



UFZ-Bericht

UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht

UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Nr. 12/1998

Dissertation

**Isotopenbiogeochemische
Untersuchungen über Umsetzungs-
prozesse des Schwefels
in Agrarökosystemen
mittels der stabilen Isotope ^{34}S
und ^{18}O**

Katrin Knief

ISSN 0948-9452

ISOTOPENBIOGEOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER
UMSETZUNGSPROZESSE DES SCHWEFELS IN AGRARÖKOSYSTEMEN
MITTELS DER STABILEN ISOTOPE ^{34}S UND ^{18}O

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

KATRIN KNIEF
aus München

München, den 13.05.97

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Studie wurde an zwei landwirtschaftlich genutzten Standorten, Bad Lauchstädt im mitteldeutschen Schwarzerdegebiet und Scheyern im Tertiär-Hügelland, mit dem Ziel durchgeführt, den Einfluß atmosphärischer Einträge, Düngung sowie abiotischer und biotischer Umsetzungsprozesse auf Konzentrationen und Isotopenzusammensetzung verschiedener Schwefelbindungsformen und den Transport und Austrag von Sulfat aus der ungesättigten Zone ins Grundwasser zu bewerten. Im Rahmen von Standort- und Laboruntersuchungen sowie eines Feldversuches wurden die Konzentrationen verschiedener Schwefelbindungsformen in Niederschlags- und Sickerwässern sowie Bodenproben bestimmt, der Schwefel extrahiert, als BaSO_4 ausgefällt, thermisch zu SO_2 bzw. über Graphit zu CO_2 zersetzt und das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ - bzw. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis massenspektrometrisch bestimmt.

Die S-Vorräte im A_p -Horizont beider Standorte betragen zwischen ca. 0,5 tS/ha und 4,9 tS/ha, sind in allen Versuchssparzellen überwiegend in organischer Form gebunden (ca. 74 % bis 96 %) und korrelieren mit den Gehalten an organischer Substanz. Deren Gehalte und Zusammensetzung steuern die bodeninternen biotischen Umsetzungsprozesse Immobilisation und Mineralisation und damit die S_{org} - und S_{anorg} -Gehalte sowie die $C_{\text{org}}/S_{\text{org}}$ -Verhältnisse der Flächen. In größerem Umfang nimmt nur die leicht zersetzbare organische Substanz an den Umsetzungsprozessen teil. Die im Laborversuch bestimmten Sulfatmineralisationsraten und Austräge sind in Abhängigkeit zu den S_{org} -Gehalten in den schlechter mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen um das ca. 10-fache niedriger als in den Flächen mit hohen Anteilen an akkumulierter organischer Substanz. Eine künstliche Düngung mit einer isotopisch angereicherten Sulfatlösung ergab, daß die Retentionskapazität der Agrarflächen gering ist, da nur die organische Substanz und die mikrobielle Biomasse als Speicher für Sulfat fungieren können. Zudem wird vor allem in den Flächen mit hohen S_{org} -Gehalten, unabhängig vom externen Angebot an Sulfat, bodenintern stets Sulfat als Nebenprodukt des C-Metabolismus freigesetzt.

Die natürlichen Variationen der ^{34}S -Gehalte des anorganisch und organisch gebundenen Schwefels reflektieren die ^{34}S -Gehalte der erfolgten Düngung. In erster Linie bestimmen jedoch Fraktionierungseffekte während der mikrobiellen Umsetzungsprozesse das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis der verschiedenen S-Bindungsformen. Der Einfluß atmosphärischer Schwefeleinträge auf das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis des anorganisch gebundenen Schwefels ist bezüglich der beiden untersuchten Standorte gering. Massen- und Isotopenbilanzen ergaben, daß in allen beprobten Flächen über 85 % des extrahierten anorganischen Sulfats aus Mineralisationsprozessen stammt. Die Schwefelisotopenzusammensetzung des organisch gebundenen Schwefels wird in Flächen mit hohen Gehalten an organischen Düngerrückständen und frischer Pflanzensubstanz durch deren ^{34}S -Gehalt bestimmt. Bezüglich aller weiteren beprobten Flächen konnte jedoch gezeigt werden, daß Immobilisations/ Mineralisationsprozesse isotopenselektiv verlaufen und das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis des organisch gebundenen Schwefels bestimmen. Gegenüber den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des anorganischen Sulfats sind die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des organisch gebundenen Schwefels bis zu ca. 3,7 ‰ an ^{34}S angereichert. Da die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des anorganischen Sulfats auch gegenüber den atmosphärischen S-Einträgen um bis zu ca. 2,5 ‰ geringere ^{34}S -Gehalte aufweisen, konnte gezeigt werden, daß über den quantitativ dominierenden Umsetzungsprozess Mineralisation überwiegend ^{32}S freigesetzt wird, mit der Folge einer Anreicherung von ^{32}S im neugebildeten Sulfat und einer Anreicherung von ^{34}S in den residualen organischen S-Fractionen dieser Reaktion.

Das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis des anorganischen Sulfats wird maßgeblich über die Sulfatmineralisationsraten kontrolliert. Da jedoch auch Hydrolyse und Oxidationsprozesse die ^{18}O -Gehalte des neugebildeten Sulfats bestimmen, sind nur semi-quantitative Angaben über das Ausmaß von Mineralisationsprozessen möglich.

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG	I
INHALTSVERZEICHNIS	II
DANKSAGUNG	V
VERZEICHNIS DER HÄUFIG VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	VII
VERZEICHNIS DER TABELLEN UND ABBILDUNGEN	VIII
1. EINLEITUNG	1
1.1. Kenntnisstand.....	1
1.2. Problemstellung.....	7
2. UNTERSUCHUNGSANSATZ UND UNTERSUCHUNGSGEBIETE	8
2.1. Untersuchungsansatz.....	8
2.2. Standortbeschreibung.....	10
2.2.1. Klima.....	13
2.2.2. Auswahl der Untersuchungsflächen	13
2.2.3. Physikalische Bodeneigenschaften	16
2.2.4. Chemische Bodeneigenschaften.....	18
3. METHODEN	20
3.1. Probenahme im Gelände.....	20
3.2. Ermittlung der bodenphysikalischen Kenngrößen.....	21
3.3. Bestimmung verschiedener Schwefelbindungsformen.....	23
3.4. Bestimmung von gelöstem organischem Kohlenstoff	25
3.5. Bestimmung von Chlorid.....	26
3.6. Stabile Isotope	26
3.6.1. Schwefelisotope.....	28
3.6.1.1. Präparationsverfahren zur Isotopenmessung des Gesamtschwefels.....	29
3.6.1.2. Präparationsverfahren zur Isotopenmessung des anorganischen Sulfats.....	29
3.6.1.3. Bestimmung des Isotopenverhältnisses von organisch gebundenem Schwefel.....	30

III

3.6.1.4.	Messung des $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisses	32
3.6.2.	Sauerstoffisotope im Sulfat.....	32
3.6.3.	Sauerstoff- und Wasserstoffisotope im Wasser	33
3.7.	Präparation und Messung von Tritium.....	34
3.8.	Präparation und Messung der makroorganischen Substanz	35
4.	GEHALTE UND NATÜRLICHE ISOTOPENVARIATIONEN VERSCHIEDENER SCHWEFEL- BINDUNGSFORMEN IN AGRARFLÄCHEN.....	35
4.1.	^2H - und ^{18}O -Gehalte der Niederschläge	36
4.2.	Schwefeldeposition und ^{34}S - und ^{18}O -Gehalte im Niederschlagssulfat.....	39
4.3.	Schwefelgehalte der untersuchten Flächen	48
4.3.1.	Gehalte von organisch gebundenem Schwefel.....	48
4.3.2.	Gehalte von anorganisch gebundenem Schwefel	53
4.3.3.	Schwefelgehalte im A_1 -Horizont	56
4.3.4.	C/S-Verhältnis	57
4.3.4.	Schwefelgehalte der makroorganischen Substanz.....	59
4.4.	Natürliche Schwefelisotopenzusammensetzung verschiedener S-Verbindungen...	62
4.4.1.	Isotopieeffekte bei Schwefelumsetzungsprozessen im Boden	62
4.4.2.	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis von organisch und anorganisch gebundenen Schwefel.....	65
4.4.3.	Diskussion der $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisse.....	68
4.5.	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis im anorganischen Sulfat.....	75
4.6.	Tritium-Profil in der ungesättigten Zone am Standort Bad Lauchstädt	79
5.	^{34}S-MARKIERUNGSVERSUCH IM FELD	81
5.1.	Versuchsdurchführung	82
5.2.	Hydrologische und bodenphysikalische Parameter	83
5.3.	Verlagerung von Chlorid	85
5.4.	DOC-Profil	86
5.5.	Schwefelgehalte und Isotopenzusammensetzung im Vertikalprofil	87
6.	SÄULENVERSUCHE ZUR SCHWEFELDYNAMIK IN AGRARFLÄCHEN	94
6.1.	Säulenmonolithe-Versuchsdurchführung.....	95
6.1.1.	Sickerwasserbewegung in den Säulenmonolithen.....	97
6.1.2.	Austräge an DOC.....	99
6.1.3.	Austräge an Sulfat.....	101

IV

6.1.4	$\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}$ im Sulfat.....	106
6.1.5.	Austräge und ^{34}S -Gehalte von DOS.....	110
6.1.6.	Schwefelbilanz	113
6.2.	Mikrokosmen-Versuchsdurchführung.....	116
6.2.1.	Sickerwasserbewegung in den Mikrokosmensäulen	118
6.2.2.	Bilanzierung des Sulfataustrages über Konzentrationen und Isotopengehalte	120
6.2.3.	Bilanzierung des Schwefelumsatzes.....	131
 7. ZUSAMMENFASSENDE BETRACHTUNG		135
 8. LITERATURVERZEICHNIS		145
 ANHANG		157

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. P. Fritz (UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle). Seine umfassende Unterstützung ermöglichte die Realisierung dieser Arbeit. Sein stetes Engagement und Interesse trugen entscheidend zu ihrem Erfolg bei.

Herrn Prof. Dr. S. Wohnlich (LMU - Ludwigs-Maximilians-Universität München, Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie), danke ich für die freundliche Übernahme der 1. Berichterstattung.

Herrn Prof. Dr. F. Beese (Universität Göttingen, Institut für Bodenkunde und Waldernährung), danke ich besonders für seine vielfältigen Anregungen und seine beständige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Frau Dr. R. Rackwitz und Herrn Dipl.-Ing. R. Hoeve (GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut für Bodenökologie) danke ich für die zahlreichen, intensiven und produktiven Diskussionen sowie die reibungslose und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Weiterer Dank gilt:

Herrn Dr. W. Graf, GSF - Institut für Hydrologie, für die Hilfestellung bei meßtechnischen und interpretativen Problemen der Schwefel- und Sauerstoffisotopie.

Frau Dipl.-Chem. B. Niehus und Frau Dipl.-Chem. G. Peklow, UFZ - Sektion Analytik, für die zuverlässige Sammlung und Lagerung der Niederschlagsproben, sowie die Überlassung der Ionenkonzentrationen.

Herrn Dipl.-Phys. D. Klotz, GSF - Institut für Hydrologie, für seine umfassende Unterstützung bei der Planung und Durchführung des 1. Säulenversuches.

Herrn Dipl.-Phys. P. Trimborn, GSF - Institut für Hydrologie, für die Messung und Interpretationshilfe bei der Auswertung der ^{18}O - und ^2H -Daten der Niederschläge.

Frau Dipl.-Ing. G. Hanschmann, UFZ - Sektion Hydrogeologie, für die Analysen zahlreicher Wasserproben.

Herrn Prof. Dr. K.-P. Seiler, GSF - Institut für Hydrologie, für die erwiesene großzügige Gastfreundschaft am Institut für Hydrologie und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. S. Geyer, UFZ - Sektion Hydrogeologie, für die Separierung der Humin- und Fulvinsäuren.

Herrn Dipl.-Chem. M. Wolf, GSF - Institut für Hydrologie, für die Unterstützung bei der Erstellung des ^3H -Profiles.

Herrn Dipl.-Chem. Kowski, UFZ - Sektion Hydrogeologie, für die Überlassung von ^{18}O -, ^2H - und ^3H -Daten der Niederschläge am Standort Bad Lauchstädt.

Herrn Dr. J. Hassink, Institut für Agrobiologie und Bodenfruchtbarkeitsuntersuchungen, Haaren - Niederlande, für die Durchführung der Dichtefraktionierungen.

Herrn Dr. C. Moritz, MLU - Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg, Institut für Acker- und Pflanzenbau, für die Überlassung von Bodenproben für die Erstellung des ^3H -Profiles.

Besondere Dank gilt Frau A. Olfmann, sowie Herrn P. Stauda und Herrn J. Weissmann für die äußerst verlässliche Durchführung der Isotopenmessungen am Institut für Hydrologie der GSF.

Für die regen, vielfältigen und hilfreichen Diskussionen danke ich meinen Kollegen und Freunden Dipl.-Biol. P. Dörsch, Dr. R. Eichhorn und Dr. B. Mayer.

Die vorliegende Untersuchung wurde in Anlehnung an die vom BMBF geförderten Forschungsverbundvorhaben STRAS (Strategien zur Regeneration belasteter Agrarökosysteme des mitteldeutschen Schwarzerdegebietes) und FAM (Forschungsverbund Agrarökosysteme München) durchgeführt. Im Rahmen des STRAS-Projektes wurden von Sektionen des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle (UFZ), Instituten der Universität Halle-Wittenberg und des Institutes für Bodenökologie des Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit (GSF) auf Versuchsflächen der Standorte Etzdorf, Halle und Bad Lauchstädt verschiedene Aspekte des C- und N-Kreislaufes bearbeitet. Übergeordnetes Ziel des FAM-Projektes, an welchem Institute der GSF und der Technischen Universität München (TUM) beteiligt sind, ist es, Strategien zur nachhaltigen und umweltschonenden Landwirtschaft zu erarbeiten. Einige Ergebnisse der Projektuntersuchungen sind im STRAS-Bericht (1995) und FAM-Bericht 3 (1993) und 5 (1995) erschienen.

VII

VERZEICHNIS HÄUFIG VERWENDETER ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

α	Fraktionierungsfaktor	N	Stickstoff
a	Jahr	n.b.	nicht bestimmt
Abb.	Abbildung	nFK	nutzbare Feldkapazität
A _p -Horizont	Pflug-Horizont	n.n.	nicht nachweisbar
APS	Adenosin-5'-phosphosulfat	NPK	Stickstoff, Phosphor, Kalium
A _h -Horizont	Mineralhorizont, huminstoffakkumuliert	N _t	Gesamtstickstoff
c	Konzentration	ρ_b	Lagerungsdichte
C	Kohlenstoff	ρ_s	Korndichte
CDT	Cañon Diablo Troilit	PAPS	3'-Phosphoadenosin-5'- phosphosulfat
C _{anorg.}	anorganischer Kohlenstoff	Q	Durchflussmenge
C _{org.}	organischer Kohlenstoff	r	Korrelationskoeffizient
C _t	Gesamtkohlenstoff	R	Retardationsfaktor
Δ	Differenz	σ	Standardabweichung
d	Tag	S	Schwefel
d _D	Deuteriumexzess	S _{anorg.}	anorganischer Schwefel
D	Dispersionskoeffizient	SM+NPK	Stallmist + Stickstoff- Phosphor-, Kalium-Dünger
DMS	Dimethylsulfid	S _{org.}	organischer Schwefel
DOC	dissolved organic carbon	S _t	Gesamtschwefel
DOS	dissolved organic sulphur	STRAS	Strategien zur Regeneration belasteter Agrarökosysteme des mitteldeutschen Schwarzerde- gebietes
δ	δ -Wert	t	Zeit
ϵ	Anreicherungsfaktor	Tab.	Tabelle
FAM	Forschungsverbund Agrarökosysteme München	TU	Tritium units
FAM/S	FAM/sandig	UN	ungedüngt
FAM/T	FAM/tonig	UN/B	ungedüngt/Brache
FAM/Ta	FAM/tonig, Fläche a	V	Volumen
FAM/TM	FAM/tonig, Markierung	V _D	Durchflußgeschwindigkeit
FK	Feldkapazität	V _f	Filtergeschwindigkeit
G+SM	Gülle+Stallmist	V _W	Wasservolumen
G+SM/B	Gülle+Stallmist/Brache	V _i	Volumen zum Zeitpunkt i
G+SM/Ba	Gülle+Stallmist/Brache, Fläche a	V _p	Porenvolumen
G+SMg	Gülle+Stallmist, gering belastet	V-SMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water
k	Konstante	W _{grav.}	gravimetrischer Wassergehalt
k.A.	keine Angabe	W _{vol.}	volumetrischer Wassergehalt
k _f	Durchlässigkeitsbeiwert		
M	Molarität		
M _{FB}	Masse Feuchtboden		
M _{TB}	Masse Trockenboden		
MVZ	mittlere Verweilzeit		
MWL	Meteroric Water Line		
n	Anzahl		

VERZEICHNIS DER TABELLEN UND ABBILDUNGEN (KURZTTITEL)

Tab. 2.1	Kenndaten der untersuchten Standorte Bad Lauchstädt und Scheyern
Tab. 2.2	Kurzbeschreibung der Versuchsflächen (Bad Lauchstädt)
Tab. 2.3	Kurzbeschreibung der Versuchsflächen (Scheyern)
Tab. 2.4	Korngrößenverteilung
Tab. 2.5	Bodenphysikalische Kenndaten
Tab. 2.6	pH-Werte und Kohlenstoffgehalte
Tab. 4.1	Schwefeldeposition (Bad Lauchstädt)
Tab. 4.2	Schwefelgehalte im A_p und A_h -Horizont
Tab. 4.3	C/S-Verhältnisse
Tab. 4.4	S_t -Gehalte der makroorganische Substanz
Tab. 4.5	^{34}S -Gehalte im A_p und A_h -Horizont
Tab. 4.6	$\delta^{34}\text{S}$ -Werte verschiedener S-Formen
Tab. 4.7	$\delta^{18}\text{O}$ -Werte im anorganischen Sulfat
Tab. 4.8	^3H -Konzentration im Tiefenprofil
Tab. 5.1	Niederschlag, S-Deposition und $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sulfat
Tab. 5.2	Lagerungsdichte und Wassergehalte
Tab. 5.3	Gehalte von S_{org} und S_{anorg}
Tab. 5.4	$\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von S_{org} und S_{anorg} (12/93)
Tab. 5.5.	$\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von S_{org} und S_{anorg} (04/94)
Tab. 6.1	Versuchsbedingungen und Meßgrößen des Säulenmonolithenversuches
Tab. 6.2	Bodenphysikalische Parameter (1. Versuch)
Tab. 6.3	Abbaukonstanten der Sulfatmineralisation
Tab. 6.4	Netto-Sulfatmineralisationsraten
Tab. 6.5	Schwefelbilanz
Tab. 6.6	Versuchsbedingungen und Meßgrößen des Mikrokosmenversuches
Tab. 6.7	Bodenphysikalische Parameter (2. Versuch)
Tab. 6.8	Netto-Sulfatmineralisationsraten (G+SM/B, G+SM)
Tab. 6.9	Bilanzierung der S_{org} und S_{anorg} -Gehalte
Tab. 6.10	$\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von S_{org} und S_{anorg} zu Versuchsbeginn und -ende
Abb. 1.1	Schwefel-Kreislauf in Agrarökosystemen
Abb. 1.2	Strukturformeln von Ester-Sulfaten
Abb. 1.3	Strukturformeln von Aminosäuren
Abb. 2.1	Geographische Lage der beiden Untersuchungsstandorte

IX

- Abb. 4.1 ^{18}O -Gehalte des Niederschlages (Bad Lauchstädt)
Abb. 4.2 ^{18}O -Gehalte des Niederschlages (Scheyern)
Abb. 4.3 SO_4^{2-} -Konzentration im Niederschlag (Bad Lauchstädt)
Abb. 4.4 ^{34}S - und ^{18}O -Gehalte des Niederschlagsulfats (Bad Lauchstädt)
Abb. 4.5 SO_4^{2-} -Konzentration im Niederschlag (Scheyern)
Abb. 4.6 ^{34}S - und ^{18}O -Gehalte des Niederschlagsulfats (Scheyern)
Abb. 4.7 Organische Schwefelvorräte
Abb. 4.8 Anorganische Sulfatgehalte
Abb. 4.9 Vergleich organische und anorganische Schwefelgehalte (0-60 cm)
Abb. 4.10 Schema der assimilatorischen Sulfatreduktion
Abb. 4.11 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältniss im organisch und anorganisch gebundenem Schwefel
Abb. 4.12 Relationen der ^{34}S -Werte von organischem und anorganischem Schwefel
Abb. 4.13 ^{34}S - und ^{18}O -Werte von anorganischem Sulfat
- Abb. 5.1 Chlorid-Gehalte an den Probenahmezeitpunkten 12/92 und 04/93
Abb. 5.2 DOC-Gehalte an den Probenahmezeitpunkten 12/92 und 04/93
Abb. 5.3 $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von S_{anorg} an den Probenahmezeitpunkten 12/93 und 04/94
- Abb. 6.1 Aufbau eines Säulenmonolithes
Abb. 6.2 Verteilung von Feststoff- und Porenvolumina (Flächen G+SM und UN)
Abb. 6.3 DOC-Austräge
Abb. 6.4 Sulfat-Austräge
Abb. 6.5 ^{34}S - und ^{18}O -Werte im Sulfat
Abb. 6.6 Austräge von DOS
Abb. 6.7 $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des DOS
Abb. 6.8 Aufbau einer Mikrokosmensäule
Abb. 6.9 $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sulfat im Perkolat (G+SM/B)
Abb. 6.10 $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sulfat im Perkolat (G+SM)
Abb. 6.11 $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sulfat im Perkolat (NPK)
Abb. 6.12 $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sulfat im Perkolat (UN)
Abb. 6.13 $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sulfat im Perkolat (FAM/S)
Abb. 6.14 $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sulfat im Perkolat (FAM/T)
Abb. 6.15 Austrag an Beregnungssulfat und Mineralisationssulfat (G+SM/B)
Abb. 6.16 Austrag an Beregnungssulfat und Mineralisationssulfat (G+SM)
Abb. 6.17 Austrag an Beregnungssulfat und Mineralisationssulfat (NPK)
Abb. 6.18 Austrag an Beregnungssulfat und Mineralisationssulfat (UN)
Abb. 6.19 Austrag an Beregnungssulfat und Mineralisationssulfat (FAM/S)
Abb. 6.20 Austrag an Beregnungssulfat und Mineralisationssulfat (FAM/T)
Abb. 6.21 Absolute und prozentuale Veränderung der S_{org} -Gehalte
- Abb. 7.1 S-Kreislauf in Agrarökosystemen mit Ergänzung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte

1. Einleitung

1.1. KENNTNISSTAND

Aufgrund der wichtigen Funktion von Schwefel in der Pflanzenernährung wurden schon vor einigen Jahrzehnten Untersuchungen über die wesentlichen Prozesse des Schwefelkreislaufes in landwirtschaftlich genutzten Böden durchgeführt (BARROW 1961, FRENEY 1961, TABATABAI 1972, KOWALENKO & LOWE 1975a, b, FITZGERALD 1976, BIEDERBECK 1978). In den vergangenen Jahren wurden im europäischen Raum im Zusammenhang mit der Problematik des "sauren Regens" vor allem Fragen nach den ökologischen Folgen hoher Schwefeleinträge auf forstwirtschaftlich genutzte Böden in den Vordergrund gestellt (MEIWES & KHANNA 1981, KHANNA *et al.* 1987, FISCHER 1989, FEGER 1990, PRIETZEL *et al.* 1992b).

Schwefel in Böden entstammt primär der Verwitterung schwefelhaltiger Minerale (z. B. FeS, FeS₂, CaSO₄), sekundärer Herkunft sind Einträge aus der Atmosphäre in Form von nasser und trockener S-Deposition, die überwiegend aus vulkanischen Exhalationen, Meeresgisch und Verbrennung fossiler Rohstoffe hervorgeht. In landwirtschaftlich genutzten Böden wird Schwefel darüber hinaus über mineralische oder organische Düngung zugeführt.

In der ungesättigten Zone wird die Mobilität von Schwefel in verschiedenen Bindungsformen neben der hydrodynamischen Dispersion durch physikalische, chemische und mikrobielle Umsetzungsprozesse kontrolliert (TRUDINGER 1986). Als wesentliche physikalisch-chemische S-Umsetzungsprozesse sind Adsorption/Desorption, Lösung/Fällung und Mineralbildung/Verwitterung zu nennen (CHAO 1962, SINGH 1984a, b, HARRISON *et al.* 1989). Vor allem in der Rhizosphäre wird gelöstes Sulfat sowohl von der Vegetation, als auch von Mikroorganismen aufgenommen (u. a. ZINDER & BROCK 1978, DAVID *et al.* 1983) und in schwefelhaltigen organischen Verbindungen fixiert (Immobilisierung). Der Abbau von organischen Schwefelformen zu anorganischem Sulfat (Mineralisierung) verläuft über enzymatisch gesteuerte Hydrolyse- oder Oxidationsprozesse (HOUGHTON & ROSE 1976, FITZGERALD *et al.* 1984, FITZGERALD & ANDREW 1984, TABATABAI 1986, SAKADEVAN & HEDLEY 1993, WU *et al.* 1995). Neben der Aufnahme des gelösten Sulfats durch die Vegetation stellen Adsorption und mikrobielle Immobilisierung von Sulfat die wesentlichen Retentionsmechanismen für Schwefel in der ungesättigten Zone dar, welche dadurch als wichtige Schutzbarriere für das darunterliegende Grundwasser fungiert (VOIGT 1990).

