05	25	238	-	0,05	-	12	195	68	0,02	0,35	28	
AL Hydro	89	85	0,24	0,05	26	213	-	0,05	-	11	250	71	0,01	0,35	27	
	Grünland					Grünland					Grünland					
GL KAS	121	-	0,22	-	27	112	-	0,28	-	31	146	-	0,23	-	34	
GL Hydro	125	-	0,25	-	32	121	-	0,29	-	35	134	-	0,27	-	36	

TM-HEG= Trockenmasse Haupterntegut
 TM-NEG= Trockenmasse Nebenerntegut
 S-HEG = Schwefelgehalt im Haupterntegut
 S-NEG = Schwefelgehalt im Nebenerntegut

Tab.A 13: Berechnung der Anteile des Düngemittelschwefels am Sulfat-Schwefel im Sickerwasser

Anbau- variante	Grünland KAS- Düngung			Grünland Hydrosulfan- Düngung			Ackerland KAS- Düngung			Ackerland Hydrosulfan- Düngung			Ackerland Kieserit- Düngung			Ackerland SSA- Düngung				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
Monat	$\delta^{34}\text{S}$ gemessen [‰]	$\delta^{34}\text{S}$ interpoliert [‰]	DMA [%]	$\delta^{34}\text{S}$ gemessen [‰]	$\delta^{34}\text{S}$ interpoliert [‰]	DMA [%]	$\delta^{34}\text{S}$ gemessen [‰]	$\delta^{34}\text{S}$ interpoliert [‰]	DMA [%]	$\delta^{34}\text{S}$ gemessen [‰]	$\delta^{34}\text{S}$ interpoliert [‰]	DMA [%]	$\delta^{34}\text{S}$ gemessen [‰]	$\delta^{34}\text{S}$ interpoliert [‰]	DMA [%]	$\delta^{34}\text{S}$ gemessen [‰]	$\delta^{34}\text{S}$ interpoliert [‰]	DMA [%]		
01/00 ⁴	8,2	Düngemittelanteil im Sickerwasser kann hier nicht berechnet werden, da Differenz zwischen $\delta^{34}\text{S}_{(0)}$ und $\delta^{34}\text{S}_{(\text{DMA})}$ zu gering.		7,3	7,3	0	6,5	Düngemittelanteil im Sickerwasser kann hier nicht berechnet werden, da Differenz zwischen $\delta^{34}\text{S}_{(0)}$ und $\delta^{34}\text{S}_{(\text{DMA})}$ zu gering.		5,1	5,1	0	6,2	6,2	0	6,3	6,3	0		
02/00	-																			
03/00	-																			
04/00 ⁵	-				-	7,3	0		-			-	5,3	1	-	6,4	5	-	6,3	0
05/00	-				-	7,4	1		-			-	5,4	2	-	6,6	10	-	6,3	0
06/00	-				-	7,4	1		-			-	5,6	3	-	6,8	16	-	6,3	0
07/00	-				-	7,4	1		-			-	5,7	4	-	6,9	21	-	6,3	0
08/00	-				-	7,4	1		-			-	5,9	5	-	7,1	26	-	6,3	0
09/00	-				7,5	7,5	1		-			-	6,0	5	-	7,3	31	-	6,3	0
10/00	-				-	7,7	3		-			-	6,2	6	-	7,5	36	-	6,3	0
11/00	-				-	7,9	4		-			-	6,3	7	-	7,7	41	-	6,3	0
12/00	-				8,0	8,0	5		-			-	6,5	8	-	7,9	46	-	6,3	0
01/01	8,3			8,3	8,2	6	-			-	6,6	9	-	8,1	52	-	6,3	0		
02/01	8,1			8,1	8,4	8	7,1			6,8	6,8	10	8,3	8,3	57	6,2	6,3	0		
03/01	8,3			8,9	8,6	9	6,7			7,3	6,9	11	8,3	8,3	57	6,6	6,3	0		
04/01	8,1			8,7	8,8	10	6,9			7,1	7,1	12	8,4	8,4	60	6,0	6,3	0		
05/01	8,3			9,3	8,9	11	6,8			7,3	7,2	13	8,4	8,4	60	6,9	6,3	0		
06/01	-			-	9,1	12	-			-	7,4	14	-	8,4	60	-	6,3	0		
07/01	-			-	9,3	14	-			-	7,5	14	-	8,4	61	-	6,3	0		
08/01	-			-	9,7	15	-			-	7,7	15	-	8,4	62	-	6,3	0		
09/01	8,0			9,1	9,9	16	-			-	7,8	16	-	8,5	64	-	6,3	0		
10/01	8,8			9,9	10,0	17	-			-	8,0	17	-	8,5	65	-	6,3	0		
11/01	-			10,0	10,0	18	-			-	8,1	18	-	8,6	66	-	6,3	0		
12/01	-			-	10,0	18	-			-	8,3	19	-	8,6	67	-	6,2	0		
01/02	-			-	10,0	18	-			-	8,4	20	-	8,7	69	-	6,3	0		
02/02	-			-	10,0	18	-			-	8,6	21	-	8,7	70	-	6,3	0		
03/02	8,1			10,0	10,0	18	6,7			8,7	8,7	21	-	8,8	71	6,2	6,3	0		
04/02				10,0	10,0	18	6,7			8,6	8,7	21	8,8	8,8	72	6,4	6,3	0		