In Abhängigkeit von den Schwefeleinträgen und den Schwefel-Umsetzungsprozessen können landwirtschaftlich genutzte Flächen netto eine S-Quelle oder S-Senke darstellen. Für die Austräge von Schwefel aus Agrarökosystemen sind drei Hauptpfade zu nennen: Zum einen der Verlust von Schwefel durch den Abtransport von Biomasse und zum anderen die Verlagerung

gelösten Schwefels über das Sickerwasser, v.a. in Form von Sulfat durch die ungesättigte Zone bis ins Grundwasser. Schwefel gelangt gleichermaßen, jedoch in deutlich geringerem Umfang, als Bestandteil gelöster organischer Verbindungen ins Grundwasser (SCHOENAU & BETTANY 1987). Der S-Verlust durch die Volatilisierung gasförmiger Schwefelverbindungen wie z.B. H_2S , Dimethylsulfid (DMS) und Dimethyldisulfid (DMDS) (FULLER *et al.* 1986 b, JOHNSON *et al.* 1986, BREMNER & STEELE 1978, ANDREAE & JAESCHKE 1992) aus Boden und Pflanzen ist quantitativ vernachlässigbar (BREMNER & STEELE 1978). Mit diesen Prozessen ist neben dem Verlust des essentiellen Nährelements Schwefel auch eine Belastung von Nachbarsystemen verbunden. Erhöhte SO_4^{2-} -Konzentrationen im Sickerwasser können die Mobilisierung von Nährelementkationen wie Ca^{2+} und Mg^{2+} sowie im saurem Bereich bestimmter Al-Spezies erhöhen, wobei letztere als toxisch für Pflanzenwurzeln und aquatischen Organismen gelten (ULRICH *et al.* 1980, DRISCOLL 1985). Die Auswaschung von Sulfat ins Grundwasser variiert stark in Abhängigkeit von Bodenart und Nutzungsform und hat in vielen Regionen mit intensiver Landwirtschaft zu hohen Sulfatkonzentrationen geführt. Als Richtwert für Sulfat im Trinkwasser nennt die EG-Trinkwasserrichtlinie 25 mg/l und als zulässige Höchstkonzentration 250 mg/l. Die Trinkwasser-VO gibt als Grenzwert 240 mg/l an (QUENTIN 1988).

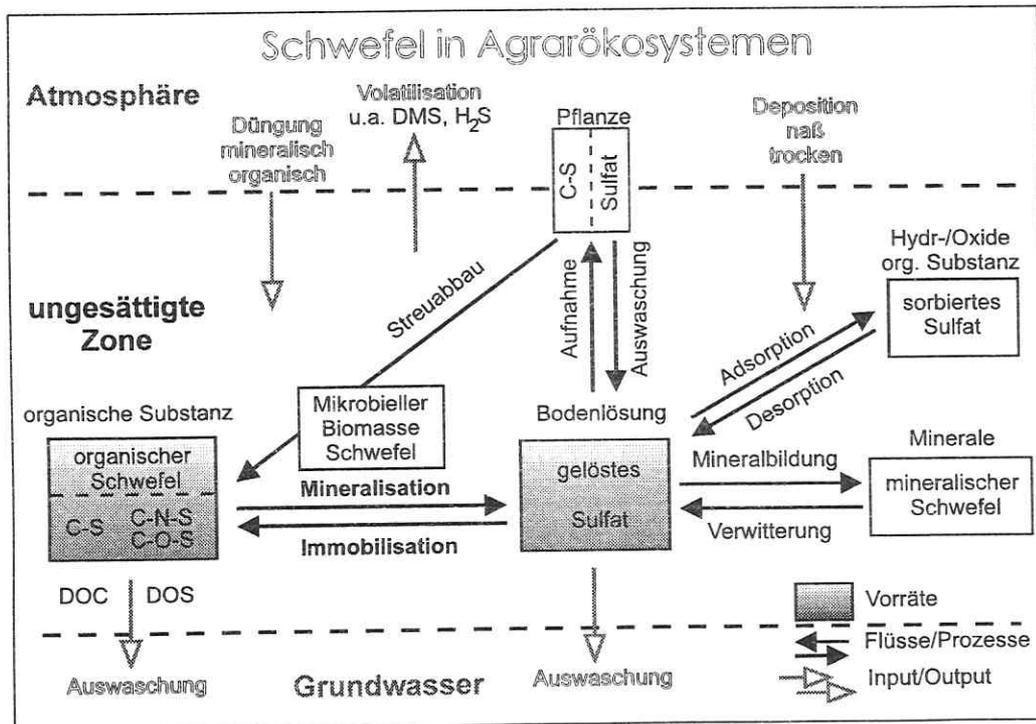


Abb. 1.1: Schematische Darstellung des Schwefel-Kreislaufs in Agrarökosystemen (modifiziert nach SCHOENAU & GERMIDA 1992 und TABATABAI 1986).

Schwefel tritt in Böden in verschiedenen Phasen sowohl in organischer als auch in anorganischer Bindungsform auf. In Abhängigkeit von den Redoxbedingungen sind die Oxidationsstufen von -2 (Sulfide), 0 (elementarer Schwefel), +2 (Thiosulfate), +4 (Sulfite, SO₂, Sulfonate) bis +6 (Sulfat) vertreten (PAUL & CLARK 1989).

Wichtige anorganische Schwefelspezies in Böden sind Sulfide, Sulfite, elementarer Schwefel, sowie Sulfat (BOHN *et al.* 1986). Der Anteil reduzierter anorganischer Schwefelformen ist unter aeroben Bedingungen meist < 1 % (FRENEY 1961). In gut durchlüfteten Böden liegt anorganischer Schwefel daher überwiegend in oxidiertem Form als gelöstes oder ausgefälltes Sulfat vor. Sulfat kann aber auch reversibel an Oxide, Hydroxide und Tonminerale adsorbiert sein. Das Ausmaß der SO₄²⁻-Adsorption hängt im wesentlichen von den Gehalten an (Fe, Al)-Oxiden und (Fe, Al)-Hydroxiden und ihrem Kristallisationsgrad ab (CHAO *et al.* 1962, SINGH 1984a). Von entscheidender Bedeutung sind jedoch auch die Konzentration von Konkurrenzliganden (Phosphat, Silikat, organische Anionen) in der Bodenlösung sowie der pH-Wert (SINGH 1984b). Der Gehalt an adsorbiertem Sulfat nimmt mit zunehmendem pH-Wert ab und ist ab einem pH-Wert > 6,5 vernachlässigbar. Quellen für anorganischen Schwefel sind die atmosphärische Deposition, die Verwitterung schwefelhaltiger Minerale, mineralische Düngung sowie die Mineralisation organischer S-Verbindungen (FRENEY 1986).

In der Regel ist über 90 % des Schwefels in gut durchlüfteten, landwirtschaftlich genutzten Böden in der lebenden und toten Biomasse festgelegt (u. a. FRENEY 1967, TABATABAI & BREMNER 1972, FRENEY 1986). Der Gehalt an organisch gebundenem Schwefel korreliert daher mit dem Humusgehalt und sinkt wie dieser mit der Tiefe (AUTRY & FITZGERALD 1990, SCHOENAU & GERMIDA 1992). Organische Schwefelformen stellen eine Mischung komplexer organischer Verbindungen dar, die sich aus Pflanzenrückständen, organischer Düngung und den Überresten von Organismen zusammensetzt (FITZGERALD 1976, 1978). Ein Teil der organischen Substanz wird rasch zu anorganischen Verbindungen wie CO₂ und SO₄²⁻ mineralisiert, die verbleibenden Reste können durch Humifizierung über Jahrhunderte vor dem Abbau geschützt werden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1989). Die mikrobielle Biomasse ist definiert als der lebende Teil der organischen Substanz. Ca. 2 - 3 % des gesamten organischen Schwefels von Böden ist in der mikrobiellen Biomasse gebunden (SAGGAR *et al.* 1981a, GUPTA & GERMIDA 1988, WU *et al.* 1994). Der organische Schwefelpool von Böden kann basierend auf der unterschiedlichen Reaktivität bei der Reduktion durch Jodwasserstoff (HJ) in die Stoffgruppen HJ-reduzierbarer Schwefel und Kohlenstoff-gebundener Schwefel unterteilt werden (FRENEY 1967).

Die HJ-reduzierbare Fraktion beinhaltet Schwefelspezies, deren S-Atome über meist -O-, oder auch -N- Brücken an Kohlenstoff gebunden sind und mittels Jodwasserstoff direkt zu H₂S

reduziert werden können. Zu dieser wesentlichen Stoffgruppe gehören die überwiegend mikrobiell gebildeten, meist extrazellulär vorliegenden organischen Sulfatester wie Cholin-Sulfat und Phenol-Sulfat. Organischen Verbindungen wie Sulfamate, Sulfolipide, Glucose-Sulfate und die Sulphatophosphate Adenosin-5'-Phosphosulfat (APS) und 3'-Phosphoadenosin-5'-Phosphosulfat (PAPS) werden ebenfalls der Fraktion der HJ-reduzierbaren Schwefelformen zugeordnet (FRENEY 1967, BIEDERBECK 1978, PAUL & CLARK 1989). In der Literatur werden die HJ-reduzierbaren Schwefelverbindungen meist zusammenfassend als "Ester-Sulfate" bezeichnet, da diese den prozentual höchsten Anteil in der HJ-reduzierbaren Schwefelfraktion ausmachen (FITZGERALD 1978). Da Ester-Sulfate leicht zu Sulfat hydrolysiert werden können, werden diese auch als die labile Fraktion unter den organischen S-Formen angesehen (MAYNARD *et al.* 1984, STRICKLAND *et al.* 1987, GHANI *et al.* 1992).

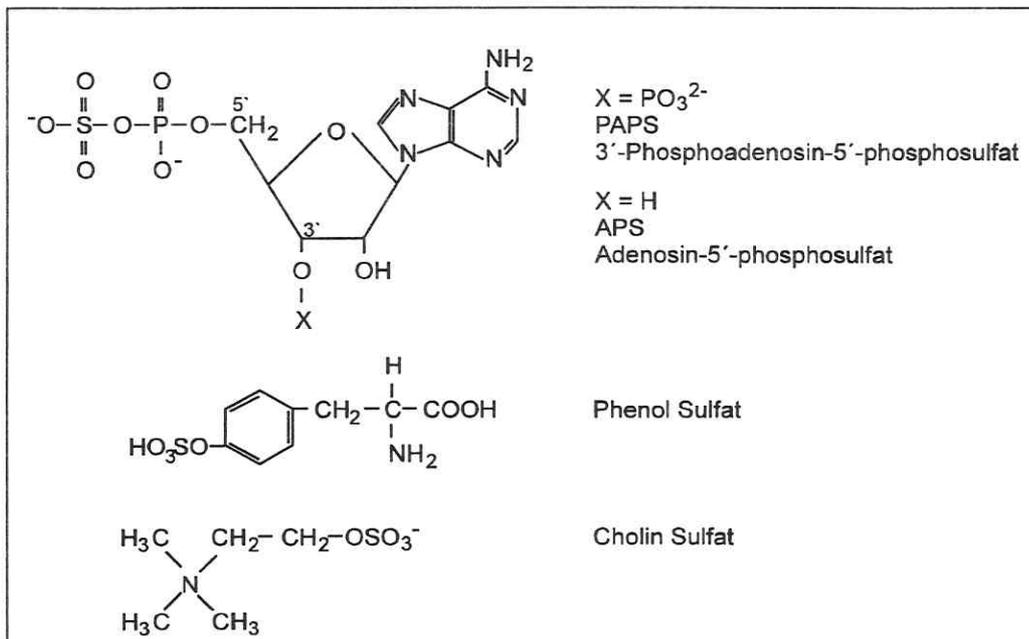


Abb. 1.2: Strukturformeln der wesentlichen "Ester-Sulfate" (aus PAUL & CLARK 1989).

Die Gruppe des Kohlenstoff gebundenen Schwefels (C-S) beinhaltet Schwefelspezies, die mittels Jodwasserstoff (HJ) nicht zu H₂S reduziert werden. Die S-Atome dieser Spezies sind direkt an Kohlenstoff gebunden. Wichtigste Vertreter dieser Gruppe sind Sulfonate (C-SO₃⁻) sowie die schwefelhaltigen Aminosäuren Methionin, Cystein und Cystin (TABATABAI & BREMNER 1972, FITZGERALD 1978, PAUL & CLARK 1989). C-S nimmt zwischen 30 % und 70 % des organischen Schwefels ein (BETTANY *et al.* 1973). Quellen für C-S sind hauptsächlich Pflanzenrückstände sowie die mikrobielle Biomasse selbst, die überwiegend C-S gebundenen Schwefel enthält (DAVID 1987). Basierend auf der Resistenz gegen verschiedene

Extraktionen und der Korrelation von C-S zu einigen Humuscharakteristika postulierten BETTANY *et al.* (1973), daß schwefelhaltige Komponenten von Pflanzenrückständen während der Humifizierung über Polymerisations- und Kondensationsprozesse in Huminstoffe eingebaut werden und so gegen mikrobiellen Abbau weitgehend stabilisiert sind (BETTANY *et al.* 1973). Ein Teil des C-S ist wasserlöslich und somit verlagerbar (FITZGERALD & HALE 1988, MAYNARD *et al.* 1985). Einige Bestandteile des C-S, überwiegend die schwefelhaltigen Aminosäuren, können über eine Methode von LOWE & DE LONG (1963) mit Raney-Nickel als Katalysator zu H₂S reduziert werden. Die residualen S-Fractionen dieser Reaktion stellen vermutlich keine signifikante Quelle für leicht verfügbares Sulfat dar (BIEDERBECK 1978).

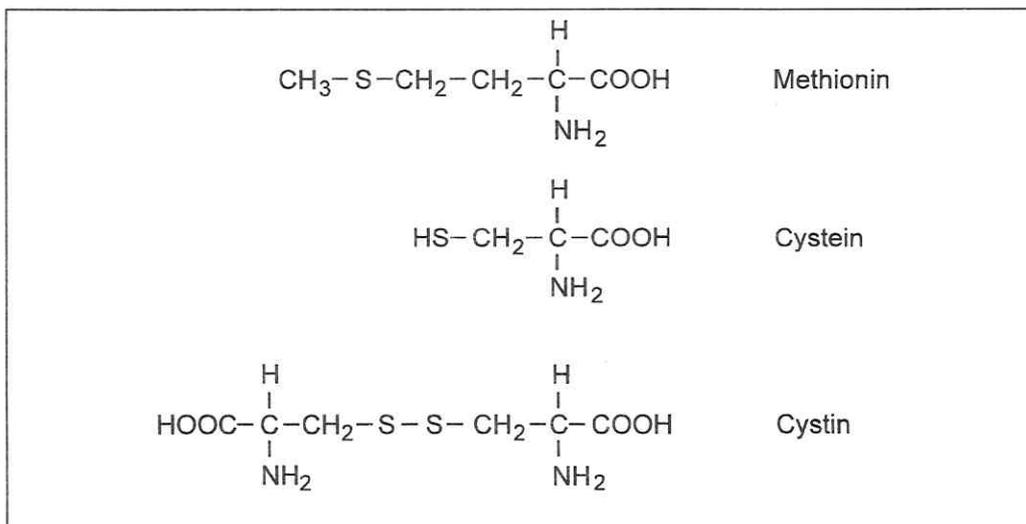


Abb. 1.3: Strukturformeln der schwefelhaltigen Aminosäuren (aus PAUL & CLARK 1989).

Aus den Wechselwirkungen zwischen Schwefeleinträgen und bodeninternen Schwefel-Umsetzungsprozessen resultiert ein für den jeweiligen Standort spezifisches Verteilungsmuster verschiedener anorganischer oder organischer S-Formen. Die Bestimmung der Gehalte verschiedener Schwefelbindungsformen erlaubt jedoch nur eingeschränkt Aussagen über einzelne Umsetzungsprozesse, da die Mengenverhältnisse der S-Formen im Boden nur den Nettoeffekt von einzelnen, teilweise gegenläufigen Umsetzungsprozessen widerspiegeln. Zur Abgrenzung verschiedener S-Quellen und zur differenzierten Betrachtung einzelner schwefelumsetzender Prozesse bietet sich daher die Anwendung von Isotopenmethoden an. Der Einsatz von Isotopenmethoden hat sich bereits in der Vergangenheit als geeignetes Hilfsmittel zur Beschreibung von Schwefel-Transformationen in verschiedenen terrestrischen und aquatischen Ökosystemen erwiesen (FRITZ & FONTES 1980, KROUSE & GRINENKO 1991). Der S-Metabolismus von Ökosystemen wurde oftmals über die Verteilung der stabilen Isotope ³²S und ³⁴S beschrieben (CASE & KROUSE 1980, KROUSE & CASE 1983, KROUSE & VAN

EVERDINGEN 1984, FULLER *et al.* 1986a, SCHOENAU & BETTANY 1989, KROUSE *et al.* 1991, VAN STEMPVOORT *et al.* 1992, MAYER *et al.* 1995a, b, GIESEMANN *et al.* 1995). Mitunter wurde das radioaktive Isotop ^{35}S (Halbwertszeit = 87 d) in Tracer-Versuchen eingesetzt (FRENEY *et al.* 1971, BETTANY *et al.* 1974, STRICKLAND & FITZGERALD 1985, SCHINDLER *et al.* 1986).

Wie zahlreiche Fallstudien an verschiedenen Standorten zeigen (KUSAKABE *et al.* 1976, CASE & KROUSE 1980, KROUSE & EVERDINGEN VAN 1984, KROUSE *et al.* 1984, CHAE & KROUSE 1986, VAN STEMPVOORT *et al.* 1994), hängt die isotopische Zusammensetzung von Schwefelformen in Böden oft in erster Linie von der isotopischen Zusammensetzung der an den Standorten quantitativ dominierenden S-Einträge ab. CHAE & KROUSE (1986) konnten über die Schwefelisotopenverteilung den Einfluß organischer Düngerzugaben auf die Gehalte verschiedener S-Spezies im Boden bewerten. In einigen Untersuchungen wurde der Verbleib atmosphärischen Schwefels in Boden und Pflanzen über die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte quantifiziert (CASE & KROUSE 1980, KROUSE & EVERDINGEN VAN 1984, KROUSE *et al.* 1984, MAYER *et al.* 1995c). Weiterhin können auch biotische Umsetzungsprozesse, wie z. B. die dissimilatorische Sulfatreduktion durch Bakterien das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis von Reaktant und Produkt durch Isotopenfraktionierung signifikant ändern (HARRISON & THODE 1958, KAPLAN & RITTENBERG 1964, KEMP & THODE 1968, KROUSE 1980). Bei mikrobiell gesteuerten Prozeßabläufen im aeroben Milieu wie z. B. der Immobilisierung von Sulfat und der Mineralisierung organischer Schwefelformen werden Isotopieeffekte bzw. ihr Ausmaß jedoch kontrovers diskutiert (CHAMBERS & TRUDINGER 1979, SCHOENAU & BETTANY 1989, KROUSE *et al.* 1991, MAYER *et al.* 1995a, MÖRTH & TORSSANDER 1995). Nach SCHOENAU & BETTANY (1989) resultiert aus dem Abbau der organischer Substanz eine Anreicherung von schwerem Schwefel in den residualen S-Fraktionen. Auch MAYER (1992, 1995b) postulierte aufgrund der Anreicherung von ^{34}S in organischen S-Formen in Bodenprofilen eine bevorzugte Mineralisierung von ^{32}S als auch eine bevorzugte Immobilisierung von ^{34}S . Die physikalisch/chemischen Umsetzungsprozesse Adsorption/Desorption und Lösung/Fällung hingegen scheinen keine signifikante Isotopenfraktionierungen zur Folge zu haben (VAN STEMPVOORT 1990, MAYER 1992).

Studien an verschiedenen Standorten wiesen eine Abweichung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von in Sickerwasser gelöstem Sulfat gegenüber dem in Niederschlag gelöstem Sulfat von ca. 3 ‰ bis 8 ‰ nach (CARON & TESSIER 1986, GÉLINEAU *et al.* 1989, VAN STEMPVOORT *et al.* 1991, MAYER *et al.* 1991, VAN STEMPVOORT *et al.* 1992, MAYER *et al.* 1995a, b, MÖRTH & TORSSANDER 1995). Da ein Isotopengleichgewicht zwischen ^{18}O im H_2O und ^{18}O im SO_4^{2-} bei niedrigen Temperaturen erst nach 10^6 bis 10^9 Jahren erreicht wird (LLOYD 1967, CHIBA & SAKAI 1985) und Adsorption, Desorption sowie Lösung und Fällung ohne signifikante

Isotopenfraktionierungen verlaufen (VAN STEMPVOORT *et al.* 1990, MAYER *et al.* 1991), müssen diese Abweichungen auf Mischungs- und/oder biotische Transformationsprozesse in der Bodenzone zurückgeführt werden. Die oben genannten Autoren nehmen an, daß im Sickerwasser gelöstes Sulfat eine Mischung aus Niederschlagsulfat und "sekundärem Sulfat" darstellt. Als "sekundäres Sulfat" wird Sulfat bezeichnet das bereits an mikrobiellen Umsetzungsprozessen teilgenommen hat. Es wird angenommen, daß dieses für die Verschiebung des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses verantwortlich ist. Die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse des Sickerwassersulfats können daher mitunter zur weiteren Identifizierung von bodeninternen S-Umsetzungsprozessen herangezogen werden. Nach VAN STEMPVOORT *et al.* (1991, 1992) und MAYER *et al.* (1991, 1995a) werden bei der Mineralisierung der schwefelhaltigen organischen Substanz zu Sulfat Sauerstoffmoleküle der Luft ($\delta^{18}\text{O} = +23,5 \text{ ‰ SMOW}$) und des Niederschlagswassers ($\delta^{18}\text{O} = \text{negative Werte}$) in das neu gebildete Sulfat eingebaut. Hieraus resultieren im Vergleich zum Niederschlagsulfat leichtere $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse im Bodensulfat.

1.2. PROBLEMSTELLUNG

Im europäischen Raum steht Schwefel oftmals nicht im Blickpunkt der praktischen Düngung, da der S-Bedarf von Kulturpflanzen bereits meist ohne gezielte Düngung über die nasse und trockene S-Deposition und über ungenau quantifizierbare Einträge von Schwefel als Nebenbestandteil von insbesondere N-, P- und K- Düngern gedeckt werden kann. Eine zusätzliche S-Düngung wird jedoch mit steigendem Bedarf der Kulturpflanzen im Zuge intensiver Landwirtschaft, vor allem bei Pflanzen mit hohem S-Bedarf wie z.B. Raps, akut (FINK 1989). Bedingt durch Emissionsminderungsmaßnahmen ist in den alten Bundesländern seit den 80er Jahren ein starker Rückgang der SO_2 -Emission zu verzeichnen. In den neuen Bundesländern ist erst seit den 90er Jahren eine deutliche Abnahme der SO_2 -Emission zu registrieren (UMWELTBUNDESAMT 1993). Neben der zunehmenden Nutzung von hochreinen, schwefelarmen N-, P-, und K-Düngern führt insbesondere die Reduzierung der SO_2 -Deposition zu einer Abnahme des Schwefeleintrages auf landwirtschaftlich genutzte Flächen. Hieraus resultiert in Gebieten mit intensiver Landwirtschaft ein höherer Schwefeldüngungsbedarf und damit zwangsläufig ein erhöhter Einsatz mineralischer oder organischer S-Dünger. Gleichzeitig könnte die Änderung des Schwefeleintrages zu einer Umverteilung der etablierten Mengenverhältnisse von anorganischen oder organischen S-Formen im Boden führen, möglicherweise mit der Folge einer erhöhten Mobilisierung von Sulfat und der mit dem Schwefelkreislauf in Wechselwirkung stehenden Nährelementen. Ziel einer umweltschonenden Landwirtschaft muß jedoch sein, den Einsatz der kosten- und energieintensiven mineralischen Dünger und insbesondere den Austrag von Schwefel aus der belebten

Bodenzone in die benachbarten Systeme Atmosphäre und Grundwasser zu minimieren. Der Schutz dieser benachbarten Systeme setzt jedoch eine gezielte Verwendung von S-Düngern voraus, welche nur über eine genauere Kenntnis der den Schwefel-Umsatz steuernden Prozesse möglich ist, welche Quantität und Qualität der bodeninternen Schwefelpools kontrollieren.

Die im Rahmen der vorliegenden Studie durchgeführten Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, an zwei landwirtschaftlich genutzten Standorten, **Bad Lauchstädt** und **Scheyern**, den Einfluß unterschiedlicher S-Einträge auf Gehalte und Isotopenzusammensetzung verschiedener Schwefelspezies und deren Wechselwirkungen zueinander zu bewerten. Bisherige Untersuchungen des Schwefelkreislaufes stützen sich meist auf Eintrags- und Austragsbilanzen. Einzelne Teilprozesse können so kaum erfaßt werden. Es galt herauszufinden, ob in Abhängigkeit der Schwefelgehalte und deren Isotopenzusammensetzung Aussagen über einzelne S-Umsetzungsprozesse getroffen werden können. Desweiteren sollte ein weiterführender Beitrag zu den kontrovers diskutierten Isotopieeffekten bei S-Umsetzungen in der ungesättigten Zone geleistet werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden daher folgenden Fragestellungen bearbeitet:

- Welchen Einfluß haben atmosphärische Schwefeleinträge sowie organische und/oder mineralische Düngung auf das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis verschiedener Schwefelbindungsformen im Boden ?
- In welchem Zusammenhang stehen die Gehalte und das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis verschiedener Schwefel-Bindungsformen zu Schwefel-Umsetzungen und -Austrägen ?
- Welche Transformationsprozesse können aus dem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis von anorganischem Sulfat abgeleitet werden ?
- Welche Aussagen können durch den Einsatz stabiler Schwefel- und Sauerstoff-Isotopentechnik über die Verweilzeiten von Schwefel-Bindungsformen im Boden getroffen werden?

2. Untersuchungsansatz und Untersuchungsgebiete

2.1 UNTERSUCHUNGSANSATZ

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an den landwirtschaftlich genutzten Standorten **Bad Lauchstädt** und **Scheyern** insgesamt 12 verschiedene Flächen beprobt und untersucht. Hinsichtlich Wasserhaushalt, S-Deposition, Bodenart und Düngung bestehen zwischen den beiden Standorte deutliche Unterschiede. Die Untersuchungen umfassten *Standortuntersuchungen*, *Laborversuche* und einen *Feldversuch*.

Standortuntersuchungen

Die Standortuntersuchungen umfaßten die Bestimmung physikalischer und chemischer Bodeneigenschaften, sowie die Erfassung der atmosphärischen S-Einträge. Um die Quantität und Qualität letzterer zu bewerten, wurden die Niederschläge beider Standorte quantitativ erfaßt und chemisch und isotopisch untersucht. Die Verlagerung von Schwefel ist neben der Niederschlagsmenge in hohem Maß von standortspezifischen bodenphysikalischen Eigenschaften abhängig. Daher wurden die das Fließverhalten des Wassers steuernden bodenphysikalischen Parameter Körnung, Dichte und Porenvolumenverteilung ermittelt. Der Fragestellung entsprechend, lag bei der Ermittlung der bodenchemischen Eigenschaften der beiden Standorte der Schwerpunkt in der Bestimmung der Schwefelgehalte. Die Analysen umfaßten die Gehaltsbestimmung der Fraktionen Gesamtschwefel, organischer Schwefel und anorganisches Sulfat, sowie deren Schwefelisotopenverteilung. Ferner wurde die Sauerstoffisotopie des gelösten Sulfats analysiert. In die Auswertung der Schwefeldaten wurden die Analysen von C_T und DOC einbezogen. Ergänzend zu den chemischen und isotopischen Analysen der Schwefelformen wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Agrobiologie und Bodenfruchtbarkeit (AB-DLO, Haaren/Niederlande) eine Dichtefraktionierung der makroorganischen Substanz einiger Flächen durchgeführt und deren Schwefelgehalte bestimmt. Soweit die Probenmengen dies zuließen wurde ebenfalls die Schwefelisotopenzusammensetzung der einzelnen Dichtefraktionen analysiert.

Laborversuche

Um das Transport- und Transformationsverhalten von Schwefel in verschiedenen Flächen der Standorte Bad Lauchstädt und Scheyern zu untersuchen, wurden Laborversuche mit wasserungesättigten Bodensäulen durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde der zeitliche Verlauf der Austräge an Sulfat und dessen Isotopenzusammensetzung erfaßt. Nach Abschluß der Versuche wurden Ein- und Austragsbilanzen erstellt. In einem 1. Säulenversuch wurden aus den unterschiedlich gedüngten Versuchsflächen des Standortes Bad Lauchstädt ungestörte Bodenmonolithe entnommen und bei konstanten Feuchtebedingungen in einer Säulen-anordnung ca. 14 Monate inkubiert. Die Säulen wurden mit einer sulfatfreien $CaCl_2$ -Lösung beregnet. Dieser Versuch diente zum einen zur Ermittlung der Netto-Sulfatmineralisationsraten. Diese sollten in Beziehung gesetzt werden zu den bodenchemischen Eigenschaften der Böden. Zum anderen wurde durch die stetige Auswaschung von Sulfat ein künstliches Schwefeldefizit erzeugt, um daraus Aussagen über veränderte Stoffflüsse infolge veränderter Stoffzufuhr abzuleiten. In einem 2. Säulenversuch wurden aus den Flächen beider Standorte ebenfalls ungestörte Bodensäulen entnommen und bei konstanten Randbedingungen in einer Mikrokosmenanlage ca. 7 Monate beregnet. Um den Transport und Umsatz von S-Dünger zu

beobachtet wurde isotopisch angereichertes Sulfat appliziert. Aussagen über die Dynamik und den Verbleib des applizierten Sulfats konnten über Durchbruchkurven und eine S-Bilanzierung am Versuchsende gemacht werden.

Feldversuch

Die Bodenuntersuchungen und Laborversuche wurden durch einen Feldversuch ergänzt. Auf einer Versuchsfläche des Standortes Scheyern wurde isotopisch markiertes Sulfat ausgebracht. Vor der Markierung wurden die Gehalte und natürlichen δ -Werte von anorganisch und organisch gebundenen Schwefel bis zu einer Profiltiefe von 100 cm bestimmt. Nach einer Zeitspanne von ca. 4 Monaten wurden die Gehalte und δ -Werte der S-Formen erneut im Tiefenprofil von 100 cm bestimmt, um deren Veränderung sowie die Verlagerung des markierten Sulfats zu untersuchen. Zur Erfassung der Fließgeschwindigkeit wurde eine NaCl-Lösung als Tracer eingesetzt. Die Aufnahme von Sulfat durch den Pflanzenbewuchs wurde über dessen $\delta^{34}\text{S}$ -Wert bewertet.

2.2. STANDORTBESCHREIBUNG

Die geographische Lage der beiden Standorte sowie die Lage der dort beprobten Flächen ist in Abb. 2.1 dargestellt. Einige Kenndaten der Standorte sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

Tabelle 2.1: Kenndaten der untersuchten Standorte Bad Lauchstädt und Scheyern

Kenndaten	Bad Lauchstädt	Scheyern
Lage	Querfurter Platte ca. 20 km südl. Halle/Saale	Tertiäres Hügelland ca. 40 km nördl. München
Fläche	43 ha	143 ha
Höhe	113 m ü. N.N.	445 - 495 m ü. N.N.
Gefälle	flach	5 - 39 %
Jahresdurchschnittstemperatur	8,7 °C	7,4 °C
Langjähriges Niederschlagsmittel	483 mm	833 mm
Grundwasserspiegel	101 m ü. N.N.	450 m ü. N.N.
Bodenform	Löß-Schwarzerde	Braunerden, Kolluvien Pseudo- und Auengleye
Bodenart	schluffiger Lehm	lehmiger Sand sandiger Ton
Ausgangsmaterial	Löß	Löß Tertiär-Sedimente

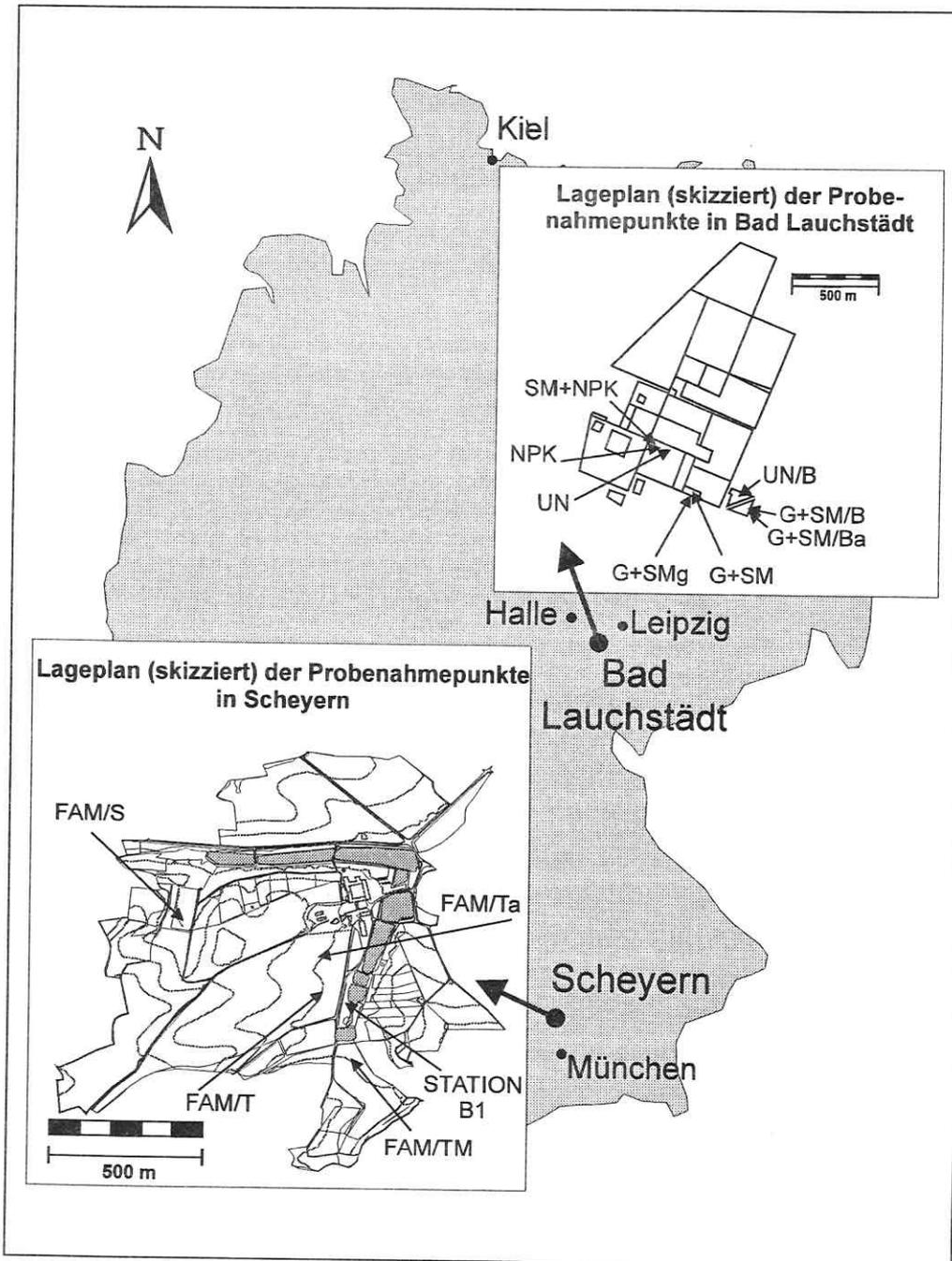


Abb. 2.1: Geographische Lage der beiden Untersuchungsstandorte Bad Lauchstädt und Scheyern, sowie skizziert die Lage der Probenahmeflächen (Erläuterungen siehe 2.2.2).

Bad Lauchstädt

Das landwirtschaftliche Versuchsgelände des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle (UFZ) in Bad Lauchstädt liegt ca. 20 km südlich von Halle/Saale, am östlichen Rand der Querfurter Platte, einem dem Harz südöstlich vorgelagerten Lößgürtel. Der Standort ist geprägt durch eine flache Morphologie mit einer Höhe von 113 m ü. N.N.. Ausgangsmaterial der Bodenbildung ist Löß der letzten Vereisung, der kalkhaltiges Moränenmaterial der Saaleeiszeit überlagert. Bereits im Praeboreal und Boreal entstanden aus den spätglazialen CaCO_3 -haltigen Löß-Rohböden unter kontinentalen Klimaverhältnissen, verbunden mit intensiver Bioturbation, die tiefgründigen Schwarzerden Mitteldeutschlands (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1989). Durch die gehemmte mikrobielle Aktivität während der trockenen Sommer- und kalten Winterperioden kam es zu einer Akkumulation von Humus. Nach Einsetzen eines humiden Klimas während des Atlantikums wurde die Entwicklung der Schwarzerden beendet, so daß die Schwarzerden im Raum Erfurt/Halle/Magdeburg als Reliktböden des älteren Holozäns angesehen werden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1989). Schwarzerden zeigen ein A/C-Profil: Auf die ca. 25 cm mächtige Ackerkrumme (A_p) folgt ein humushaltiger, kalkfreier Horizont (A_h) von ca. 25 cm, dem sich in 50 bis 60 cm Tiefe ein kalkreicher Mischhorizont (A_h/C_c) über kalkhaltigem Löß (C) mit einer Mächtigkeit von 120 bis 150 cm anschließt (KÖRSCHENS *et al.* 1994). Durch das günstige Nährstoffangebot und die günstige Porenvolumenverteilung gehören Schwarzerden zu den fruchtbarsten Böden.

Scheyern

Das landwirtschaftliche Versuchsgut Scheyern, seit 1990 vom Forschungsverbund Agrarökosysteme München (FAM) bewirtschaftet und untersucht, liegt ca. 40 km nördlich von München am Westrand der Hallertau, einem Landschaftsausschnitt des süddeutschen Molassebeckens. Während des Tertiärs wurden kiesige bis sandige fluviatile Sedimente und geringmächtig tonig-mergelige Stillwassersedimente der Oberen Süßwassermolasse abgelagert, die während des nachfolgenden Pleistozäns mit mächtigen Lößverwehungen überdeckt wurden (HANTSCHERL *et al.* 1993). Der geologischen Entwicklung entsprechend zeigt sich das typische Landschaftsbild des Tertiär-Hügellandes mit steilen und flachen, asymmetrischen Hängen mit Höhen zwischen 445 und 495 m ü. N.N. Der Standort ist durch eine Teichkette geprägt, die überwiegend durch zwei Bäche gespeist wird. Der überwiegende Anteil des Löß-Horizontes wurde im Holozän erodiert und als Lößlehm verlagert, der die flacheren Hänge (5 - 9 % Neigung) bedeckt. Tertiäre Sedimente sind an steilen Hängen (bis 39 % Neigung) angeschnitten, bedingt durch die geringmächtigere Anwehung des Löß und die stärkere Erosion (AUERSWALD & KAINZ 1990). Im Untersuchungsgebiet bildeten sich überwiegend Braunerden aus. Am Hangfuß und in Senken sind Kolluvien verbreitet, in Auenbereichen treten Pseudogleye und Auengleye auf (SCHWERTMANN *et al.* 1993).

2.2.1 Klima

Die klimatischen Verhältnisse eines Standortes steuern den Wasserhaushalt von Böden und, neben den Stoffeinträgen aus der Atmosphäre, die Stoffflüsse zwischen Boden, Atmosphäre und Grundwasser. Im Untersuchungszeitraum wurde an beiden Standorten die Niederschlagsmenge erfaßt. Der Niederschlag wurde über "wet-only"-Sammler und "bulk"-Sammler aufgefangen und es wurden die für die vorliegende Arbeit relevanten Stoffkonzentrationen bestimmt. Die Isotopenzusammensetzung der Niederschläge wurde an den Niederschlagsproben des "wet-only"-Sammlers bestimmt.

Bad Lauchstädt

Die beiden untersuchten Gebiete unterscheiden sich in ihrer klimatischen Situation erheblich. Der Versuchsstandort Bad Lauchstädt liegt im Gebiet des östlichen Harzvorlandes, im Bereich des mitteldeutschen Binnenlandklimas. Aufgrund seiner Lage im Regenschatten des Harzes liegen die mittleren jährlichen Niederschlagshöhen nur zwischen 450 und 500 mm. Bad Lauchstädt liegt im Zentrum des Trockengebietes und ist für die niederschlagsärmste Region der Bundesrepublik, den Lößgürtel zwischen Magdeburg und Halle, repräsentativ. Die Versickerungsrate und die Grundwasserneubildung sind an diesem Standort äußerst gering. Die Jahresmitteltemperaturen liegen zwischen 8,4 °C und 9,9 °C. Die relative Luftfeuchtigkeit liegt im Jahresmittel zwischen 75 % und 80 %. Bevorzugte Windrichtung ist WSW bis SW (DÖRING *et al.* 1995). Da der Standort sich durch eine ausgeprägte fröhsommerliche Trockenheit auszeichnet, wird die Winterfeuchte des Bodens schnell durch den Pflanzenbewuchs verbraucht (KÖRSCHENS *et al.* 1994).

Scheyern

Das Klima des Versuchsgutes Scheyern ist durch mittlere jährliche Niederschlagshöhen von 833 mm und eine Jahresmitteltemperatur von 7,4 °C gekennzeichnet. Ca. 60 % der Niederschläge fallen in der Vegetationszeit Mai bis Oktober (HANTSCHEL 1993). Die Grundwasserneubildungsrate liegt bei ca. 75 mm/a (FRITZ *et al.* 1993). Die relative Luftfeuchtigkeit liegt im Jahresmittel zwischen 75% und 85 %. Bevorzugte Windrichtung ist WSW bis SW (FAM-DATENBANK). Die meteorologische Basisstation B1 auf dem Versuchsgelände von Scheyern liegt im Tal auf einer Höhe von 453 m ü. N.N.

2.2.2. Auswahl der Untersuchungsflächen

Bad Lauchstädt

Die Untersuchungen am Standort Bad Lauchstädt sollten Aufschluß darüber geben, inwieweit unterschiedliche Düngung Einfluß auf Gehalte verschiedener Schwefelspezies und deren

Schwefelisotopenverteilung ausübt. Der Standort ist für die vorliegenden Untersuchungen besonders geeignet, da die Düngungsversuche bereits seit zum Teil mehr als 90 Jahren durchgeführt werden und die Schwefelgehalte sowie deren Isotopenzusammensetzung als Funktion der Düngung angesehen werden können. Das Spektrum der beprobten Flächen reicht von ungedüngt oder mineralisch gedüngt über organisch gedüngt bis hoch belastet durch Stallmist und Gülle. Zusätzlich wurden als Dauerbrachen belassene Flächen beprobt, um den Einfluß einer Brachlegung zu untersuchen.

Tabelle 2.2: Kurzbeschreibung der untersuchten Versuchsfelder in Bad Lauchstädt

Bezeichnung	Düngung	Versuch	Parzelle
G+SM	Gülle+Stallmist 1962-83	Alte Gülledeponie, belastet,	85
G+SMg	Gülle+Stallmist 1962-83	Alte Gülledeponie, gering belastet	17
G+SM/B	Gülle+Stallmist 1984-89	Neue Gülledeponie, Dauerbrache, belastet	100
G+SM/Ba	Gülle+Stallmist 1984-89	Neue Gülledeponie, Dauerbrache, belastet	65
UN/B	ungedüngt	Dauerbrache, unbelastet	119
SM+NPK	Stallmist+NPK seit 1902	Statischer Dauerdüngungsversuch	1
NPK	NPK seit 1902	Statischer Dauerdüngungsversuch	13
UN	ungedüngt seit 1902	Statischer Dauerdüngungsversuch	18

Bereits 1902 wurde in Bad Lauchstädt ein Feldversuch, der sogenannte "Statische Dauerdüngungsversuch" angelegt, um die Wirkung von mineralischer und organischer Düngung auf Qualität und Quantität der Ernteprodukte zu erforschen (KÖRSCHENS *et al.* 1994). Aus der Vielzahl der Versuchspartellen wurden drei verschiedene Düngungsvarianten für die vorliegende Untersuchung ausgewählt: eine ungedüngte Parzelle, eine rein mineralisch mit NPK-Dünger gedüngte Parzelle und eine kombiniert mineralisch/organisch (NPK + Stallmist) gedüngte Parzelle. Von einem neueren Feldversuch, einer von 1962 bis 1983 als Stallmist- und Gülledeponie genutzten Fläche, die mittlerweile wieder landwirtschaftlich genutzt wird, wurden Bodenproben aus dem organisch hoch belasteten Zentrum der Fläche und vom organisch gering belasteten Rand der Fläche untersucht. Als Ausweichfläche zu dieser "Alten Gülledeponie" wurde 1984 eine "Neue Gülledeponie" geschaffen, die als solche bis 1989 genutzt wurde. Seit 1991 wird diese Fläche als selbstbegrünende Dauerbrache belassen. Aus dieser Dauerbrache wurden an zwei Lokalitäten Bodenproben entnommen. Parallel zu dieser Dauerbrache wird ebenfalls seit 1991 ein Versuch mit einer ebenfalls selbstbegrünenden Dauerbrache durchgeführt, die zuvor jedoch nicht als Gülledeponie genutzt wurde. Aus dieser unbelasteten Dauerbrache wurden ebenfalls Bodenproben entnommen.

Für die in Bad Lauchstädt untersuchten Flächen wurden Kurzbezeichnungen verwendet (Tab. 2.2), die Düngungsart und ggf. Bewirtschaftungsart beschreiben. Die verschiedenen Düngungsformen wurden wie folgt abgekürzt: "G" für "Gülle", "SM" für "Stallmist", "NPK" für "Stickstoff, Phosphor und Kalium" und das Kürzel "UN" für "ungedüngt". Da die Randparzelle der "alten Gülledeponie" nicht als belastet gelten kann, wurde die Abkürzung "g" für "gering" belastet zugefügt. Der Großbuchstaben "B" kennzeichnet die Bewirtschaftungsart "Dauerbrache". Um die beiden belasteten Dauerbrachen unterscheiden zu können, wurde die Parzelle 65 des Versuches mit "a" gekennzeichnet.

Scheyern

Am Standort Scheyern wurden vier Versuchsflächen beprobt welche in der Vergangenheit entsprechend konventioneller Landwirtschaftspraktiken bewirtschaftet wurden. Die Gehalte und die Isotopenzusammensetzung der verschiedenen S-Formen sind daher im wesentlichen von der S-Deposition, der jeweiligen Düngung und Bewirtschaftung, sowie der Verlagerung des Anions Sulfat abhängig.

Tabelle 2.3: Kurzbeschreibung der Versuchsflächen in Scheyern

Bezeichnung	Bodenform	Versuch	Acker
FAM/S	Kolluvisol aus sandigen über lehmigen Abschwemmungen	Dauerbeprobungsfläche 4	6
FAM/T	tiefgründige Braunerde aus Lößlehm	Dauerbeprobungsfläche 7	18
FAM/Ta	pseudovergleyter Kolluvisol aus Lößlehm	Dauerbeprobungsfläche 13	18
FAM/TM	tiefgründige Braunerde aus Lößlehm	Markierungsversuch	20

Bei der Auswahl der Bodenvarianten in Scheyern standen die Unterschiede in der Bodenart im Vordergrund. Es sollten Lokalitäten mit unterschiedlichen Sand- und Tonanteilen und die daraus resultierende unterschiedliche Mobilität des Anions Sulfat im oberen Bodenhorizont untersucht werden. Im Rahmen des FAM-Projektes wurden auf dem Versuchsgut Scheyern insgesamt 21 Dauerbeprobungsflächen festgelegt, die das Spektrum der in Scheyern auftretenden, für die Tonrücken- und Lößlehmlandschaft des Tertiären Hügellandes typischen Bodenformen abdecken. Für die vorliegende Arbeit wurden insgesamt vier dieser Flächen beprobt (Tab. 2.3). Hierbei handelt es sich um einen Kolluvisol aus sandigen Abschwemmungen, einen pseudovergleyten Kolluvisol aus Lößlehm und eine tiefgründige Braunerde aus Lößlehm, welche an zwei verschiedenen Lokalitäten beprobt wurde.

Die Bezeichnung der Flächen des Versuchsgutes Scheyern beginnen mit dem Kürzel "FAM". Eine der vier beprobten Flächen wurde aufgrund des vorherrschend Sandanteils mit "S" für

"sandig" als "FAM/S" bezeichnet. Bei den weiteren beprobten Flächen handelt es sich zwar ebenfalls um "Sande". In diesen drei Flächen ist der Tonanteil jedoch höher als in der Fläche FAM/S (siehe Tab. 2.4). Diese drei Flächen wurden daher nach dem Schrägstrich mit "T" für "tonig" gekennzeichnet. Um diese drei Flächen unterscheiden zu können, wurde eine zusätzlich mit "a" gekennzeichnet. Die dritte Fläche wurde als FAM/TM, mit "M" für Markierung, bezeichnet. Bei der Fläche FAM/TM handelt es sich um keine Dauerbeprobungsfläche des FAM-Projektes, sondern um den Acker 20, auf dem im Rahmen dieser Arbeit ein Freiland-Markierungsversuch durchgeführt wurde (vgl. 5.1). Diese Fläche sollte in einiger Entfernung zu den von allen Mitgliedern des FAM-Projektes genutzten Dauerbeprobungspunkten liegen. Um die Vergleichbarkeit dieses Feldversuches mit den ermittelten bodenchemischen Eigenschaften und den durchgeführten Laborversuchen zu gewährleisten (vgl. 6.2), wurde die Bodenform "tiefgründige Braunerde aus Lößlehm" gewählt, die auch an der Fläche FAM/T ansteht.