¹ im Sickerwasser der Monatssammelprobe gemessener $\delta^{34}\text{S}$ -Wert

² Zur Berechnung des DMA war eine Interpolation zwischen den gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten notwendig, um monatliche Schwankungen zwischen den gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten auszugleichen. Hierzu war es sinnvoll auch in Monaten ohne Sickerwasseranfall $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zu bilden.

³ DMA = Anteil des Düngemittel-Sulfates am Gesamtsulfat im Sickerwasser, nach Gleichung (2.20) berechnet

⁴ Mittelwerte der Sickerwassersammelproben aus den Monaten 01/00 bis 03/03

⁵ Anfang der Schwefeldüngung

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. R. Meissner, dem Leiter der UFZ-Lysimeterstation Falkenberg, danke ich für die Unterstützung bei der Bearbeitung des Themas, für die Betreuung während meiner Tätigkeit am UFZ sowie insbesondere für die gewährte Freizügigkeit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Borg vom Institut für Agrartechnik und Landeskultur der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg danke ich für die fachliche Betreuung, die vielfältigen Anregungen und die stets konstruktive Zusammenarbeit, die mir das Gelingen dieser Arbeit ermöglichten.

Herrn Prof. Dr. B. Scheffer vom Referat Bodenkundliche Analytik des Niedersächsischen Landesamtes für Bodenforschung danke ich für die zügige und kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Der Arbeitsgruppe der UFZ-Lysimeterstation Falkenberg danke ich für das angenehme Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt Frau J. Seeger, ohne deren Unterstützung diese Arbeit wohl nicht zustande gekommen wäre.

Frau M. Wolter vom Institut für Agrartechnik und Landeskultur der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg danke ich für die Korrektur dieser Arbeit.

Herrn Dr. S. Knappe und Frau Dr. U. Haferkorn von der Lysimeterstation Brandis danke ich für die Überlassung der Daten und die Unterstützung bei deren Auswertung.

Herrn Dr. K. Knöller und Herrn Dr. R. Trettin von der Arbeitsgruppe Isotopenhydrologie des UFZ danke ich für die Durchführung der $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopenanalysen.

Meinen Eltern und zukünftigen Schwiegereltern danke ich vor allem für den familiären Rückhalt und die Unterstützung eines ewigen Studenten.

Nicht zuletzt danke ich meiner Freundin Marit für den Verzicht auf viele gemeinsame Stunden und das Erdulden eines manchmal nicht einfachen Charakters.

LEBENSLAUF

Persönliche Daten

Vor- und Zuname: Guido Richter
Anschrift: Posadowskylanlagen 3, 04317 Leipzig
Geburtsdatum/ -Ort: 09.07.1973 in Leipzig
Familienstand: ledig, keine Kinder
Staatsangehörigkeit: deutsch

Werdegang

1992-1996 Studium an der Hochschule für Technik Wirtschaft und Kultur Leipzig (FH)
Studiengang: Bauingenieurwesen
Studienrichtung: Grundbau, Wasser- und Verkehrswesen
Abschluss: Diplomingenieur für Bauingenieurwesen (FH)

1996-1999 Studium an der Technischen Universität Dresden
Studiengang: Umweltschutz und Raumordnung
Studienrichtung: Ressourcenschutz
Abschluss: Diplomingenieur für Umweltschutz und Raumordnung

1999-2002 Wiss. Mitarbeiter am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH,
Sektion Bodenforschung, Lysimeterstation Falkenberg
Projekt: "Wasserversorgung und Sulfatbelastung des Grundwassers unter
land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen: Lysimeter- und
Feldversuche zum Sulfateintrag ins Grundwasser - eine Grundlage
umweltgerechter Landbewirtschaftungsmaßnahmen"

2000-2002 Studium an der Universität Leipzig
Aufbaustudium: Analytik und Spektroskopie
Abschluss: Zertifikat

seit 2000 Doktorand bei Herrn Prof. Dr. Meissner am Institut für Agrartechnik und
Landeskultur der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Thema der Dissertation: Verlagerung von Sulfat in Böden und Ableitung
von Empfehlungen zur Steuerung des Eintrags in das Grundwasser

Halle/Saale, den 27.10.2003

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Des Weiteren erkläre ich, dass mit dieser wissenschaftlichen Arbeit noch keine vergeblichen Promotionsversuche unternommen wurden und keine Strafverfahren gegen mich anhängig sind.

Halle/Saale, den 27.10.2003