2.2.3. Physikalische Bodeneigenschaften

Die Dynamik von Transport- und Transformationsprozessen in Böden ist u. a. abhängig von standortspezifischen bodenphysikalischen Eigenschaften. Faktoren wie Durchwurzelbarkeit, Wärme-, Wasser-, Sauerstoff- und Nährstoffangebot hängen entscheidend von der Körnung und der Lagerungsdichte ab. Die für die vorliegenden Untersuchungen relevanten Parameter der untersuchten Flächen für die Tiefe von 0 bis 30 cm sind in Tab. 2.4 zusammengefaßt.

Korngrößenverteilung

Tabelle 2.4: Korngrößenverteilung der in Bad Lauchstädt und Scheyern beprobten Flächen (Quellen: KREISCHE *et al.* 1995, FAM-DATENBANK)

Bezeichnung	Ton [Gew.-%]	Schluff [Gew.-%]	Sand [Gew.-%]
BAD LAUCHSTÄDT	21 ± 4	68 ± 2	11 ± 5
FAM/S	14,3	33,1	52,6
FAM/T	21,8	61,7	16,5
FAM/Ta	22,3	59,1	18,6
FAM/TM	19,0	45,6	35,4

Die Korngrößen der **Bad Lauchstädter** Versuchsflächen verteilen sich zu 21 % auf Ton, zu 68 % auf Schluff und zu 11 % auf Sand (Tab. 2.4). Vorherrschende Bodenart der in **Scheyern** beprobten Flächen ist Schluff. Die Fläche FAM/S besitzt mit 52,6 % den höchsten Sandanteil.

In den Flächen FAM/T, FAM/Ta und FAM/TM dominiert der Schluffanteil, die Tonanteile machen den zweithöchsten Mengenanteil aus und sind höher als der Tonanteil der Fläche FAM/S (Tab. 2.4).

Lagerungsdichte, Korndichte und Porenvolumen

Die Lagerungsdichte ρ_b wird für die Berechnung der von Luft und Wasser gefüllten Porenvolumina sowie für die Berechnung der Stoffvorräte der Flächen benötigt. Die extrem unterschiedliche Ausstattung der in **Bad Lauchstädt** untersuchten Flächen mit organischer Substanz führt zu deutlichen Differenzen hinsichtlich der Lagerungsdichte und der ebenfalls vom Anteil der organischen Substanz abhängigen Korndichte ρ_s . Die langjährige Ausbringung von organischen Düngemitteln hat in den Parzellen G+SM/B, G+SM und G+SMg zu einer Verringerung der Lagerungsdichte und zu einer Vergrößerung des Porenvolumens V_p geführt (Tab. 2.5). In diesen organisch belasteten Flächen steht den Mikroorganismen damit ein größerer besiedelbarer Porenraum zur Verfügung als in den organisch unbelasteten. Gleichzeitig ist der Gasaustausch, die Sauerstoffversorgung und die Verfügbarkeit der in der Bodenlösung vorliegenden Nährionen, verglichen mit den mineralisch oder ungedüngten Flächen, verbessert. Die untersuchten Flächen in **Scheyern** weisen durch die pedogenetisch bedingten, niedrigeren Gehalte an organischer Substanz im Vergleich zu den Flächen in Bad Lauchstädt deutlich höhere Lagerungsdichten von 1,35 bis 1,50 g/cm³ auf. Die Korndichte ρ_s entspricht annähernd 2,65 (Quarz). Folglich weisen diese Flächen geringere Porenvolumina auf.

Feldkapazität und nutzbare Feldkapazität

Die aus Wasserretentionskurven von KREISCHE *et al.* (1995) ermittelte Feldkapazität F_k ist abhängig von der Körnung und dem Gehalt an organischer Substanz. Die ehemaligen Güllelastflächen zeigen folglich die höchsten Feldkapazitäten (Tab. 2.5), d.h. die Wasserspeicherfähigkeit ist in diesen Flächen höher als in den mineralisch gedüngten bzw. ungedüngten Flächen. Die F_k entspricht in allen in Bad Lauchstädt beprobten Flächen in etwa der Summe an Mittel- und Feinporen. Die Verfügbarkeit des Bodenwassers wird weiterhin durch die nutzbare Feldkapazität nF_k bestimmt. Diese weist den höchsten Wert, d.h. die höchsten Volumenanteile an pflanzenverfügbarem Wasser, in der Fläche G+SM und den niedrigsten Wert in der ungedüngten Fläche UN auf (KREISCHE *et al.* 1995). Die nF_k der in Scheyern beprobten Flächen liegt zwischen 15,0 Vol.-% und 18,7 Vol.-%. Gegenüber den Flächen FAM/T und FAM/Ta ist die nutzbare Feldkapazität den Flächen FAM/S und FAM/TM aufgrund der höheren Dichte geringer.

Tabelle 2.5: Bodenphysikalische Kenndaten der beprobten Flächen (0-30cm Tiefe)

Fläche	$\rho_b^{* \diamond}$ [g/cm ³]	ρ_s	Vp [Vol-%]	FK* \diamond	nFK* \diamond [Vol-%]
Bad Lauchstädt					
G+SM/B	1,13	2,46	54,2	34,4	n.b.
G+SM	1,16	2,46	52,7	34,7	16,6
SM+NPK	1,34	2,53	46,9	32,6	13,9
G+SMg	1,20	2,56	53,1	30,6	15,4
NPK	1,30	2,56	49,1	n.b.	n.b.
UN	1,36	2,57	47,2	28,9	12,0
Scheyern					
FAM/S	1,48	2,63	43,8	n.b.	15,0
FAM/T	1,50	2,63	43,0	n.b.	18,7
FAM/Ta	1,35	2,63	48,7	n.b.	18,6
FAM/TM	1,44	2,63	45,3	n.b.	17,5

QUELLEN: *KREISCHE *et al.* 1995, \diamond FAM-DATENBANK

2.2.4. Chemische Bodeneigenschaften

Der Fragestellung entsprechend lag bei der Ermittlung der bodenchemischen Eigenschaften der beiden Standorte der Schwerpunkt in der Bestimmung der Schwefelgehalte (siehe 4.3). Da Schwefel in der organischen Substanz als Strukturbestandteil vertreten ist, wenn auch in geringerem Ausmaß als Kohlenstoff und Stickstoff, ist der Kreislauf des Schwefels mit denjenigen des Kohlenstoffs und Stickstoffs verknüpft (TABATABAI & BREMNER 1972, BETTANY *et al.* 1980). In die Auswertung der Schwefeldaten wurden daher Analysen der Kohlenstoffspezies einbezogen. Die Ermittlung der Kohlenstoffgehalte der Flächen wurde von Mitarbeitern des Institutes für Bodenökologie (GSF) durchgeführt.

pH-Werte und Kohlenstoffgehalte

Die pH-Werte der in **Bad Lauchstädt** beprobten Flächen liegen mit Werten zwischen 6,0 und 7,4 im neutralen Bereich, lediglich die Fläche NPK ist, vermutlich durch den Einsatz sauer wirkender Düngemittel, mäßig versauert. Die Karbonatgehalte der Dauerbrachen und Güllelastflächen bewirken eine leichte Verschiebung der pH-Werte zu > 7 in den schwach alkalischen Bereich (Tab. 2.6). In den untersuchten Flächen sind in Abhängigkeit der erfolgten organischen oder mineralischen Düngung erhebliche Unterschiede in den Gehalten an organischer Substanz zu verzeichnen (Tab. 2.6).

Tabelle 2.6: pH-Werte, Gehalte an organischem Kohlenstoff, Karbonat-Kohlenstoff und DOC im Tiefenabschnitt 0 bis 30 cm.

Fläche	pH * [◊]	C _{org.} * [◊] [%]	C _{anorg.} * [◊] [%]	DOC [µgC/g]
Bad Lauchstädt				
G+SM/B	7,3 ± 0,1	3,8 ± 0,28	0,63 ± 0,14	96 ± 2
G+SM/Ba	7,4 ± 0,1	a) 5,8 ± 1,24	n.b.	n.b.
G+SM	7,0 ± 0,3	3,8 ± 0,31	0,07 ± 0,02	77 ± 11
SM+ NPK	6,4 ± 0,2	2,4 ± 0,04	n.n.	46 ± 4
UN/B	7,1 ± 0,2	a) 3,6 ± 1,79	n.b.	n.b.
G+SMg	6,4 ± 0,2	1,8 ± 0,01	0,05 ± 0,02	53 ± 4
NPK	5,1 ± 0,1	1,9 ± 0,03	n.n.	28 ± 2
UN	6,0 ± 0,1	1,6 ± 0,03	n.n.	22 ± 6
Scheyern				
FAM/S	6,1 ± 0,1	1,1 ± 0,01	n.n.	6 ± 0,1
FAM/T	5,9 ± 0,1	1,3 ± 0,01	n.n.	10 ± 0,1
FAM/Ta	6,0 ± 0,1	1,2 ± 0,01	n.n.	9 ± 0,1
FAM/TM	5,9 ± 0,1	1,4 ± 0,01	n.n.	13 ± 1,0
Quellen: *HOEVE (mündl. Mitteil.), [◊] RACKWITZ (1996)				a) C _T -Gehalt

Die ehemals als Gülle- und Stallmistdeponien genutzten Flächen G+SM/B, G+SM/Ba und G+SM weisen mit $5,8 \pm 1,2$ % und $3,8 \pm 0,3$ % die höchsten Kohlenstoffgehalte auf. Deutlich geringere C_{org.}-Gehalte wurden in der Randfläche G+SMg ($1,8 \pm 0,01$) und der kombiniert mineralisch+organisch gedüngten Fläche SM+NPK ($2,4 \pm 0,04$) gemessen. Bedingt durch die fehlende organische Düngung weist die rein mineralisch gedüngte Fläche NPK mit $1,9 \pm 0,03$ % C_{org.} und die ungedüngte Fläche UN mit $1,6 \pm 0,03$ % C_{org.} niedrigere C_{org.}-Gehalte auf. Die höheren Schwankungsbreiten in den ehemaligen Gülle- und Stallmistdeponien weisen auf hohe räumliche Inhomogenitäten der Flächen hin, die auf Rückstände der Düngung und im Fall der Brache zusätzlich auf hohen Streufall zurückzuführen sind. Der aus der Mineralisation organischer Substanz stammende im Bodenwasser gelöste organische Kohlenstoff (DOC) folgt in allen Flächen dem Gradienten der organischen Kohlenstoffgehalte (Tab. 2.6).

Die pH-Werte der in **Scheyern** beprobten Flächen liegen im schwach sauren Bereich zwischen 5,9 und 6,1 (Tab. 2.6). Die Böden sind karbonatfrei. Aufgrund der Genese der Böden und der geringeren organischen Düngung sind die C_{org.}-Gehalte mit $1,1 \pm 0,01$ % (FAM/S) bis $1,4 \pm 0,01$ % (FAM/TM) deutlich geringer als am Standort Bad Lauchstädt. Die DOC-Gehalte der Flächen liegen zwischen $6 \pm 0,1$ µg/g (FAM/S) bis $13 \pm 1,0$ µg/g (FAM/TM).

3. Meßmethoden

3.1. PROBENAHME IM GELÄNDE

Niederschlag

An der meteorologischen Station auf dem Versuchsgelände von Bad Lauchstädt (UFZ) wird, neben weiteren klimarelevanten Parametern, der Niederschlag (Menge, Intensität, zeitlicher Verlauf) mit einer zeitlichen Auflösung von 10 Minuten registriert. Die Feuchtdeposition wird in einem "Wet-only"-, die Gesamtdeposition mit einem "Bulk"-Sammler (Oberflächen: 0,1 m²) aufgefangen und wöchentlich beprobt. An der meteorologischen Basisstation B1 in Scheyern (FAM) wird die feuchte Deposition und gesamte Deposition gleichfalls mit einem "Wet-only"-Sammler und einem "Bulk"-Sammler (Oberflächen: 0,5 m²) aufgefangen. An dem "Bulk-Sammler" wird über eine Kippwaage in Verbindung mit einem Datenlogger die Niederschlagsmenge erfaßt. Die Niederschlagsproben beider Sammler werden in wöchentlichen Intervallen entnommen.

Bodenproben

Die Entnahme der Bodenproben in den Monaten September 1992 (09/92), April 1993 (04/93), September 1993 (09/93) und Dezember 1993 (12/93) erfolgte an beiden Standorten mit dem Pürkhauerbohrer. Aus jeder Fläche wurden aus bis zu einer Tiefe von 25cm je 3 Mischproben entnommen. Sämtliche Bodenproben wurden vor Ort in atmungsaktive Frischhaltebeutel verpackt und gekühlt ins Labor gebracht. Zusätzlich wurden Bodenproben des Standortes Bad Lauchstädt untersucht, die bereits im Vorfeld dieser Arbeit im April 1992 (04/92) von Mitarbeitern des Institutes für Bodenökologie (GSF) aus den Tiefenabschnitten 0 bis 30 cm (A_p-Horizont) und von 30 cm bis zur Grenze des A_h-Horizontes in 50 bis 60 cm entnommen wurden.

Bodensäulen

Für die Durchführung des ersten Laborversuches (04/93) wurden je drei V2A-Stahlsäulen (Innendurchmesser 16,0 cm; 30,0 cm hoch) mit ungestörtem Bodenprofil aus vier Versuchsflächen am Standort Bad Lauchstädt entnommen. Die Säulen wurden mit einer hydraulischen Presse bis zu einer Füllhöhe von 25 cm Tiefe in den Boden getrieben und ausgegraben. Die Bodenmonolithe wurden danach in eine Säulenversuchsanlage des Institutes für Hydrologie (GSF) eingebaut. Für den zweiten Laborversuch wurden aus vier Versuchsflächen in Bad Lauchstädt und zwei Versuchsflächen in Scheyern mit einer hydraulischen Presse je drei ungestörte Bodensäulen (Innendurchmesser 14,4 cm; 30,0 cm hoch) entnommen

(09/92). Die ungestörten Bodensäulen wurden ins Labor gebracht und feldfrisch in die Mikrokosmenanlage des Instituts für Bodenökologie (GSF) eingebaut. Für beide Laborversuche wurden zeitgleich aus jeder Versuchsfläche Bodenproben entnommen, die zur Ermittlung der bodenchemischen Eigenschaften zu Versuchsbeginn dienten.

Grundwasser

Am Standort Bad Lauchstädt wurde ein auf dem Gelände befindlicher Versorgungsbrunnen beprobt, um neben weiteren Ionen schwerpunktmäßig die Sulfatkonzentrationen und die ^{34}S - und ^{18}O -Gehalte im Sulfat zu ermitteln. Für die Bestimmung der ^3H -Konzentration wurde ein auf dem benachbarten Grundstück gelegener Grundwasserpegel der FA. UMWELTSCHUTZ MITTE GMBH & CO BAD LAUCHSTÄDT beprobt.

Das im Pegelrohr stehende Wasser wurde so lange abgepumpt, bis die im Feld erhobenen Parameter pH-Wert und Leitfähigkeit konstant blieben. Danach wurden die Wasserproben in festverschließbare PE-Flaschen abgefüllt und gekühlt ins Labor gebracht. Ein Aliquot der Wasser wurde für die Bestimmung der DOC-Konzentration in eine Glasflasche abgefüllt. Ein weiteres Aliquot der Wasser wurde für die Bestimmung der Kationen-Konzentrationen mit konz. HNO_3 stabilisiert. Die Anionen-Konzentrationen wurde an einem Ionenchromatographen der FA. METROHM, die Kationen-Konzentrationen an einem Ionenchromatographen der FA. DIONEX (DX100) bestimmt. Die Isotopenuntersuchungen erfolgten wie unter 3.6. beschrieben.

3.2. ERMITTLUNG DER BODENPHYSIKALISCHEN KENNGRÖßEN

Gravimetrischer Wassergehalt

Der gravimetrische Wassergehalt W_{grav} wurde nach DIN 18 121 durch Ofentrocknung bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz ermittelt und nach Gleichung 3.1 berechnet:

$$W_{\text{grav}} [\text{Gew.-%}] = \frac{M_{\text{FB}} - M_{\text{TB}}}{M_{\text{TB}}} * 100 \quad [3.1]$$

W_{grav} : Gravimetrischer Wassergehalt [Gew.-%]

M_{FB} : Masse Feuchtboden [g]

M_{TB} : Masse Trockenboden [g]

Lagerungsdichte

Die Lagerungsdichte ρ_b (Trockenlagerungsdichte) ist definiert als das Verhältnis der Masse M des trockenen Bodens zu seinem Volumen V (PRINZ 1982). Die Lagerungsdichte wurde nach Abschluß der Säulenversuche durch Wiegen der Bodensäulen bestimmt.

$$\rho_b \text{ [g / cm}^3\text{]} = \frac{M_{TB}}{V} \quad [3.2]$$

ρ_b : Lagerungsdichte [g/cm³]
 M_{TB} : Masse Trockenboden [g]
 V : Volumen [cm³]

Korndichte

Die Korndichte ρ_s liegt im Mittel bei etwa 2,65 g/cm³, kann jedoch durch höhere Gehalte an organischer Substanz von diesem Wert abweichen (SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL 1989). Zwischen den C_t -Gehalten der Böden und der Korndichte besteht für beide Untersuchungsgebiete eine signifikante Korrelation (FAM-DATENBANK, KÖRSCHIENS 1995). Daher kann über die standortspezifische Konstante a (Bad Lauchstädt: $a = 0,05$; Scheyern: $a = 0,015$) nach Gleichung [3.3] die Korndichte ρ_s der Böden beider Standorte berechnet werden.

$$\rho_s \text{ [g / cm}^3\text{]} = 2,65 - (C_t * a) \quad [3.3]$$

ρ_s : Korndichte [g/cm³]
 C_t : Organischer Kohlenstoffgehalt
 a : Konstante

Volumetrischer Wassergehalt

Über den gravimetrischen Wassergehalt und die Lagerungsdichte läßt sich der volumetrische Wassergehalt $W_{vol.}$ errechnen (PRINZ 1982).

$$W_{vol.} \text{ [Vol. \%]} = W_{grav.} * \rho_b \quad [3.4]$$

$W_{vol.}$: Volumetrischer Wassergehalt [Vol.-%]
 $W_{grav.}$: Gravimetrischer Wassergehalt [Gew.-%]
 ρ_b : Lagerungsdichte [g/cm³]

Porenvolumen

Das Porenvolumen V_p errechnet sich aus der Lagerungsdichte und der Korndichte nach:

$$V_p [\text{Vol. \%}] = 100 * \left[1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \right] \quad [3.5]$$

V_p : Gesamtporenvolumen [%]
 ρ_b : Lagerungsdichte [g/cm^3]
 ρ_s : Korndichte [g/cm^3]

3.3. BESTIMMUNG VERSCHIEDENER SCHWEFELBINDUNGSFORMEN

Die Sulfatkonzentrationen in den Niederschlägen, Bodenlösungen und Grundwässern wurden mit einem Ionenchromatographen (FA. METROHM) bestimmt. Alle wäßrigen Proben wurden vor der Messung durch einen $0,45 \mu\text{m}$ Polycarbonatfilter (FA. NUCLEPORE) membranfiltriert.

Die feldfrischen Bodenproben wurden luftgetrocknet, homogenisiert und gesiebt (2 mm Maschenweite). Von einem Mahlen des gesamten Feinerdematerials wurde abgesehen, da das mechanische Zerkleinern der Proben möglicherweise zu einer Hydrolyse von Ester-Sulfaten führt (FRENEY 1961, DAVID *et al.* 1989). Nur ein Teil dieser Proben wurde für die quantitative und isotopische Bestimmung von Gesamtschwefel in einer Achat-Kugelmühle gemahlen. Pflanzenmaterial (Blätter, Stengel, Ähren) wurde luftgetrocknet und in einer Achat-Kugelmühle gemahlen. Die Gehalte der in Pflanzenmaterial und der Bodenfest- und Bodenflüssigphase vorkommenden Schwefelfractionen wurden nach folgenden Methoden erfaßt:

Gesamtschwefel

Die Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes (S_t) von Bodenproben oder Pflanzenmaterial erfolgte mit dem Elementanalysator SC-432 der FA. LECO. Bei dieser Methode werden die Bodenproben zuvor bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ über 2 h getrocknet, anschließend im Exsikkator abgekühlt und direkt anschließend gemessen. Für die Messung wurden je nach Schwefelgehalt zwischen 100 - 300 mg Bodenprobe in ein Keramikschißchen eingewogen und in einer reinen Sauerstoffatmosphäre bei $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ vollständig verbrannt. Bei dieser Betriebstemperatur liegt das Reaktionsgleichgewicht $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$ so weit auf der Seite von SO_2 , daß die Entstehung von SO_3 vernachlässigt werden kann und sämtlicher in der Probe enthaltener

Schwefel quantitativ zu SO_2 oxidiert wird. Das während der Verbrennung freigesetzte SO_2 strömt durch zwei mit Anhydronen ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) gefüllte Glasrohre zur Adsorption der Feuchte. Die anschließende Messung der SO_2 -Konzentration erfolgt in einer Infrarotzelle. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 10 ppm mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$. Zur Kalibrierung des Systems wurde der Kohlestandard 767-759 ($0,71 \pm 0,03\%$ S) der FA. LECO verwendet.

Anorganisches Sulfat

Die quantitative Bestimmung von anorganischem Sulfat ($S_{\text{anorg.}}$) erfolgte mit Extraktionsverfahren und der nachfolgenden Messung der SO_4^{2-} -Konzentration in der Extraktionslösung. Das extrahierte Sulfat umfasst die Fraktionen wasserlösliches Sulfat und adsorbiertes Sulfat. Die Gehaltsbestimmung von wasserlöslichem Sulfat erfolgte mit dest. H_2O als Extraktionsmittel. 50 mg der Bodenproben wurden im Boden : Extraktionsmittel-Verhältnis von 1:5 eingewogen und im Schütteltisch über 18 h extrahiert. Um mikrobielle Schwefel-Umsetzungen während dieser Zeit zu unterdrücken, wurde zu den Proben 100 μl CHCl_3/l Suspension zugegeben (PRIETZEL 1992a). Nach dem Schütteln wurden die Proben bei 3500 Umdrehungen pro Minute 15 min zentrifugiert, danach durch einen SCHLEICHER & SCHUELL-Faltenfilter (597 1/2) vorfiltriert und anschließend durch einen Cellulosenitrat-Filter FA. SARTORIUS (0,45 μm Porenweite) membranfiltriert. Um auch die Gehalte an adsorbierten Sulfat zu erfassen, wurde bei einer zweiten Extraktion eine 0,016 M KH_2PO_4 -Lösung als Extraktionsmittel eingesetzt, da Phosphat gegenüber Sulfat eine höhere Bindungsenergie aufweist. Aus der Differenz zwischen wasserlöslichem Sulfat und phosphat-extrahierbarem Sulfat ergibt sich der Anteil an adsorbiertem Sulfat (PRIETZEL 1992a).

Die SO_4^{2-} -Konzentrationen der Bodenextrakte wurden an einem Ionenchromatographen (FA. METROHM) bestimmt. An Aliquoten der luftgetrockneten Proben wurde der gravimetrische Restwassergehalt bestimmt und die in den Bodenextrakten ermittelte SO_4^{2-} -Konzentration in den $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalt ($\mu\text{g S/g}$ Boden bei 105 °C) umgerechnet. Die Nachweisgrenze der ionenchromatographischen Analysen beträgt 1 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$, die einem $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalt von 1,7 $\mu\text{g S/g}$ Boden entspricht.

Organischer Schwefel

Die Gehalte des organischen gebundenen Schwefels ($S_{\text{org.}}$) ergeben sich aus der Differenz der Gehalte der beiden analytisch bestimmten Fraktionen S_{t} und $S_{\text{anorg.}}$ nach Gleichung [3.6].

$$S_{\text{org.}} = S_{\text{t}} - S_{\text{anorg.}}$$

[3.6]

Gelöster organischer Schwefel (DOS-Dissolved organic sulfur)

Zur Bestimmung der gelösten organischen Schwefelfraktion (DOS) in den Perkolaten der Säulenversuche wurde ein Aufschluß mit UV-Licht und H_2O_2 durchgeführt (ROLLAND 1990). Hierzu wurden 50 ml der wäßrigen Probe in ein Quarzbecherglas gegeben und mit 0,5 ml 30 %-igem H_2O_2 versetzt. Die Mischung wurde danach über 12 h mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt. Die Spaltung des Oxidationsmittels unter UV-Bestrahlung bewirkt eine Radikalkettenreaktion, die zur vollständigen Oxidation aller in Lösung vorkommenden reduzierten Schwefelformen zu Sulfat führt (ROLLAND 1990). Die Vollständigkeit dieses Aufschlusses wurde mit gängigen organischen Schwefelverbindungen (L-Cystein, L-Methionin) von SIMON (1988) überprüft. Mehr als 90 % der Substanzen wurden als Sulfat aufgeschlossen. Das Quarzbecherglas mit der Probe wurde vor Zugabe des H_2O_2 gewogen und nach der 12-stündigen Behandlung zurückgewogen, um die Verdunstungsverluste zu berechnen. Danach wurde die Sulfatkonzentration der Lösung erneut am Ionenchromatographen bestimmt. Aus der Differenz der Sulfat-S-Konzentrationen der Proben nach und vor der Behandlung mit UV-Licht und H_2O_2 ergibt sich der Anteil an gelöstem organischem Schwefel.

3.4. BESTIMMUNG VON GELÖSTEM ORGANISCHEM KOHLENSTOFF

Die Extraktion von gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) in Böden erfolgte über eine Extraktion mit einer Sulfatlösung (ZSOLNAY & GÖRLITZ 1994). Hierzu wurden 100 g feldfrischer Boden mit 200 ml 5 mM $CaSO_4$ -Lsg. versetzt, mit dem Glasstab aufgerührt und danach bei 3500 Umdrehungen pro Minute über 15 min zentrifugiert. Anschließend wurde die Extraktionslösung durch ein Polycarbonatfilter (Porendurchmesser 0,45 μm , FA. NUCLEPORE) membranfiltriert. Die Perkolate der Säulenversuche wurden ebenfalls vor der Messung der DOC-Konzentration durch einen 0,45 μm Polycarbonatfilter (FA. NUCLEPORE) membranfiltriert.

Die Messung der DOC-Konzentration in den Bodenextrakten und den Perkolaten erfolgte mit einem TOC-Analysator (TOC-5050) der FA. SHIMADZU über folgende methodischen Schritte: Zunächst wird die Probe mit 2 n HCl auf einen pH-Wert zwischen 2 und 3 angesäuert und mit O_2 gespült, um anorganische Kohlenstoffspezies auszutreiben. Anschließend wird die Probe über einen Pt-Katalysator versprüht und bei einer Ofentemperatur von ca. 600°C im Sauerstoffstrom vollständig zu CO_2 verbrannt. Die Messung der CO_2 -Konzentration erfolgt über einen NDIR-Detektor (nicht dispersiver Infrarotdetektor). Zur Eichung des Gerätes wurde Natriumhydrogenphthalat verwendet. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,1 ppm.

Über den an Aliquoten der Bodenproben bestimmten gravimetrischen Wassergehalten, werden die in der Extraktionslösung ermittelten DOC-Konzentrationen in $\mu\text{gDOC/g}$ Boden umgerechnet. Bei einer Nachweisgrenze von $0,1 \text{ mg/l}$ entspricht dies, ohne Berücksichtigung des gravimetrischen Wassergehaltes, einer DOC-Konzentration von $0,2 \mu\text{g DOC/g}$ Feuchtboden.

3.5. BESTIMMUNG VON CHLORID

Die Bestimmung von Chlorid in Böden erfolgte über die Extraktion mit H_2O (PAGE *et al.* 1982). Hierzu wurden 90 g feldfrischer Boden mit $180 \text{ ml H}_2\text{O}$ versetzt, mit dem Glasstab aufgerührt und danach bei 3500 Umdrehungen pro Minute über 15 min zentrifugiert. Anschließend wurde die Extraktionslösung durch einen Cellulosenitrat-Filter (Porendurchmesser: $0,45 \mu\text{m}$; FA. SARTORIUS) membranfiltriert. Die Chloridkonzentration wurde mit einem Ionenchromatographen der FA. METROHM bestimmt und auf $\mu\text{g Cl/g}$ Boden umgerechnet. Der Meßfehler beträgt $0,5 \%$.

3.6. STABILE ISOTOPE

Die stabilen Isotope eines Elementes unterscheiden sich in ihren chemischen Eigenschaften nur unwesentlich, weisen aber, bedingt durch ihre verschiedenen Massen, unterschiedliche physikalische Eigenschaften auf, z. B. bei der molekularen Diffusion. Die Änderung der Isotopenverteilung bei Phasenübergängen oder physikalischen, chemischen und auch mikrobiellen Reaktionen wird als Isotopenfraktionierung bezeichnet. Hieraus ergeben sich in natürlichen Systemen verschiedene Verteilungsmuster der Isotopenspezies, die Isotopengleichgewichten entsprechen können (FAURE 1986).

Das Verhältnis zweier Isotope in einer Probe wird als δ -Wert angegeben. Der δ -Wert gibt das Isotopenverhältnis R einer Probe relativ zu dem Isotopenverhältnis R eines international anerkannten Standards in Promill an.

$$\delta R_{\text{Probe}} (\text{‰}) = \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} * 1000 \quad [3.7]$$

Daraus ergibt sich, daß positive δ -Werte einer Probe eine Anreicherung der schweren Isotope in dieser Probe gegenüber dem Standard bedeuten, wohingegen negative δ -Werte eine Verarmung an schweren Isotopen der Probe relativ zum Standard anzeigen.

Die Verteilung zweier stabiler Isotope (X und X*) in beispielsweise Phase A und B kann vereinfacht durch folgendes Gleichgewicht beschrieben werden:



Im Fall eines thermodynamischen Gleichgewichts der Reaktion [3.8] entspricht der Fraktionierungsfaktor α zwischen zwei Reaktionspartnern der Gleichgewichtskonstante K:

$$K = \alpha_{A/B} = \frac{[X^*/X]_A}{[X^*/X]_B} = \frac{R_A}{R_B} \quad [3.9]$$

Durch Umformung mit Gleichung [3.8] ergibt sich

$$\alpha_{A/B} = \frac{\delta_A + 1000}{\delta_B + 1000} \quad [3.10]$$

Daneben ist der Anreicherungsfaktor ε definiert:

$$\varepsilon = (\alpha_{A/B} - 1) \cdot 1000 \quad [3.11]$$

Für den überwiegenden Teil natürlicher Fraktionierungsfaktoren ist:

$$\alpha - 1 \approx \ln \alpha \quad [3.12]$$

Durch Umformung mit Gleichung [3.11] und [3.12] ergibt sich:

$$\varepsilon \approx 1000 \ln \alpha$$

Weiterhin folgt aus Gleichung [3.10] und Gleichung [3.12] in guter Näherung:

$$\varepsilon \approx \delta_A - \delta_B \quad [\text{‰}] \quad [3.13]$$

Folglich entspricht die Differenz der δ -Werte von zwei nebeneinander vorliegenden Phasen annähernd dem Anreicherungsfaktor in ‰. Für $\delta_A - \delta_B < 10 \text{ ‰}$ beträgt der Fehler dieser Näherung weniger als 0,05 ‰.

Bei kinetischen Prozessen, die vornehmlich in einer Richtung ablaufen, stellt sich die Isotopenfraktionierung etwas komplizierter dar. Im Verlauf derartiger Prozesse, z.B. bei

biochemischen Prozessen (FRITZ & FONTES 1980) oder bei Phasenänderungen im globalen Wasserkreislauf (FAURE 1986), verläuft die Reaktion des leichten Isotops in der Regel schneller, d. h. im Produkt reichert sich das leichte Isotop an, während sich im verbleibenden Reaktanten das schwere Isotop anreichert.

In natürlichen Systemen können Reaktionen in offenen und geschlossenen Systemen ablaufen. Die Begriffe "offenes" oder "geschlossenes" System beschreiben hierbei den Unterschied zwischen einem "unendlichen" und einem "limitierten" Reservoir des Reaktanten. In einem offenen System bleibt die isotopische Zusammensetzung des Reaktanten und des Produktes im Laufe der Zeit gleich; die Zusammensetzung des Produkts ist allein durch den Fraktionierungsfaktor bestimmt.

In einem geschlossenen System dagegen ändert sich die Isotopenzusammensetzung der Reaktionspartner abhängig von der Reaktionszeit. Der zeitliche Verlauf der Fraktionierung während einer Reaktion wird durch Rayleigh-Destillations-Gleichungen (u. a. NAKAI & JENSEN 1964, REES 1973, FRITZ & FONTES 1980) beschrieben:

$$\frac{R_{A(t)} + 1000}{R_0 + 1000} = \frac{R_{A(t)}}{R_0} = f^{(\alpha-1)} \quad [3.14]$$

$$\alpha = \frac{R_{B(t)}}{R_{A(t)}} \quad [3.15]$$

Dabei sind $R_{A(t)}$ das Isotopenverhältnis des angereicherten Reaktanten und $R_{B(t)}$ das Isotopenverhältnis des Produktes zur Zeit t , R_0 das ursprüngliche Isotopenverhältnis, f der Anteil des verbleibenden Reaktanten und α der Fraktionierungsfaktor. Die Fraktionierungsfaktoren sind neben der Vollständigkeit der Reaktion von Temperatur und Milieubedingungen abhängig (FRITZ & FONTES 1980).

3.6.1. Schwefelisotope

Das Element Schwefel besitzt vier natürlich vorkommende, stabile Isotope der Massenzahlen 32, 33, 34 und 36, wobei in natürlichen Systemen ^{32}S mit 95,02 %, ^{33}S mit 0,75 %, ^{34}S mit 4,21 %, und ^{36}S mit 0,02 % vertreten sind (FAURE 1986). Das Verhältnis der zwei Isotope $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ in einer Probe wird gegenüber dem international gültigen Schwefelstandard [CDT], der Troilit (FeS)-Phase des Cañyon Diablo Meteoriten angegeben.

3.6.1.1. Präparationsverfahren zur Isotopenmessung des Gesamtschwefels

Zur Ermittlung des Schwefelisotopenverhältnisses von Gesamtschwefel in Böden und Pflanzen wurde die ESCHKA-Methode (ASTM, AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS 1984) modifiziert angewendet. Diese wurde ursprünglich zur Analyse von Gesamtschwefel in Kohle entwickelt. Getrockneter, gemahlener Boden oder Pflanzenmaterial wurde im Verhältnis 1:3 im Porzellantiegel mit einer ESCHKA-Mischung (MERCK 3162) bestehend aus 2 Gewichtsanteilen MgO und einem Gewichtsanteil Na₂CO₃ vermischt. Anschließend wurde die Mischung im Tiegel mit der einfachen Einwaagemenge an Bodenprobe mit ESCHKA'S abgedeckt. Je nach Schwefelgehalt der Bodenproben wurden 10 - 20 g Material eingewogen. Die Porzellantiegel wurden anschließend im Muffelofen innerhalb von 30 min. auf 850 ± 25°C erhitzt, über 2 h konstant auf dieser Temperatur gehalten und danach langsam abgekühlt. Während dieses Verbrennungsvorganges werden sämtliche im Boden vorhandene Schwefelverbindungen zu Sulfat aufoxidiert. Die abgekühlte Boden-ESCHKA-Mischung wurde anschließend in ein Faltenfilter (SCHLEICHER & SCHUELL 595 1/2) gegeben und das darin enthaltene Sulfat mehrmals mit heißem, deionisiertem H₂O (500ml/50g Mischung) ausgewaschen. Die in einem Becherglas aufgefangene Lösung wurde auf einen pH-Wert zwischen 3,0 und 3,5 angesäuert, um Karbonat auszutreiben. Das in der Lösung vorliegende Sulfat wurde dann mit einer 0,5 M BaCl₂-Lsg. versetzt, als BaSO₄ ausgefällt und danach mit der 3-fachen Menge dest. H₂O aufgefüllt. Nach 24 h wurde der Überstand abdekantiert, der BaSO₄-Niederschlag membranfiltriert (SARTORIUS Zellulosenitratfilter, Porenweite 0,45 µm) und mehrmals mit dest. H₂O nachgespült. Nach dem Lufttrocknen des Filters wurde das BaSO₄ für die massenspektrometrische Messung des ³⁴S-Gehaltes weiterverarbeitet.

3.6.1.2. Präparationsverfahren zur Isotopenmessung des anorganischen Sulfats

Anorganisches Sulfat im Boden

Die Bestimmung des ³⁴S/³²S-Verhältnisses im anorganischen Sulfat erfolgte nach der Extraktion massenspektrometrisch am Sulfat der Probe. Die Extraktionen wurden wie unter Punkt 3.3 beschrieben durchgeführt. Um eine ausreichende Menge Sulfat in Lösung zu erhalten, wurden pro Bodenprobe je nach Sulfatgehalt zwischen 3 und 6 Extraktionen durchgeführt. Die einzelnen Extraktionslösungen wurden vereinigt.

Da die wässrigen Lösungen der huminstoffreichen Bodenproben bräunlich gefärbt waren, war eine Reinigung der Lösung vor der Ausfällung von BaSO₄ notwendig, da sonst Huminstoffe mitgefällt werden können. Diese stellen bei der Präparation von SO₂ aus BaSO₄ zur

massenspektrometrischen Bestimmung der Isotopenverhältnisse der Proben eine zusätzliche Schwefel- bzw. eine zusätzliche Sauerstoffquelle dar, welche die Messungen verfälscht. Die wässrigen Proben wurden daher zuvor mit einer Fließrate von ca. 5 ml/min durch eine mit einem Anionenaustauscher (ANGA 542, 16-50 Mesh, FA. BAKER) gefüllte PE-Säule gepumpt. Bei diesem Vorgang wurde das in Lösung befindliche Sulfat von dem Anionenaustauscher quantitativ sorbiert. Nach dem Durchlaufen der Proben wurden die Säulen mit ca. 200 ml dest. H₂O bei gleicher Fließrate gespült und anschließend das sorbierte Sulfat mit ca. 200 ml 1 M NaCl-Lösung eluiert. Das in wässriger Lösung vorliegende Sulfat wurde nun als BaSO₄ ausgefällt (vgl. 3.6.1.1.) und nach weiterer Präparation das ³⁴S/³²S-Verhältnis und ¹⁸O/¹⁶O-Verhältnis gemessen.

Sulfat in Niederschlagswässern und Perkolaten

Zur Bestimmung der Schwefelisotopenverteilung im Sulfat wurden die aus den Bodensäulen stammenden Perkolate, soweit durch gelöste Huminstoffe gefärbt, ebenfalls nach der oben genannten Ionenaustauschertechnik gereinigt und das gelöste Sulfat erst anschließend als BaSO₄ ausgefällt.

Die Anwendung des Ionenaustauschers ist nicht nur zur Reinigung von wässrigen Proben von Nutzen, sondern ermöglicht weiterhin eine quantitativ vollständige Anreicherung von Sulfat aus großen Probenmengen (> 2 l) und von Sulfat aus Proben mit geringen Sulfatkonzentrationen (< 5 mg/l). Durch den Einsatz des Ionenaustauschers konnte Sulfat aus geringmineralisierten Niederschlagsproben angereichert werden und in ausreichenden Mengen als BaSO₄ ausgefällt werden. Die Methode wurde überprüft. Bei direkt ausgefälltem Sulfat oder bei mittels Ionenaustauscher präpariertem Sulfat aus klaren Sickerwässern wurden keine signifikanten Unterschiede der δ³⁴S- und δ¹⁸O-Werte (vgl. 3.6.2) gefunden. Daher wurden alle gefärbten Perkolate, sowie große Wasserprobenmengen (> 1 l) oder geringmineralisierte Niederschläge (< 5 mg/l SO₄²⁻) mittels Ionenaustauscher aufkonzentriert, das Sulfat als BaSO₄ ausgefällt und für die Isotopenmessungen aufbereitet.

3.6.1.3. Bestimmung des Isotopenverhältnisses von organisch gebundenem Schwefel

Organischer Schwefel der Bodenfestphase

Die Bestimmung des ³⁴S/³²S-Verhältnisses von organischem Schwefel erfolgte aufgrund des Fehlens geeigneter Analyseverfahren rechnerisch aus den analytisch bestimmten

Konzentrationen und ^{34}S -Gehalten der Fraktionen Gesamtschwefel (S_t) und anorganisches Sulfat ($S_{\text{anorg.}}$) nach Gleichung [3.16].

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sorg.}} = \frac{c_{\text{St}} * \delta^{34}\text{S}_{\text{St}} - c_{\text{Sanorg.}} * \delta^{34}\text{S}_{\text{Sanorg.}}}{c_{\text{St}} - c_{\text{Sanorg.}}} \quad [3.16]$$

Gelöster organischer Schwefel (DOS)

Zur Bestimmung des $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes des gelösten organischen Schwefels wurden die Proben zunächst wie unter 3.3. beschrieben aufbereitet, wie unter 3.6.1.2. beschrieben als BaSO_4 ausgefällt und nach weiterer Aufbereitung das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis der Probe ermittelt. Das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis des gelösten organischen Schwefels ($\delta^{34}\text{S}_{\text{DOS}}$) ergibt sich dann rechnerisch aus den analytisch bestimmten Sulfatkonzentrationen vor (SO_4^{2-}) und nach ($\text{SO}_4^{2-}\text{-ges.}$) der Behandlung mit UV-Licht, sowie der δ -Werte des anorganischen Sulfats vor ($^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$) und des Gesamtsulfates ($^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}\text{-ges.}}$) nach der Behandlung mit UV-Licht nach Gleichung [3.17]:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{DOS}} = \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}\text{-ges.}} * \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}\text{-ges.}} - c_{\text{SO}_4^{2-}} * \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}}{c_{\text{SO}_4^{2-}\text{-ges.}} - c_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad [3.17]$$

Da in die rechnerisch ermittelten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte die Meßfehler der ionenchromatographischen und massenspektrometrischen Bestimmung, aber auch die Ungenauigkeit der Berechnung der Verdunstungsverluste (vgl. 3.3.) eingehen, ist diese Methode oftmals mit Fehlern bis zu 3 % behaftet. Eine Bestimmung des ^{18}O -Gehaltes im DOS ist nicht möglich, da die ursprüngliche Isotopensignatur des Sauerstoffs während der Oxidation mit H_2O_2 überprägt wird.

Schwefel im gelösten organischen Kohlenstoff (DOC)

In Zusammenarbeit mit S. GEYER (UFZ, SEKTION HYDROGEOLOGIE) wurden aus den DOC-reichen Perkolaten von zwei Versuchsflächen aus Bad Lauchstädt die hydrophoben Fraktionen Huminsäure und Fulvinsäure angereichert und getrennt.

Die Wasserprobe wurde zunächst durch einen Polycarbonatfilter der Porengröße $0,45 \mu\text{m}$ (FA. NUCLEPORE) membranfiltriert und danach mit 1 M HCl auf einen pH-Wert von 2 angesäuert. Die dadurch (im sauren Bereich) gefällte Huminsäure wurde abzentrifugiert und gefriergetrocknet. Die überstehende Lösung wurde über eine mit XAD-8 Harz (FA. ROHM & HAAS) gefüllte Glassäule geleitet, in der die Fulvinsäure adsorbiert und angereichert wurde.

Nach vollständiger Anreicherung wurde die Fulvinsäure mit 0,1 M NaOH eluiert und gefriergetrocknet. Eine genaue Beschreibung der Anreicherungs-schritte ist aus GEYER (1993) zu entnehmen. Die gefriergetrocknete Huminsäure und Fulvinsäure wurde mit dem Achat-Mörser gemahlen und der in den Proben enthaltene Schwefel über die ESCHKA-Methode wie unter 3.6.1.1. zu BaSO₄ weiterverarbeitet. Im Anschluß wurde das ³⁴S/³²S-Verhältnis der Probe massenspektrometrisch bestimmt.

3.6.1.4. Messung des ³⁴S/³²S-Verhältnisses

Die Schwefel-Isotopenmessung erfolgte an einem Gasmassenspektrometer der FA. FINNIGAN MAT des Typs delta S. Das hierzu benötigte Meßgas wurde nach einer Methode von YANAGISAWA & SAKAI (1983) gewonnen. Hierzu wurden 10-20 mg reines BaSO₄ mit V₂O₅ und SiO₂ im Verhältnis 1:10:10 gemischt und 1 h bei 400 °C erhitzt. Im Anschluß wurde das Gemisch in einem Ofen bei 670-960 °C zu SO₂ und SO₃ umgesetzt und über Kupferspäne quantitativ vollständig zu SO₂ reduziert. Das entstandene SO₂ wurde in einer Vakuumpräparationsanlage gereinigt, kryogen abgetrennt und direkt zur massenspektrometrischen Bestimmung des ³⁴S/³²S-Isotopenverhältnisses verwendet. Das bei der Präparation verwendete V₂O₅ dient als Sauerstoffquelle und bestimmt, unabhängig vom δ¹⁸O-Wert des BaSO₄, den δ¹⁸O-Wert im SO₂. Dies ist notwendig, da sich im Massenspektrometer die Massen von ³⁴S¹⁶O¹⁶O, ³²S¹⁸O¹⁶O, ³³S¹⁷O¹⁶O und ³²S¹⁷O¹⁷O überlagern. Für die Bestimmung des exakten ³⁴S/³²S-Verhältnisses muß das gemessene 66/64 Verhältnis korrigiert werden. Hierbei kann ³³S¹⁷O¹⁶O (relative Häufigkeit 1,3 * 10⁻⁴) und ³²S¹⁷O¹⁷O (relative Häufigkeit 3,1 * 10⁻⁶) vernachlässigt werden. Der Korrekturfaktor für ³⁴S¹⁶O¹⁶O (relative Häufigkeit 9,2 * 10⁻¹) und ³²S¹⁸O¹⁶O (relative Häufigkeit 9,2 * 10⁻²) läßt sich aus der Messung zweier Standards relativ zum Laborstandard ermitteln (RICKE 1964). Der relative Meßfehler beträgt ± 0,15 ‰ [CDT].

3.6.2. Sauerstoffisotope im Sulfat

Die relative Häufigkeit der drei stabilen Isotope des Sauerstoffs stellt sich in natürlichen Systemen wie folgt dar: ¹⁶O mit 99,63 %, ¹⁷O mit 0,0375 % und ¹⁸O mit 0,1995 % (FAURE 1986). Das Verhältnis von ¹⁸O/¹⁶O in einer Probe wird in Relation zum international gültigen V-SMOW Standard, dem Vienna Standard Mean Ocean Water, angegeben.

Die Bestimmung der Sauerstoffisotopenverteilung im extrahierten anorganischen Sulfat, im Sulfat der Perkolate der Laborversuche und im Sulfat der Niederschlagswässer erfolgte an dem

für die $\delta^{34}\text{S}$ -Messungen ausgefällten BaSO_4 (vgl. 3.6.1.2). Für eine Einzelmessung des ^{34}S -Gehaltes einer Probe wurden mindestens 10 mg, für eine kombinierte $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Messung am Sulfat mindestens 27 mg BaSO_4 benötigt. In Abhängigkeit von den Gehalten der verschiedenen Schwefelfractionen im Boden mußten für die Präparation von BaSO_4 daher Bodenmengen zwischen 10 g und 800 g eingewogen werden und Niederschlagsmengen von z.T. über 2 l aufbereitet werden, um eine $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Messung am Sulfat durchzuführen.

Eine Bestimmung des $\delta^{18}\text{O}$ -Gehaltes von Sauerstoff in organischen Schwefelformen ist mit heutigen Präparationsverfahren nicht möglich, da deren ^{18}O -Signatur bei der Aufbereitung über die ESCHKA-Methode durch die Oxidation reduzierter Schwefelspezies überprägt wird.

Für die Sauerstoffisotopenbestimmung wurden 17 mg BaSO_4 mit 6 mg Graphit vermischt und in einer Molybdänfolie bei 1000 °C thermisch zu CO_2 und CO zersetzt. Das entstehende CO wurde in einer Hochspannungskammer durch Entladung zwischen zwei Pt-Elektroden in CO_2 -Gas umgewandelt. Eine detaillierte Beschreibung ist u. a. aus SAKAI & YAMAMOTO (1966) und SAKAI & KROUSE (1971) zu entnehmen. Die Sauerstoffisotopenverhältnisse wurden im Massenspektrometer (delta S, FA. FINNIGAN MAT) gemessen. Der relative Fehler für das gemessene $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis beträgt $\pm 0,5 \text{ ‰}$ [V-SMOW].

3.6.3. Sauerstoff- und Wasserstoffisotope im Wasser

In natürlichen Wässern tritt unter 10^6 Wassermolekülen folgende Verteilung der stabilen Isotope Deuterium (^2H) und Sauerstoff-18 (^{18}O) auf (MOSER & RAUERT 1980):

	Häufigkeit unter $\sim 10^6$ Wassermolekülen
$^1\text{H}_2^{16}\text{O}$	$\sim 10^6$
davon $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$	2000
davon $^2\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$	320

Die Gehalte an ^2H und ^{18}O werden als relative Abweichung $\delta^2\text{H}$ bzw. $\delta^{18}\text{O}$ der Isotopenhäufigkeitsverhältnisse von dem Vienna-Standard-Mean-Ocean-Water (V-SMOW) angegeben. Für die $^2\text{H}/^1\text{H}$ -Bestimmung in einer Wasserprobe wird das Wasser quantitativ über Zink oder Uran reduziert und der entstehende Wasserstoff als Meßgas verwendet (MOSER & RAUERT 1980). Der Meßfehler beträgt $\pm 0,5 \text{ ‰}$. Für die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Bestimmung wird ein Isotopenaustausch zwischen Probenwasser und Flaschen- CO_2 bis zur Gleichgewichtseinstellung durchgeführt. Die nachfolgende Messung erfolgt am CO_2 (MOSER & RAUERT 1980). Der Meßfehler beträgt $\pm 0,1 \text{ ‰}$.

3.7. PRÄPARATION UND MESSUNG VON TRITIUM

Tritium (^3H), das radioaktive Wasserstoffisotop, ist ein niederenergetischer β -Strahler mit einer Halbwertszeit von 12,43 Jahren (UNTERWEGER *et al.* 1980). Gemessen wird die Tritium-Konzentration in TU (tritium units). 1 TU entspricht einer Isotopenkonzentration von $^3\text{H}/\text{H} = 10^{-18}$. Tritium (^3H) entsteht auf natürliche Weise in der höheren Atmosphäre durch Einwirkung der von kosmischer Strahlung erzeugten Neutronen auf ^{14}N . Durch die Interaktion zwischen Produktion und Zerfall ($^3\text{H} \Rightarrow ^3\text{He} + \beta$) besteht ein stationäres Gleichgewicht. Durch Kernwaffenversuche zwischen 1952 bis 1959 erhöhte sich der ^3H -Gehalt der Niederschläge in Mitteleuropa stark und erreichte nach einem kurzen Rückgang sein Maximum 1963 mit dem Tausendfachen der natürlichen ^3H -Konzentration (MOSER & RAUERT 1980).

Im Rahmen des STRAS-Projektes wurden von C. Moritz (MLU Halle-Wittenberg) am Standort Bad Lauchstädt im Zusammenhang mit der Problematik der Nitratverlagerung, Bohrungen vorgenommen. Die Bohrproben wurden im Rahmen dieser Arbeit auf ihre Tritium-Konzentration hin untersucht. Die Bohrungen erfolgten mit Hilfe einer motorbetriebenen Rammkernsonde bis zu einer Profiltiefe von 650 cm in Tiefenabschnitten von jeweils 50 cm. Die Bodenproben wurden sofort nach der Entnahme luftdicht verpackt und tiefgefroren.

Zur weiteren Aufbereitung im Labor wurden die Bodenproben luftdicht aufgetaut, danach in Glaskolben gefüllt und das Bodenwasser durch Erwärmung der Glaskolben mit einem Heizpilz vollständig (> 5 h) ausgeheizt. Bei dem Befüllen der Glaskolben muß darauf geachtet werden, daß diese nur etwa bis zur Hälfte ihres Volumens gefüllt werden, um eine möglichst gleichmäßige Erwärmung sicherzustellen. Nach abgeschlossener Destillation wurden die Bodenproben gewogen, weitere 12 h bei 105 °C im Ofen getrocknet und zurückgewogen, um die Vollständigkeit der Destillation zu überprüfen. In allen Fällen lag die Differenz zwischen Einwaage und Rückwaage unter 0,1 %.

Da die Wassergehalte der Bodenproben relativ gering waren, mußten, um ausreichende Mengen an Probe für die anschließende ^3H -Messung zu erhalten, die insgesamt 14 Wasserproben zu 7 Proben vereinigt werden.

Die Messung der Tritiumkonzentrationen erfolgte über partielle elektrolytische Anreicherung des Tritiums, der Synthese von Propan und anschließender Gasproportionalzählung von Propan. Dazu wurde die angereicherte Wasserprobe mit Mg reduziert (570°C), der entstehende Wasserstoff durch katalytische Hydrierung von Propadien ($\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$) zu Propan (C_3H_8) umgesetzt und dieses mit einem Gasproportionalzählrohr gemessen (WOLF & SINGER 1991). Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei 0,1 TU (2σ).

3.8. PRÄPARATION UND MESSUNG DER MAKROORGANISCHEN SUBSTANZ

In Zusammenarbeit mit R. HOEVE (GSF, Institut für Bodenökologie) und J. HASSINK (AB-DLO Institut für Agrobiologie und Bodenfruchtbarkeit, Haaren - Niederlande) wurde eine Größen- und Dichtefraktionierung der makroorganischen Substanz der Böden durchgeführt.

Zwischen 700 g und 1200 g getrockneter Boden wurde über ein 250 µm and ein 150 µm Sieb naßgesiebt. Die gröbere Fraktion > 250 µm wurde abdekantiert und das auf den beiden Sieben verbliebene organische Material, die sogenannte "makroorganische Substanz" wurde in Silika-Lösungen unterschiedlicher Dichten getrennt. Unterschieden wurde eine "leichte" (Dichte < 1,13 g/cm³), eine "mittlere" (Dichte 1,13 - 1,37 g/cm³) und eine "schwere" Fraktion (Dichte > 1,37 g/cm³). Eine genaue Beschreibung der Methode ist aus MEIJBOOM *et al.* (1995) und HASSINK (1995) zu entnehmen.

Nach abgeschlossener Fraktionierung wurden die Proben mit einer Achat-Kugelmühle gemahlen. Die Messung des Gesamtschwefelgehaltes erfolgte mit dem Elementanalysator SC-432 der FA. LECO wie unter Punkt 3.3. beschrieben. Die Präparation der makroorganischen Substanz zur Bestimmung des ³⁴S-Gehaltes wurde wie unter 3.6.1.1. beschrieben durchgeführt und das ³⁴S/³²S-Verhältniss wie unter 3.6.1.4. beschrieben, bestimmt.

4.1. ^2H - UND ^{18}O -GEHALTE DER NIEDERSCHLÄGE

Lokale, regionale und zeitliche Unterschiede der ^2H - und ^{18}O -Gehalte in den Niederschlägen sind bedingt durch temperaturabhängige Isotopenfraktionierungen bei allen Phasenübergängen im Wasserkreislauf (MOSEK & RAUERT 1980), d. h. :

- Sinkende Temperaturen führen unter sonst gleichen Bedingungen zu einer zunehmenden Isotopenfraktionierung.
- Durch Verdunstungsvorgänge reichern sich die schweren Isotope ^2H und ^{18}O im residualen Wasser an, während sich die leichten Isotope im Wasserdampf anreichern.
- Kondensation führt zu einer Anreicherung der schweren Isotope im Wasserdampf.
- Thermodynamische Vorgänge bei Phasenübergängen beeinflussen das Verhältnis $^2\text{H}/^{18}\text{O}$, d. h. vor allem bei Verdunstungsvorgängen wird ^{18}O mit wachsender Verdunstungsgeschwindigkeit verhältnismäßig stärker angereichert als ^2H .

Über diese Isotopenfraktionierungseffekte werden bei der Charakterisierung von Niederschlägen Kontinentaleffekte, Mengeneffekte, sowie Breiten- und Höheneffekte unterschieden (MOSEK & RAUERT 1980). Die Niederschläge in Mitteleuropa zeigen hinsichtlich ihrer ^2H - und ^{18}O -Gehalte ausgeprägte Maxima im Sommerhalbjahr und ausgeprägte Minima im Winterhalbjahr (Jahreszeiteneffekt). Der lineare Zusammenhang der ^2H - und ^{18}O -Gehalte der Niederschläge der nördlichen Hemisphäre wird durch die allgemeine Niederschlagsgerade, der Meteoric Water Line (MWL) beschrieben (CRAIG 1961), wobei regionale und jahreszeitlich bedingte Abweichungen auftreten können. Der Y-Achsendurchgang dieser Geraden [4.1] wird als Deuteriumexzess d_D bezeichnet und beträgt im Fall der Meteoric Water Line 10.

$$\delta^2\text{H} = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (\text{MWL}) \quad [4.1]$$

In der an den meteorologischen Stationen in Bad Lauchstädt und Scheyern über "wet-only"-Sammler aufgefangenen Freiland-Feuchtdeposition wurden die Gehalte an ^2H und ^{18}O im Niederschlagswasser analysiert. Dabei sollten sowohl zeitliche als auch regionale Unterschiede in den ^2H - und ^{18}O -Gehalten der Niederschläge erfaßt werden.

Bad Lauchstädt

Die im Versuchszeitraum am Standort Bad Lauchstädt gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der feuchten Deposition variierten zwischen -2,8 ‰ und -11,9 ‰, die $\delta^2\text{H}$ -Werte zwischen -17,0 ‰ und -85,2 ‰ (Anhang A).

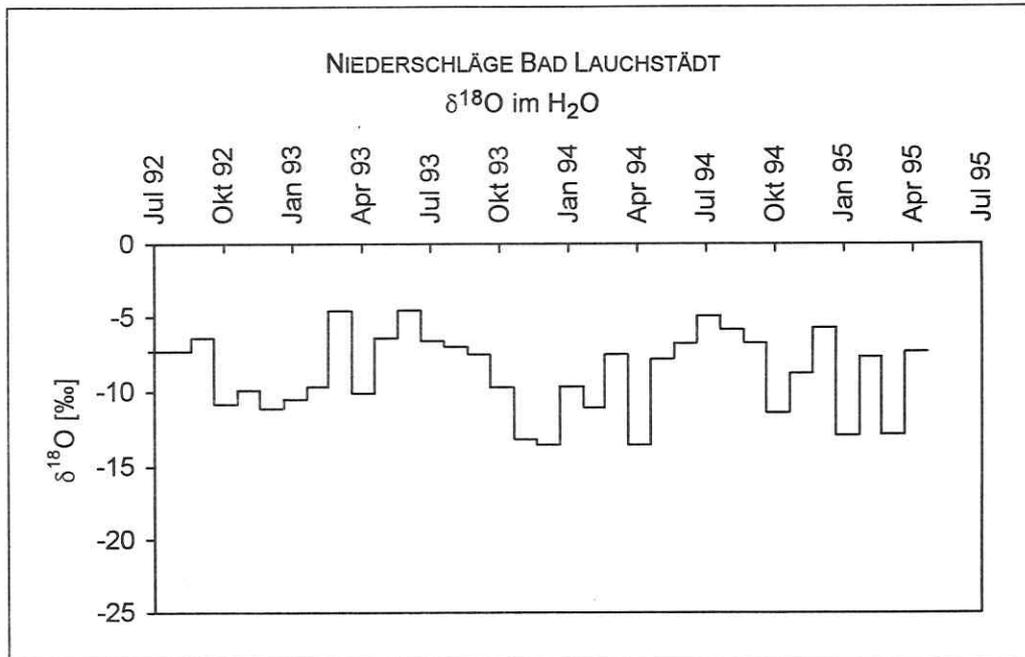


Abb. 4.1: Jahrgang der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Niederschläge am Standort Bad Lauchstädt zwischen 07/92 und 04/95 (Monatsmittelwerte; Daten mündl. Mitt. KOWSKI, UFZ).

Aufgrund der geringen Meßdichte der im Rahmen dieser Studie erhobenen δ -Werte wurden Daten von KOWSKI (mündl. Mitteilung, UFZ Sektion Hydrogeologie) in die Interpretation der Niederschläge einbezogen. Diese zeigten am Standort Bad Lauchstädt in den Jahren von 1992 bis 1995 einen schwach ausgeprägten Jahreszeiteffekt mit hohen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in den Sommerhalbjahren und geringen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Winterhalbjahr (Abb. 4.1). Dieser Kurvenverlauf ist durch die höhere Isotopenfraktionierung bei niedrigeren Temperaturen und den Luftfeuchtedefiziten in den Wintermonaten zu erklären. Im gewichteten Mittel lagen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bei $-8,6\text{‰}$ (1992), $-8,6\text{‰}$ (1993) und $-8,3\text{‰}$ (1994), die $\delta^2\text{H}$ -Werte bei $-62,2\text{‰}$ (1992), $-62,0\text{‰}$ (1993) und $-57,3\text{‰}$ (1994). Die Korrelation der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte (KOWSKI, mündl. Mitteilung) ergibt eine lokale Niederschlagsgerade [4.2], die in ihrer Steigung etwa der Meteoric Water Line (MWL) entspricht, jedoch einen deutlich vom Deuteriumexzess d_D der MWL abweichende Exzess von 6,4 aufzeigt.

$$\delta^2\text{H} = 7,9 * \delta^{18}\text{O} + 6,4 \quad r = 0,99 \quad n = 38 \quad (\text{lokale MWL Bad Lauchstädt}) \quad [4.2]$$

Diese lokale Abweichung von der MWL wird aufgrund der geringen Niederschlagshöhen am Standort auf eine teilweise Verdunstung der Niederschläge zurückgeführt.

Scheyern

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des in Scheyern an der Klimastation B1 aufgefangenen Niederschlags variierten im Untersuchungszeitraum zwischen $-25,3\text{‰}$ und $-4,0\text{‰}$. Die $\delta^2\text{H}$ -Werte liegen zwischen $-149,8\text{‰}$ und $-19,2\text{‰}$ (vgl. Anhang B). Die ermittelten ^2H - und ^{18}O -Gehalte des Niederschlags (Abb. 4.2) zeigen deutlich den für Mitteleuropa typischen Jahresgang eines sinusförmigen Verlaufs der Kurve mit Maxima in den Sommermonaten und Minima in den Wintermonaten (Jahreszeiteneffekt).

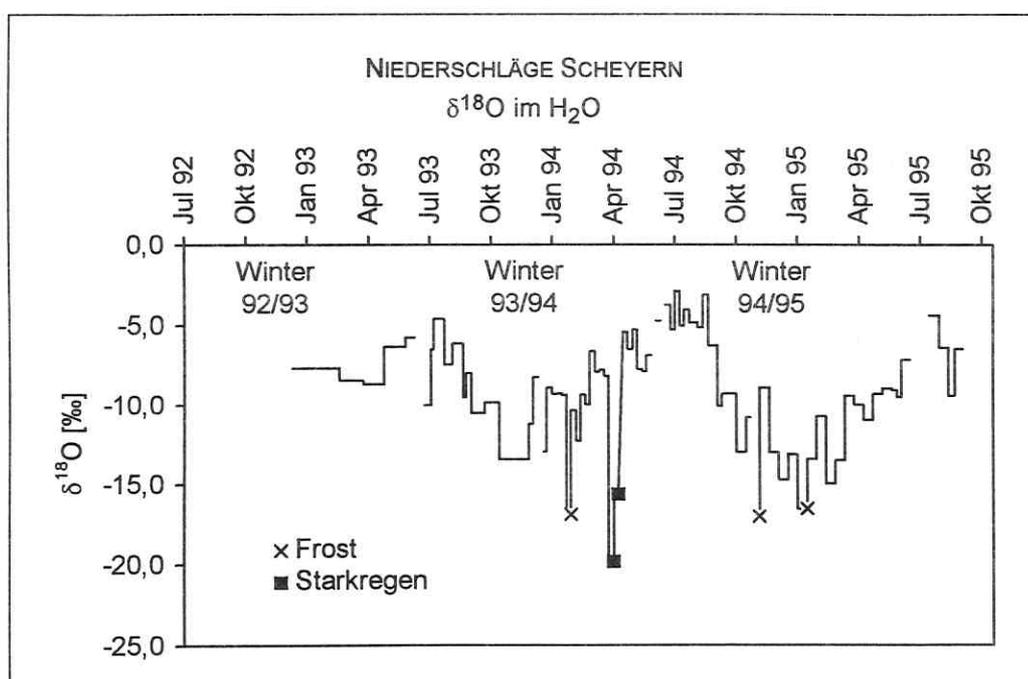


Abb. 4.2: Jahresgang der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Niederschläge an der Basisstation B1 in Scheyern zwischen Dezember 1992 und September 1995. Zu erkennen ist der typische, auf Isotopenfraktionierung bei Phasenübergängen zurückzuführende, sinusförmige Verlauf der Kurve mit Maxima in den Sommermonaten und Minima in den Wintermonaten. Niedrige δ -Werte lassen sich Frostperioden zuordnen. Die starke Abreicherung von ^{18}O und ^2H während eines Starkregenereignisses im April 1994 ist durch ein verstärktes "Ausregnen" der leichten Isotope mit zunehmender Niederschlagsmenge (Mengeneffekt) zu erklären.

Werte von $\delta^{18}\text{O} < -15\text{‰}$ und $\delta^2\text{H} < -110\text{‰}$ lassen sich Frostperioden (02.02.-09.02.94, 09.11.-30.11.94) zuordnen, die niedrigsten gemessenen δ -Werte sind durch die zunehmende Abreicherung von ^{18}O und ^2H (Mengeneffekt) während zweier Starkregenereignisse von über 100 mm (06.04.-13.04.94) zu erklären. Werte von $\delta^{18}\text{O} > -3\text{‰}$ und $\delta^2\text{H} > -20\text{‰}$ traten in den heißen Sommerwochen (Juli 1994) auf. Die über die Niederschlagsmenge gewichteten

Jahresmittelwerte von 1994 betragen $\delta^{18}\text{O} = -9,8 \text{ ‰}$, $\delta^2\text{H} = -71,1 \text{ ‰}$ und $d_D = 7,3$ ($n = 38$) und liegen im Bereich der Werte ($\delta^{18}\text{O} = -9,9 \text{ ‰}$ und $\delta^2\text{H} = -70,9 \text{ ‰}$) die von TRIMBORN (1996) im Jahr 1994 an der Station Neuherberg bei München ermittelt wurden. Die Korrelation der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte der in Scheyern gemessenen Niederschläge (Zeitraum 12/92 bis 09/95) ergibt eine lokale Niederschlagsgerade [4.3], die in ihrer Steigung etwa der MWL entspricht und einen leicht von dem Deuteriumexzess d_D der MWL abweichenden Exzess von 8,0 aufzeigt.

$$\delta^2\text{H} = 7,9 * \delta^{18}\text{O} + 8,0 \quad r = 0,99 \quad n = 92 \quad (\text{lokale MWL Scheyern}) \quad [4.3]$$

4.2. SCHWEFELDEPOSITION UND ^{34}S - UND ^{18}O -GEHALTE IM NIEDERSCHLAGSSULFAT

Die Untersuchung der Niederschläge an beiden Standorten sollte aufzeigen, ob in der Schwefel-Deposition und in den $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Sulfats ein jahreszeitlicher Trend zu beobachten ist. Ein zweiter wichtiger Punkt war, den jährlichen Gesamteintrag der S-Deposition und die mittleren Isotopengehalte des Sulfates zu erfassen, um diese Größen mit den Schwefelvorräten und den entsprechenden δ -Werten der Flächen in Beziehung zu setzen. In der monatlich bzw. wöchentlich an den meteorologischen Stationen in Bad Lauchstädt und Scheyern über "wet-only"-Sammler aufgefangenen Feuchtdeposition wurden die SO_4^{2-} -Konzentrationen sowie die Gehalte von ^{34}S und ^{18}O im gelösten Sulfat analysiert. An beiden Standorten wurde zusätzlich die Gesamt-S-Deposition über "bulk"-Sammler ermittelt.

Für den Schwefelkreislauf in landwirtschaftlich genutzten Böden sind atmosphärische Stoffeinträge mengenmäßig von hoher Bedeutung. Schwefelverbindungen treten in der Atmosphäre in verschiedenen Oxidationsstufen auf: als 2-wertiger Schwefel (S_{II}) in Form von Schwefelwasserstoff (H_2S), Dimethylsulfid ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$), Carbonylsulfid (COS) und Schwefelkohlenstoff (CS_2), als 4-wertiger Schwefel (S_{IV}) in Form von Schwefeldioxid (SO_2), sowie als 6-wertiger Schwefel (S_{VI}) in Form von Sulfat-Aerosolen (GEORGI 1989). Schwefelgase in der Atmosphäre entstammen aus biogenen Quellen oder vulkanischen Exhalationen. An meeresnahen Standorten können Sulfat-Aerosole durch Meeressulfate geprägt sein. Am häufigsten ist das SO_2 , welches aus der mengenmäßig bedeutendsten Quelle, der anthropogenen Produktion stammt. Bedingt durch den rückläufigen Einsatz von schwerem schwefelhaltigem Heizöl, Abgasentschwefelung und andere Emissionsminderungsmaßnahmen ist in den alten Bundesländern seit den 80er Jahren ein starker Rückgang der SO_2 -Emission von bis zu 40 % zu verzeichnen (UMWELTWELTBUNDESAMT 1993). In den neuen Bundesländern ist seit 1987 eine mäßige Abnahme der SO_2 -Emission von bis zu 10 %,

aufgrund des kontinuierlichen Rückgangs in der Braunkohle-Förderung und deren Nutzung zu registrieren (UMWELTBUNDESAMT 1993). Reaktive Spurengase wie u. a. SO_2 werden innerhalb von wenigen Stunden bis zu einigen Tagen aus der Atmosphäre ausgetragen. Die Umsetzung erfolgt nach verschiedenen Mechanismen, wobei in der Gasphase den OH-Radikalen und in der flüssigen Phase (in Wolken und Nebel) dem Wasserstoffperoxid eine wesentliche Bedeutung zukommt (GEORGII 1989). Die Reaktionsprodukte können in einigen Tagen großräumig verteilt (= Ferntransport) und in Verbindung mit Wolkentröpfchen und dem nachfolgenden Niederschlag ausgewaschen (rain-out) werden. Neben dieser feuchten Deposition werden zum Teil nicht unerhebliche Mengen gasförmiger und staubförmiger Schwefelverbindungen durch die trockene Deposition eingetragen. Entsprechend den unterschiedlichen Quellen für atmosphärische Schwefelverbindungen variieren die $\delta^{34}\text{S}$ -Gehalte der Deposition und können mitunter zur Differenzierung verschiedener S-Quellen herangezogen werden (KROUSE & CASE 1983, KROUSE & VAN EVERDINGEN 1984).

Bei der Oxidation von H_2S und SO_2 zu SO_4^{2-} in der Atmosphäre ändert sich die Schwefel-isotopenzusammensetzung des neugebildeten Sulfats nicht wesentlich (NEWAN *et al.* 1991). Da bei dieser Oxidation jedoch Sauerstoffmoleküle der Luft oder des atmosphärischen Wassers in das neugebildete Sulfat eingebaut werden, hängt die Sauerstoff-Isotopenzusammensetzung des neugebildeten Sulfats vom relativen Anteil des O_2 -Moleküls der Luft und desjenigen des Wassermoleküls ab (HOLT & KUMAR 1991). Die Korrelation zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des gelösten Sulfats und denjenigen des Niederschlagswassers ist durch die chemische und isotopische Gleichgewichtsreaktion zwischen $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ in der Atmosphäre und Hydrosphäre begründet. HOLT *et al.* (1981, 1982) wiesen in Laborexperimenten nach, daß bei der Oxidation von SO_2 über H_2O zu Sulfat bis zu drei der vier Sauerstoffatome im neugebildeten Sulfat durch den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wasserdampfes kontrolliert werden, sofern vor der Oxidation zu SO_4^{2-} ein vollständiger Isotopenaustausch zwischen H_2O und dem Zwischenprodukt HSO_3^- stattgefunden hat. Erfolgt die Oxidation von SO_2 über H_2O_2 werden nur zwei der vier Sauerstoffatome im neugebildeten Sulfat durch den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wasserdampfes kontrolliert (HOLT *et al.* 1981, 1982). Dementsprechend weisen die in der Atmosphäre über komplexe Reaktionsketten von O_3 , H_2O_2 und H_2O mit SO_2 und biogenen Schwefelgasen gebildeten Sulfate ^{18}O -Gehalte auf, die mit den ^{18}O -Gehalten der zugehörigen Niederschlagswässer korrelieren. HOLT *et al.* (1981, 1983) stellten ebenfalls fest, daß die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte dieser "sekundären" Sulfate (aus SO_2 gebildet) in den Niederschlägen generell über den experimentell ermittelten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von Sulfat liegen. Da der Isotopenaustausch zwischen H_2O und SO_4^{2-} extrem langsam verläuft (LLOYD 1967, CHIBA & SAKAI 1985), wird angenommen (HOLT & KUMAR 1991), daß das natürliche Niederschlagssulfat eine Mischung aus sekundären Sulfaten und "primären" Sulfaten darstellt. Primäre Sulfate entstehen in Verbrennungsanlagen bereits vor der Emission in die Atmosphäre.

Ihre $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen nach HOLT *et al.* (1982) bei 40 %. Je nach Anteil dieser primären Sulfate an der Sulfat-Deposition weichen lokale Regressionsgeraden von den unter Laborbedingungen ermittelten Regressionsgeraden nach HOLT *et al.* (1981) ab.

$$\delta^{18}\text{O} (\text{SO}_4^{2-}) = 0,79 * \delta^{18}\text{O} (\text{H}_2\text{O}) + 12 \quad (\text{HOLT } et al. 1981)$$

Bad Lauchstädt

Der pH-Wert der Niederschläge von Bad Lauchstädt betrug im Mittel $4,8 \pm 0,9$. Unter pH 5,6 lagen ≈ 76 % der Niederschläge und zeigen die durch SO_2 - und NO_x - Emissionen erzeugte pH-Wert Verschiebung von ca. 5,6 (natürlicher Durchschnittswert, im Gleichgewicht mit CO_2) zu pH-Werten < 5 an. Unter pH 4,6 lagen ≈ 44 % der Niederschläge. Die pH-Werte $> \text{pH } 5,6$ (≈ 24 %) zeigen, daß ein Teil der Protonen im Niederschlag durch z. B. NH_3 und/oder Bodenstäube neutralisiert wurde.

Während des Beobachtungszeitraums betrug die feuchte S-Deposition zwischen $7,2 \text{ kg S/ha} * \text{a}$ und $9,7 \text{ kg S/ha} * \text{a}$ und die trockene S-Deposition $5,5 \text{ kg S/ha} * \text{a}$ bzw. $6,5 \text{ kg S/ha} * \text{a}$ (Tab. 4.1). Die trockene S-Deposition machte damit 37 % bzw. 40 % der gesamten S-Deposition aus und ist daher als Schwefel-Eintragsgröße auf keinen Fall zu vernachlässigen. Darüber hinaus stellen die über den "bulk"-Sammler ermittelten Depositionsraten Mindestwerte dar, da durch die Methode bedingt die Interzeptionsdeposition auf Blattoberflächen und die direkte SO_2 -Adsorption an der Bodenoberfläche nicht erfasst werden können (HÖLTING 1984).

Tabelle 4.1: Gesamte, feuchte und trockene Freiland-Schwefeldeposition in $\text{kg S/ha} * \text{a}$ im Untersuchungszeitraum am Standort Bad Lauchstädt. Im Vergleich die S-Deposition von August 1993 bis August 1994 am Standort Brandis.

Schwefeldeposition	Gesamt [kgS/ha*a]	Feucht [kgS/ha*a]	Anteil feucht [%]	Trocken [kgS/ha*a]	Anteil trocken [%]
Bad Lauchstädt					
August 1992 - August 1993	n.b.	7,2	n.b.	n.b.	n.b.
August 1993 - August 1994	14,8	9,3	63	5,5	37
August 1994 - August 1995	16,2	9,7	60	6,5	40
Brandis \diamond					
August 1993 - August 1994	35,4	10,4	29	25,0	71

\diamond Quelle: NIEHUS, unveröffentliche Daten (UFZ Sektion Analytik)

Verglichen mit der Gesamtschwefel-Deposition, die am Standort Brandis (Tab. 4.1), östlich von Leipzig, im Zeitraum August 1993 bis August 1994 ermittelt wurde, ist die Gesamtschwefel-Deposition dieses Beobachtungszeitraumes am Standort Bad Lauchstädt deutlich geringer. Dieser Unterschied ist durch die höhere trockene Schwefel-Deposition am Standort Brandis verursacht, welche auf Staubdepositionen des Industriegebietes Halle/Leipzig/Bitterfeld zurückzuführen ist. Die zumindest im Untersuchungszeitraum merklich geringere stoffliche Belastung des Standortes Bad Lauchstädt durch das Industriegebiet Halle/Leipzig/Bitterfeld ist durch die vorherrschende WSW- bis SW-Windrichtung zu erklären.

Betrachtet man die ionaren Spezies, ist SO_4^{2-} mengenmässig das dominierende Anion in der Feuchtdeposition. Die Sulfatkonzentrationen variierten im Beobachtungszeitraum zwischen 1,7 und 36,0 mg/l (Anhang A). Der zeitliche Verlauf der Sulfatkonzentrationen ist in Abb. 4.3 dargestellt. Es wurde die Sulfatkonzentration mg/l gewählt, da in die Schwefel-Deposition bereits die jeweilige Niederschlagsmenge einbezogen ist. In den Sulfatkonzentrationen der Niederschläge spiegelt sich die Konzentration von SO_2 , unter den gasförmigen Schwefelverbindungen der Atmosphäre das häufigste Gas, jedoch am besten wider.

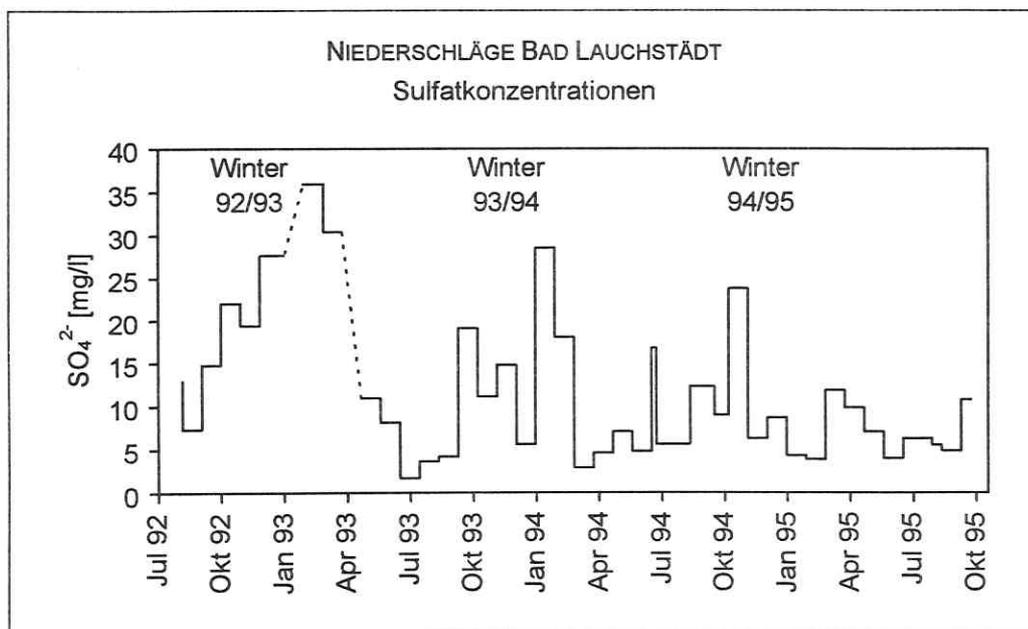


Abb. 4.3: Sulfatkonzentration der Freiland-Niederschläge von Bad Lauchstädt im Zeitraum 08/92 und 10/95. Verursacht durch höheren Hausbrand sind die Sulfatkonzentrationen während der Wintermonate gegenüber den Sommermonaten deutlich erhöht. Die hohen Konzentrationen in den Monaten 03/93 und 04/93 sind auf den Eintrag von Sekundärstäuben in der gesammelten Feuchtdeposition zurückzuführen ("wet-only", Monatsmittelwerte).

Die Sulfatkonzentrationen der Feuchtdeposition zeigen deutlich einen Jahresgang mit höheren Werten in den Monaten Oktober bis Januar. Dieser Jahresgang ist auf den höheren Hausbrand in den Wintermonaten zurückzuführen. Besonders während der extremen Frostperiode im Winter 92/93 (DÖRING *et al.* 1995) wurden erhöhte Sulfatkonzentrationen in den Niederschlägen gemessen. Auffällig sind die im Versuchszeitraum höchsten gemessenen Sulfatkonzentrationen von 36,0 mg/l (11.02.-10.03.93) und 30,5 mg/l (11.03.-06.04.93). In diesen Sammelzeiträumen waren die NO_3^- - und Ca^{2+} -Konzentrationen der Niederschläge ebenfalls deutlich erhöht. Da die Niederschlagsraten sehr gering waren und in diesem Zeitraum am Standort intensive Bodenbearbeitung stattfand, sind die hohen Konzentrationen von SO_4^{2-} , NO_3^- - und Ca^{2+} in der Feuchtdeposition vermutlich auf einen erhöhten Eintrag von Bodestaub der Äcker (Sekundärstäube) zurückzuführen.

Unterstützt wird diese Annahme durch die Meßergebnisse der $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes im Niederschlagsulfat (Abb. 4.4). Während der beiden oben genannten Zeitabschnitte wurden mit 6,9 ‰ und 5,6 ‰ die im Untersuchungszeitraum höchsten ^{34}S -Gehalte im gelösten Sulfat ermittelt. Verglichen mit den weiteren gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten im Niederschlagssulfat des Standortes und den von ROLLAND (1991) und MAYER (1995a, b) ermittelten $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von Niederschlägen im süddeutschen Raum sind diese deutlich erhöht. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte lagen im Beobachtungszeitraum zwischen 1,1 ‰ und 4,9 ‰ (unberücksichtigt sind die Einzelwerte 6,9 ‰ und 5,6 ‰ in den Monaten 03/93 und 04/93) und weisen in den Wintermonaten oftmals erhöhte Werte auf. Dies zeigt, daß der $\delta^{34}\text{S}$ -Wert der Schwefeldeposition durch Hausbrand beeinflusst wird. Weiterhin tragen abhängig von der vorherrschenden Windrichtung verschiedene Emittenten im Nah- und Fernbereich mit unterschiedlichen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten zur Schwefeldeposition bei. Aufgrund der Lage im Windschatten des Harzes ist der Einfluß von Meeressulfaten als gering einzustufen. Dementsprechend bestand zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des eingetragenen Sulfats und den Konzentrationen von Cl^- , Na^+ und Mg^{2+} , als Indikatoren für "Sea Spray", keine Korrelation. Der über die Niederschlagsmenge und den gesamten Untersuchungszeitraum gewichtete Mittelwert der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte beträgt 3,1 ‰ und wird im folgenden als Eintragungswert des Niederschlags gegenüber den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten der Böden herangezogen.

In dem über die Feuchtdeposition gesammelten Niederschlagssulfat wurde gleichfalls dessen $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Wert bestimmt. Im Beobachtungszeitraum wurden die niedrigsten ^{18}O -Gehalte im Sulfat mit 6,5 ‰ in den Niederschlägen im Jahreswechsels 1993/1994 und die höchsten ^{18}O -Gehalte im Sulfat mit 13,8 ‰ im Monat Mai 1994 gemessen. Im Gegensatz zu den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten können die Schwankungen der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlagssulfats jahreszeitlichen Trends zugeordnet werden. Wie die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlagswassers weisen auch die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten Sulfats in den Sommermonaten die höchsten Werte

auf (Abb. 4.4). In den Monaten von Oktober bis April wurden im Mittel $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Sulfat von $9,1 \pm 0,6 \text{ ‰}$ (1992/1993), $9,9 \pm 2,4 \text{ ‰}$ (1993/1994) und $10,0 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (1994/1995) gemessen. In den Monaten von April bis September traten geringfügig höhere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von $11,5 \pm 1,5 \text{ ‰}$ (1993) und $12,9 \pm 0,6 \text{ ‰}$ (1994) auf. Da die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlagswassers und des Niederschlagsulfats am Standort Bad Lauchstädt aus analytischen Gründen aus unterschiedlichen Sammlern bestimmt wurden, kann keine Regressionsgerade berechnet werden. Die hohen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlagsulfats während der Sommermonate belegen jedoch die Korrelation zu den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Niederschlagswasser.

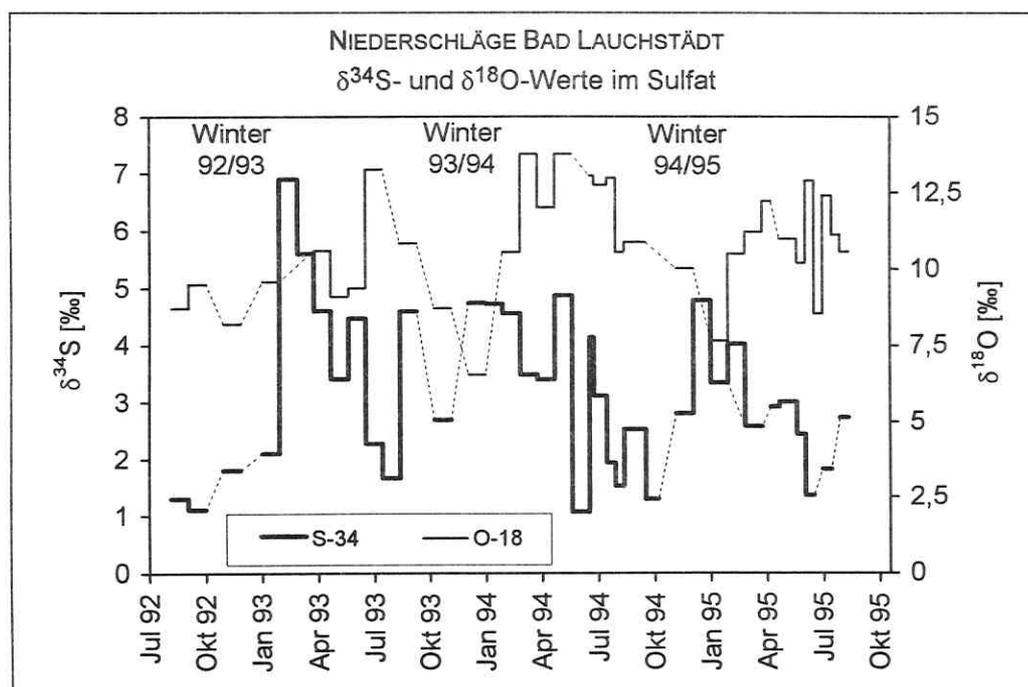


Abb. 4.4: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sulfat in der Feuchtdeposition von Bad Lauchstädt im Zeitraum vom 09/92 bis 10/95 (Monatsmittelwerte). Während die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte keine jahreszeitlichen Trends aufweisen, werden die höchsten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Sulfat während der Sommermonate gemessen. Dies ist auf den Einfluß von Sauerstoff des Niederschlagswassers bei der Oxidation von SO_2 zu Sulfat zurückzuführen.

Der über die Niederschlagsmenge gewichtete Mittelwert der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sulfat beträgt $11,3 \text{ ‰}$. Aufgrund der geringen Niederschlagshöhen reichten die absoluten Mengen an gesammeltem Sulfat jedoch nur in 78 % der gefallenen Niederschläge für eine Analyse der ^{18}O -Gehalte des Niederschlagsulfats aus. Daher wurde zum Vergleich der arithmetische

Mittelwert berechnet. Mit $10,6 \pm 2,0 \%$ entspricht dieser dem gewichteten Mittelwert, der daher als mittlerer Eintragswert des Niederschlags angenommen wird.

Scheyern

In Abb. 4.5 ist die Sulfatkonzentration der Niederschläge ("wet-only"-Sammler) am Standort Scheyern von Juli 1992 bis September 1995 dargestellt (Y-Achsenkalierung entsprechend Abb. 4.3, Bad Lauchstädt). Die Sulfatkonzentrationen der feuchten Deposition lagen zwischen 0,5 mg/l und 8,5 mg/l (Anhang B) und waren damit deutlich niedriger als am Standort Bad Lauchstädt. Da die Hydratisierung von SO_2 zu HSO_3^- innerhalb einiger Tage erfolgt (GEORGHII 1989), kann die Sulfatkonzentration als indirektes Maß für die SO_2 -Konzentration der Atmosphäre am Standort herangezogen werden. Diese ist erwartungsgemäß bedeutend geringer als am Standort Bad Lauchstädt und ist bedingt durch die nicht exponierte Lage des Standortes. Das Fehlen jahreszeitlicher Schwankungen der Sulfatkonzentrationen ist auf den geringen Hausbrand im Umfeld zurückzuführen.

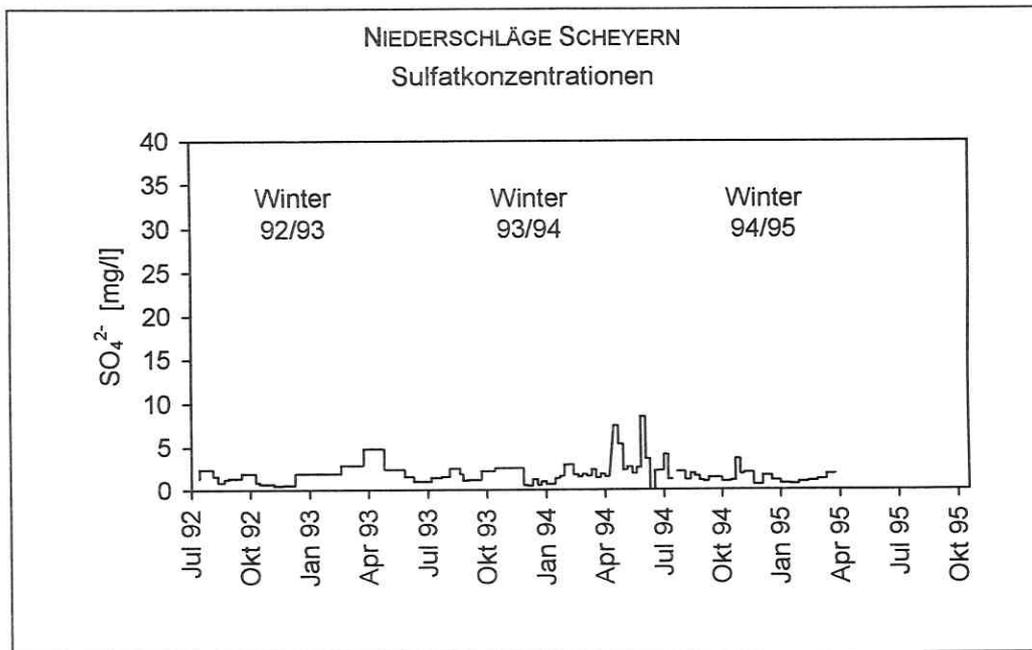


Abb. 4.5: Sulfatkonzentration der Freiland-Niederschläge an der Basisstation B1 in Scheyern (Zeitraum 07/92 - 04/95, 2-wöchentliche bzw. monatliche Sammelzeiträume). Die Sulfatkonzentrationen weisen keine jahreszeitlichen Schwankungen auf und sind bedeutend geringer als am Standort Bad Lauchstädt (Y-Achsenkalierung analog Abb. 4.3, Bad Lauchstädt).

Die feuchte Deposition betrug 4,3 kg S/ha im Zeitraum 10/92 bis 10/93. Von 10/93 bis 10/94 betrug die feuchte Deposition 5,0 kg S/ha und die trockene Deposition 4,1 kg S/ha ("bulk"-Sammler). Der Eintrag von Schwefel über die feuchte Deposition war während dieses Zeitraums damit geringfügig höher als die trockene S-Deposition. Ebenfalls von 10/93 bis 10/94 waren auf Elementebene die höchsten Gesamteinträge mit 15,6 kg/ha für Stickstoff zu verzeichnen, gefolgt von Ca^{2+} (12 kg/ha) und Schwefel. Der Säureeintrag in Form von Protonen war mit 0,0081 kg/ha gering. Diese Freiland-Werte stellen, wie in Bad Lauchstädt, Minimaleintragungswerte dar. Die in Scheyern ermittelten Stoffdepositionen wurden mit Monatswerten der Ioneneinträge 1993 des Bayerischen Landesamts für Umweltschutz verglichen, die sich auf ein bayerisches Meßnetz mit 23 "bulk"-Sammelern in nicht exponierter Lage beziehen. Auf das Jahr hochgerechnet ergeben sich als bayernweites Mittel für Gesamtstickstoff 16,3 kg/ha * a, für Ca^{2+} 8,6 kg/ha * a und für Gesamtschwefel 7,7 kg/ha * a. Daraus ist zu erkennen, daß insbesondere der Stickstoff- und Schwefeleintrag in Scheyern in einer für Bayern typischen Größenordnung für nicht exponierte Räume liegt (SEILER *et al.* 1995).

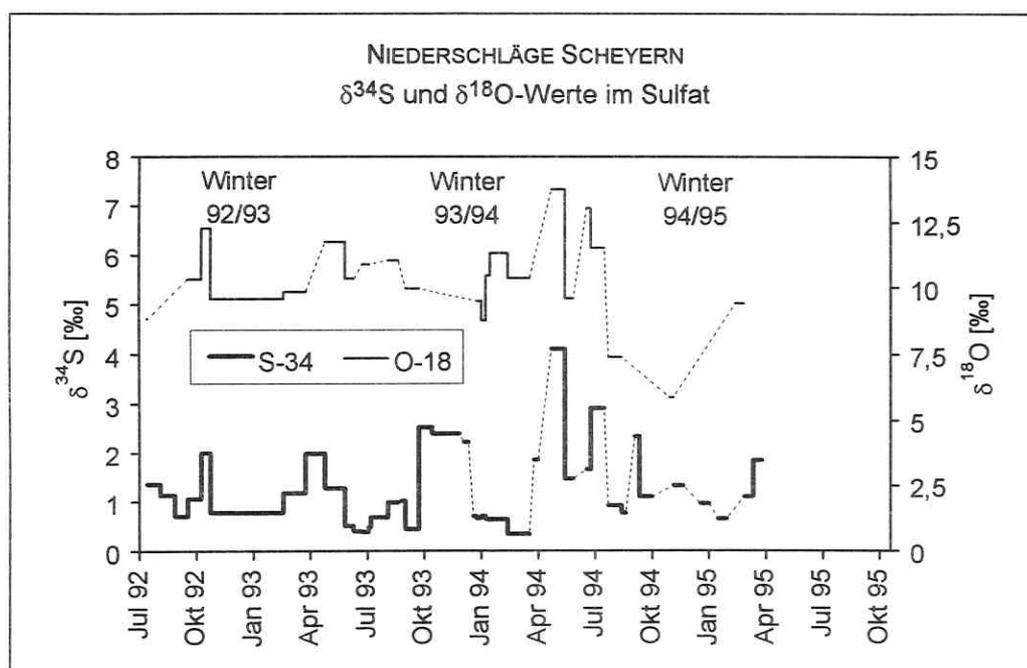


Abb. 4.6: $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlagsulfats in Scheyern im Zeitraum 07/92 bis 04/95. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zeigen jahreszeitlich unabhängige Schwankungen, während die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Sulfats, bedingt durch die Korrelation mit den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Niederschlags, in den Wintermonaten die geringsten Werte aufweisen.

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten Sulfats in der feuchten Deposition liegen zwischen 0,3 ‰ und 4,1 ‰ (Abb. 4.6) und weisen wie am Standort Bad Lauchstädt keine jahreszeitlichen Variationen auf. Im Zusammenhang mit den niedrigen Sulfatkonzentrationen wird der Ferntransport von SO_2 unterschiedlicher Herkunft als relevante Schwefel-Quelle für den Standort Scheyern angesehen. Entsprechend den schwankenden $\delta^{34}\text{S}$ -Werten sind vermutlich verschiedene Emittenten an der SO_2 -Emission beteiligt. Als Eintragswert des Niederschlags wird der über die Niederschlagsmenge gewichtete Mittelwert von $\delta^{34}\text{S} = 1,3 \text{ ‰}$ angenommen, der entsprechend regional unterschiedlicher Quellen deutlich unter dem für den Standort Bad Lauchstädt berechneten Mittelwert von 3,1 ‰ liegt.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten Sulfats liegen zwischen 7,4 ‰ und 13,8 ‰ und zeigen wiederum saisonale Trends. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Sulfats weisen, ebenfalls wie die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlagswassers, in den Sommermonaten die höchsten, und in den Wintermonaten die niedrigsten, ^{18}O -Gehalte auf (Anhang B). Gegenüber der von HOLT *et al.* (1981) ermittelten Regressionsgerade, weist die über die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im H_2O und die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Sulfat ermittelte Regressionsgerade [4.4] des Standortes Scheyern eine geringere Steigung auf, woraus gefolgert werden kann, daß primäre Sulfate am Standort Scheyern einen nicht unerheblichen Anteil im gelösten Sulfat des Niederschlags ausmachen.

$$\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-}) = 0,54 * \delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O}) + 14,6 \quad r = 0,89 \quad n = 14 \quad [4.4]$$

Möglich ist jedoch auch, daß die Bildung von SO_4^{2-} teilweise über die Oxidation von SO_2 über H_2O_2 erfolgt. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen MAYER *et al.* (1995a) am Standort Neuherberg bei München und KEPPLER (1996) am Standort Grimsel (Schweiz). Die von beiden Autoren ermittelten Regressionsgeraden der Niederschläge zeigen ebenfalls den Zusammenhang zwischen $\delta^{18}\text{O}$ im H_2O und $\delta^{18}\text{O}$ im Sulfat.

$$\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-}) = 0,66 * \delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O}) + 17,5 \quad r = 0,88 \quad n = 9 \quad (\text{MAYER } et al. 1995a)$$

$$\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-}) = 0,53 * \delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O}) + 16,1 \quad r = 0,95 \quad n = \text{k.A.} \quad (\text{KEPPLER 1996})$$

Aufgrund der geringen Sulfatkonzentrationen konnte nur in 52 % der gefallenen Niederschläge der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert im Sulfat bestimmt werden. Der über die Niederschlagsmenge gewichtete Mittelwert der gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte beträgt 10,6 ‰. Der arithmetrische Mittelwert entspricht diesem mit $10,7 \pm 1,5 \text{ ‰}$ sehr gut. Der gewichtete Mittelwert wird daher als mittlerer Eintragswert des Niederschlags angenommen.

4.3. Schwefelgehalte der untersuchten Flächen

Detaillierte Angaben über die Gehalte von Gesamtschwefel (S_t), organischem ($S_{org.}$) und anorganischem Schwefel ($S_{anorg.}$) aller in Bad Lauchstädt und Scheyern beprobten Flächen in zwei Tiefen und an verschiedenen Zeitpunkten sind in Tab. 4.2 zusammengefaßt. Die Gehalte von $S_{org.}$ und $S_{anorg.}$ werden im Folgenden ausführlich diskutiert. Auf eine gesonderte Diskussion der S_t -Gehalte wurde verzichtet, da sich diese aus den Gehalten von $S_{org.}$ und $S_{anorg.}$ zusammensetzen. Sie wurden der Vollständigkeit halber angegeben, da für die Bestimmung der $S_{org.}$ -Gehalte keine direkte analytische Methode existiert und diese aus der Differenz zwischen S_t - und $S_{anorg.}$ -Gehalten berechnet wurden.

4.3.1. Gehalte von organisch gebundenem Schwefel

Aufgrund der langfristig einheitlichen Bewirtschaftung zeigen die in **Bad Lauchstädt** beprobten Flächen im A_p -Horizont hohe Unterschiede hinsichtlich der organischen Schwefelgehalte (Tab. 4.2). Diese liegen zwischen $1689 \pm 248 \mu\text{g/g}$ (G+SM/Ba) und $220 \pm 14 \mu\text{g/g}$ (UN). Mit abnehmender Düngierzufuhr, d. h. mit abnehmenden Gehalten an organischer Substanz sinken die Schwefelgehalte. Durch die intensive Ausbringung von Gülle und Stallmist kam es in den ehemaligen Güllelastflächen zu einer Akkumulation von organischer Substanz (KÖRSCHENS *et al.* 1995), die sich in hohen $S_{org.}$ -Gehalten widerspiegelt. So zeigen die als Dauerbrachen belassenen ehemaligen Güllelastflächen (G+SM/B, G+SM/Ba) mit Werten zwischen 1204 ± 38 bis $1689 \pm 248 \mu\text{g/g}$ die höchsten organischen Schwefelgehalte. In diesen Flächen sind die Schwankungsbreiten der $S_{org.}$ -Gehalte mit meist über 15 %, im Vergleich zu den restlichen Flächen erhöht, deren Schwankungsbreiten nur vereinzelt über 5 % liegen. Diese höheren Inhomogenitäten sind auf das Ausbleiben der Bewirtschaftung, z. B. das fehlende Pflügen, und den vollständigen Verbleib des Pflanzenbewuchses auf den Flächen zurückzuführen, dessen Rückstände mit unterschiedlichen Verrottungsstadien zu einer höheren Heterogenität beitragen. Die $S_{org.}$ -Gehalte der bewirtschafteten Güllelastfläche G+SM ($1072 \pm 54 \mu\text{g/g}$ bis $1101 \pm 57 \mu\text{g/g}$) sind etwas niedriger als die der güllebelasteten Dauerbrachen. Zum einen infolge von Abbauprozessen, da die Belastung der Fläche mit Gülle und Stallmist länger zurückliegt, vor allem aber auch durch die Bewirtschaftung der Fläche. In allen beprobten Güllelastflächen beträgt der Anteil der organischen S-Verbindungen an den Gesamtschwefelgehalten mehr als 94 %. Die 100-jährig mit Stallmist und NPK gedüngte Parzelle SM+NPK ($505 \pm 45 \mu\text{g/g}$ und $545 \pm 11 \mu\text{g/g}$) des Statischen Dauerdüngungsversuches und die ungedüngte Dauerbrache UN/B ($503 \pm 42 \mu\text{g/g}$ und $528 \pm 84 \mu\text{g/g}$) weisen beträchtlich geringere $S_{org.}$ -Gehalte auf. In der Fläche SM+NPK wird die organische Substanz vor allem aus Rückständen der Stallmistdüngung aufgebaut.

Tabelle 4.2: Gehalte an Gesamtschwefel (S_t), organischem Schwefel ($S_{org.}$) und anorganischem Schwefel ($S_{anorg.}$), sowie die prozentualen Anteile von $S_{org.}$ und $S_{anorg.}$ an S_t in den Tiefenabschnitten 0 bis 30 cm und 30 bis 60 cm.

Fläche	Tiefe	Probe- nahme	S_t [$\mu\text{g/g}$]	* $S_{org.}$ [$\mu\text{g/g}$]	$S_{anorg.}$ [$\mu\text{g/g}$]	$S_{org.}$ [%]	$S_{anorg.}$ [%]
G+SM/B	0-25 cm	09/92	1437 \pm 248	1386 \pm 250	51 \pm 6	96 \pm 3	4 \pm 1
	0-25 cm	04/93	1252 \pm 38	1204 \pm 38	48 \pm 1	96 \pm 1	4 \pm 1
G+SM/Ba	0-30 cm	04/92	1293 \pm 151	1221 \pm 155	72 \pm 11	94 \pm 1	6 \pm 1
	30-60 cm	04/92	645 \pm 102	178 \pm 53	467 \pm 112	28 \pm 9	72 \pm 9
	0-25 cm	09/92	1764 \pm 272	1689 \pm 248	74 \pm 25	96 \pm 1	4 \pm 1
G+SM	0-30 cm	04/92	1155 \pm 48	1101 \pm 57	54 \pm 10	95 \pm 1	5 \pm 1
	30-60 cm	04/92	621 \pm 96	534 \pm 108	83 \pm 13	86 \pm 4	14 \pm 4
	0-25 cm	09/92	1142 \pm 41	1093 \pm 43	49 \pm 2	96 \pm 1	4 \pm 1
	0-25 cm	04/93	1115 \pm 54	1072 \pm 54	43 \pm 1	96 \pm 1	4 \pm 1
SM+ NPK	0-30 cm	04/92	602 \pm 13	545 \pm 11	57 \pm 14	91 \pm 2	9 \pm 2
	30-60 cm	04/92	256 \pm 25	184 \pm 31	72 \pm 6	70 \pm 6	30 \pm 6
	0-25 cm	09/92	559 \pm 40	505 \pm 45	53 \pm 8	90 \pm 2	10 \pm 2
UN/B	0-30 cm	04/92	582 \pm 83	528 \pm 84	54 \pm 14	91 \pm 3	9 \pm 3
	30-60 cm	04/92	456 \pm 31	404 \pm 36	52 \pm 6	88 \pm 2	12 \pm 2
	0-25 cm	09/92	544 \pm 37	503 \pm 42	42 \pm 6	92 \pm 2	8 \pm 2
G+SMg	0-30 cm	04/92	372 \pm 10	320 \pm 23	52 \pm 13	86 \pm 4	14 \pm 4
	30-60 cm	04/92	269 \pm 46	205 \pm 37	65 \pm 10	88 \pm 1	12 \pm 1
	0-25 cm	09/92	384 \pm 46	335 \pm 4	48 \pm 4	87 \pm 1	13 \pm 1
NPK	0-25 cm	09/92	355 \pm 18	313 \pm 16	43 \pm 3	88 \pm 1	12 \pm 1
	0-25 cm	04/93	357 \pm 8	318 \pm 6	39 \pm 2	89 \pm 1	11 \pm 1
UN	0-30 cm	04/92	277 \pm 12	220 \pm 14	57 \pm 5	79 \pm 2	21 \pm 2
	30-60 cm	04/92	188 \pm 16	123 \pm 7	65 \pm 18	66 \pm 7	34 \pm 7
	0-25 cm	09/92	280 \pm 5	227 \pm 6	53 \pm 1	81 \pm 1	19 \pm 1
	0-25 cm	04/93	286 \pm 2	250 \pm 2	36 \pm 1	87 \pm 1	13 \pm 1
FAM/S	0-25 cm	09/92	174 \pm 2	128 \pm 2	45 \pm 3	74 \pm 1	26 \pm 1
FAM/T	0-25 cm	09/92	202 \pm 3	156 \pm 3	45 \pm 3	77 \pm 1	23 \pm 1
FAM/Ta	0-25 cm	09/93	120 \pm 7	99 \pm 5	22 \pm 4	82 \pm 3	18 \pm 3
FAM/TM	0-30 cm	12/93	200 \pm 15	193 \pm 15	7 \pm 5	96 \pm 2	4 \pm 2
	30-60 cm	12/93	105 \pm 24	99 \pm 24	6 \pm 4	94 \pm 4	6 \pm 4

Mittelwerte \pm Standardabweichung (n = 3)

*berechnet

In der ungedüngten Dauerbrache UN/B resultieren die hohen $S_{\text{org.}}$ -Gehalte vermutlich überwiegend aus Rückständen des Pflanzenbewuchses. In beiden Flächen ist zwischen 88 % und 91 % des Gesamtschwefels organisch gebunden. Obwohl die Fläche G+SMg ebenfalls Bestandteil des langjährigen Güllelastversuches ist, liegen die $S_{\text{org.}}$ -Gehalte mit 320 ± 23 und $355 \pm 4 \mu\text{g/g}$ deutlich unter denen der Fläche G+SM. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß diese Randparzelle nur unwesentlich mit Gülle und Stallmist belastet wurde, vor allem da die $S_{\text{org.}}$ -Gehalte in der 100-jährig rein mineralisch gedüngten Parzelle NPK des Statischen Dauerdüngungsversuches nur geringfügig niedriger sind ($313 \pm 16 \mu\text{g/g}$ und $318 \pm 6 \mu\text{g/g}$). Quellen der organischen Substanz sind in dieser Fläche neben dem während der Genese der Schwarzerde akkumulierten Humus, Pflanzenwurzeln, Ernterückstände und die Körpersubstanz der Bodenorganismen. In der 100-jährig ungedüngten Parzelle UN des Statischen Dauerdüngungsversuches ist die Substanzmenge an Rückständen von Pflanzen und Bodenorganismen aufgrund des geringeren Bestandes und der reduzierten Mikroorganismenbesiedelung gegenüber den restlichen Flächen merklich herabgesetzt. Die $S_{\text{org.}}$ -Gehalte betragen in dieser Fläche nur $220 \pm 14 \mu\text{g/g}$ bis $250 \pm 2 \mu\text{g/g}$. Der Anteil des organischen Schwefels an den Gesamtschwefelgehalten beträgt zwischen 79 % und 87 %. Wesentliche Quelle der organischen Substanz dieser Parzelle ist der durch die Pedogenese bedingte hohe Humusgehalt der Schwarzerden.

Die in **Scheyern** beprobten Braunerden und Kolluvien weisen im A_p -Horizont deutlich niedrigere $S_{\text{org.}}$ -Gehalte zwischen $156 \pm 3 \mu\text{g/g}$ und $99 \pm 5 \mu\text{g/g}$ auf (Tab. 4.2). Da die Flächen in Scheyern erst seit 1992 über das FAM-Projekt bewirtschaftet werden und die früheren Bewirtschaftungsformen nur unzureichend bekannt sind, können keine Aussagen über den Einfluß langfristig unterschiedlicher Düngung auf die $S_{\text{org.}}$ -Gehalte getroffen werden. Aussagen über die seit der Umstellung wirksamen Einflußfaktoren sind nur mit Einschränkungen möglich, da die untersuchten Flächen nur jeweils einmal beprobt wurden und mögliche Veränderungen daher nicht erfaßt wurden. Die $S_{\text{org.}}$ -Gehalte der Fläche FAM/S liegen bei $128 \pm 2 \mu\text{g/g}$, die der Fläche FAM/T sind mit $156 \pm 3 \mu\text{g/g}$ etwas höher. Der Anteil des organisch gebundenen Schwefels an den Gesamtschwefelgehalten beträgt $74 \pm 1 \%$ bzw. $77 \pm 1 \%$. Die Fläche FAM/Ta ($99 \pm 5 \mu\text{g/g}$) weist im Mittel niedrigere $S_{\text{org.}}$ -Gehalte als die FAM/T auf, obwohl beide Flächen Teilstücke von Acker 18 sind, d. h. hinsichtlich der Bodenart und seit 1992 hinsichtlich der Bewirtschaftung Parallelen sind. Die Bodenproben wurden an zwei unterschiedlichen Zeitpunkten entnommen, zwischen denen jedoch kein organischer Dünger ausgebracht wurde. Da sich die C_t -Gehalte der Fläche FAM/Ta im Untersuchungszeitraum nicht signifikant änderten (HOEVE mündl. Mitteil.), muß der Unterschied in den organischen Schwefelgehalten auf eine unterschiedliche Bewirtschaftung vor der Übernahme der Flächen durch das FAM-Projekt zurückgeführt werden. Die höchsten $S_{\text{org.}}$ -Gehalte wurden mit $193 \pm 15 \mu\text{g/g}$ in der Fläche FAM/TM ermittelt. Diese sind damit nur

geringfügig niedriger als die der Fläche UN in Bad Lauchstädt. Dies ist auffällig, da die Flächen in Scheyern pedogenetisch bedingt niedrigere Gehalte an organischer Substanz enthalten und, den Beobachtungen in Bad Lauchstädt entsprechend, der organische Schwefelgehalt dem Gradienten der organischen Substanz folgt. Eine mögliche Erklärung für die hohen S_{org} -Gehalte der Fläche FAM/TM könnte der Einfluß einer knapp 6 Monate vor der Probenahme erfolgten Düngung von $31 \text{ m}^3/\text{ha}$ Rindergülle sein, da die C_{t} - und DOC-Gehalte dieser Fläche ebenfalls vergleichsweise hoch sind (vgl. Tab. 2.6). Entsprechend den hohen organischen Schwefelgehalten beträgt ihr Anteil an den S_{t} -Gehalten $96 \pm 4\%$.

Die lineare Regression zwischen den C_{org} und S_{org} -Gehalten aller in Bad Lauchstädt und Scheyern am Probennahmezeitpunkt 09/92 beprobten Flächen belegt die enge Beziehung ($r^2 = 0,96$, $n = 24$) zwischen der organischen Substanz und den S_{org} -Gehalten [4.5]. Aufgrund der langfristig einheitlichen Bewirtschaftung ergab sich in den Flächen des Statischen Dauerdüngungsversuches eine bessere Korrelation der Beziehung ($r^2 = 0,99$, $n = 9$).

$$S_{\text{org}} = 0,0435 * C_{\text{org}} - 0,0441 \quad r = 0,98 \quad n = 24 \quad [4.5]$$

Die S_{org} -Gehalte der Flächen wurden über die in Tab. 2.5 tabellierten Lagerungsdichten in S_{org} -Vorräte in $\text{kg S}/\text{ha}$ umgerechnet (vgl. Anhang C). Die Lagerungsdichten der Flächen G+SM/Ba und UN/B mußten abschätzt werden. Entsprechend der vergleichbaren Bewirtschaftung mit der Fläche G+SM/B wurde deren Dichte von $\rho_b = 1,13 \text{ g}/\text{cm}^3$ der Berechnung der S_{org} -Vorräte dieser beiden Flächen zugrundegelegt. Aufgrund der engen Korrelation der Lagerungsdichten mit den Gehalten an organischen Substanz und organisch gebundenen Schwefel entspricht die Verteilung der S_{org} -Vorräte (Abb. 4.7) dem Gradienten der S_{org} -Konzentrationen. Soweit an mehr als einem Zeitpunkt Bodenproben entnommen wurden, wurden aus den Einzeldaten Mittelwerte gebildet, da die räumlichen Schwankungsbreiten der organischen Schwefelgehalte und -vorräte in allen Flächen höher sind als die zeitlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Probenahmezeitpunkten.

Die S_{org} -Gehalte der Flächen wurden über die in Tab. 2.5 tabellierten Lagerungsdichten in S_{org} -Vorräte in $\text{kg S}/\text{ha}$ umgerechnet (vgl. Anhang C). Die Lagerungsdichten der Flächen G+SM/Ba und UN/B mußten abschätzt werden. Entsprechend der vergleichbaren Bewirtschaftung mit der Fläche G+SM/B wurde deren Dichte von $\rho_b = 1,13 \text{ g}/\text{cm}^3$ der Berechnung der S_{org} -Vorräte dieser beiden Flächen zugrundegelegt. Aufgrund der engen Korrelation der Lagerungsdichten mit den Gehalten an organischen Substanz und organisch gebundenen Schwefel entspricht die Verteilung der S_{org} -Vorräte (Abb. 4.7) dem Gradienten der S_{org} -Konzentrationen. Soweit an mehr als einem Zeitpunkt Bodenproben entnommen

wurden, wurden aus den Einzeldaten Mittelwerte gebildet, da die räumlichen Schwankungsbreiten der organischen Schwefelgehalte und -vorräte in allen Flächen höher sind als die zeitlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Probenahmezeitpunkten.

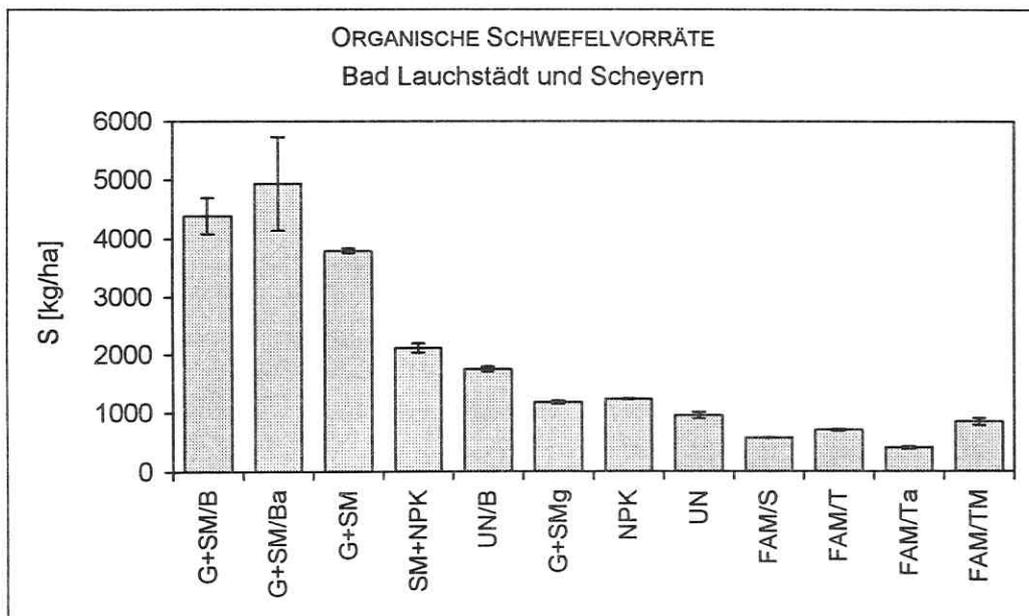


Abb. 4.7: Die S_{org} -Vorräte (0 - 25 cm) folgen dem Gradienten der Gehalte an organischer Substanz (Mittelwerte \pm Standardabweichung aller beprobten Zeitpunkte). Langfristig einheitliche Düngung mit Gülle und Stallmist führten in den Flächen G+SM/B, G+SM/B und G+SM zu einer Akkumulation von organischer Substanz und entsprechend hohen organischen S_{org} -Vorräten. Die Fläche SM+NPK und die Randparzelle G+SMg weisen aufgrund der geringeren organischen Düngertzufuhr geringere S_{org} -Vorräte auf. In der ungedüngten Brache (UN/B) sind die S_{org} -Vorräte auf das erhöhte Anfallen von Pflanzenrückständen zurückzuführen. Aufgrund der geringen oder fehlenden organischen Düngung sind die S_{org} -Vorräte in den Flächen NPK, UN, FAM/S, FAM/T, FAM/Ta, FAM/TM deutlich niedriger.

In Parzellen der "Neuen Gülledeponie" wurde von PFEFFERKORN (1990) innerhalb von vier Untersuchungsjahren (1986-1990) ein Abbau der organischen Substanz erfaßt, der sich in abnehmenden C_t und N_t -Gehalten ausdrückt. Soweit überhaupt der Verlust an organischen Schwefelverbindungen aufgrund von drei Probenahmen in einem Zeitraum von einem Jahr als repräsentativ angesehen werden kann, konnte diese Beobachtung nicht auf die organischen Schwefelgehalte der Flächen G+SM und G+SMg übertragen werden. Die Fläche G+SM/B zeigte an beiden Probenahmezeitpunkten sehr hohe räumliche Variabilitäten und gleichfalls keine signifikanten Unterschiede zwischen den S_{org} -Gehalten. Die vorliegenden Daten lassen daher keine Aussagen über die zeitlichen Veränderungen der organischen Schwefelgehalte zu. Die Flächen des Statischen Dauerdüngungsversuches SM+NPK, NPK und UN weisen an den

verschiedenen Probenahmezeitpunkten im Rahmen der Meßgenauigkeit konstante S_{org} -Gehalte auf. Dies ist vermutlich auf das dynamisches Gleichgewicht zwischen Aufbau- und Abbauprozessen der organischen Substanz zurückzuführen. Bereits ab 1957 wurden konstante C_{t} - und N_{t} -Gehalte (KÖRSCHENS *et al.* 1994) registriert. Aufgrund der Korrelation zwischen den C_{org} - und S_{org} -Gehalten kann bei diesem bereits sehr langen Zeitraum des bestehenden Gleichgewichts auch auf annähernd konstante organische Schwefelgehalte geschlossen werden.

4.3.2. Gehalte von anorganisch gebundenem Schwefel

Bei der Extraktion von anorganischem Sulfat mittels KH_2PO_4 -Lsg. (vgl. 3.3) wird neben gelöstem Sulfat adsorbiertes sowie ausgefälltes Sulfat mobilisiert. Die reduzierten anorganischen Schwefelverbindungen, die bereits bei der Probenahme oxidiert werden, werden ebenfalls mobilisiert. Die Extraktion von Sulfat mittels KH_2PO_4 -Lsg. erfaßt daher nahezu den gesamten anorganischen S-Pool im Boden (PRIETZEL 1992a). Über die Extraktion von Sulfat mittels H_2O soll dagegen nur gelöstes bzw. ausgefälltes Sulfat erfaßt werden. Da das Ausgangsmaterial der hier diskutierten Flächen Löß ist, werden als wesentliche Quellen für anorganisches Sulfat die atmosphärische Deposition, mineralische Dünger und die Mineralisation der organischen Substanz angenommen.

In allen in **Bad Lauchstädt** und **Scheyern** beprobten Flächen waren keine signifikanten Unterschiede zwischen den Gehalten an KH_2PO_4 -extrahierbarem und H_2O -extrahierbarem Sulfat festzustellen. Demnach lagen keine nennenswerte Gehalte an adsorbiertem Sulfat vor. Dies ist in der erster Linie auf die meist > 6 liegenden pH-Werte der Flächen zurückzuführen. Lediglich in der mäßig versauerten Fläche NPK hätte adsorbiertes Sulfat erwartet werden können. Jedoch beeinträchtigen ohnehin, zumindestens in den Bad Lauchstädter Flächen, die hohen Gehalte an organischer Substanz die Adsorption von Sulfat. Möglich ist jedoch auch, daß in der Fraktion des H_2O -extrahierbaren Sulfats schwach sorbiertes Sulfat miterfaßt wurde, da H_2O aufgrund seiner geringen Ionenstärke die Desorption von SO_4^{2-} in neutralen Böden begünstigt (SINGH 1984b). Das im folgenden als "anorganisches Sulfat" (S_{anorg}) bezeichnete Sulfat umfaßt daher frei in der Bodenlösung vorliegendes Sulfat, lösliche Sulfatsalze und eventuell auch schwach sorbiertes Sulfat.

Die Konzentrationen von anorganischem Sulfat sind stark von zum Teil wechselwirkenden Faktoren wie Temperatur, Bodenfeuchte, mikrobieller Aktivität, Sulfatentzug durch Pflanzen und unterschiedlicher Mobilität infolge von unterschiedlichem Bodengefüge abhängig (TABATABAI 1986) und zeigen beachtliche jahreszeitliche Schwankungen (TAN *et al.* 1994).

Die Gehalte an anorganischem Sulfat der beprobten Flächen (Tab. 4.2) müssen daher jeweils als "Momentaufnahmen" angesehen werden und wurden aus diesem Grund an den einzelnen Probenahmezeitpunkten miteinander verglichen.

In Abb. 4.8 sind die $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte der in Bad Lauchstädt und Scheyern beprobten Flächen an den verschiedenen Probenahmezeitpunkten dargestellt. Zwischen den $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalten und -Vorräten der in Bad Lauchstädt beprobten Flächen konnten an den Zeitpunkten 04/92 und 09/92 keine signifikanten Unterschiede erkannt werden, vermutlich da die räumlichen Schwankungsbreiten mit meist über 15 % sehr hoch waren. An dem Probenahmezeitpunkt 04/93 lagen die räumlichen Schwankungsbreiten der vier beprobten Flächen unter 5 %. Zumindest zu diesem Zeitpunkt spiegeln die $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte die unterschiedliche "Düngungsgeschichte" wider, da entsprechend dem Gradienten der Düngung sinkende Gehalte in der Reihenfolge $G+SM/B > G+SM > NPK > UN$ zu verzeichnen waren. Die anorganischen Schwefelvorräte betragen zwischen 252 ± 83 kg/ha ($G+SM/Ba$) und 30 ± 22 kg/ha (FAM/TM) und können im Detail aus Anhang C entnommen werden.

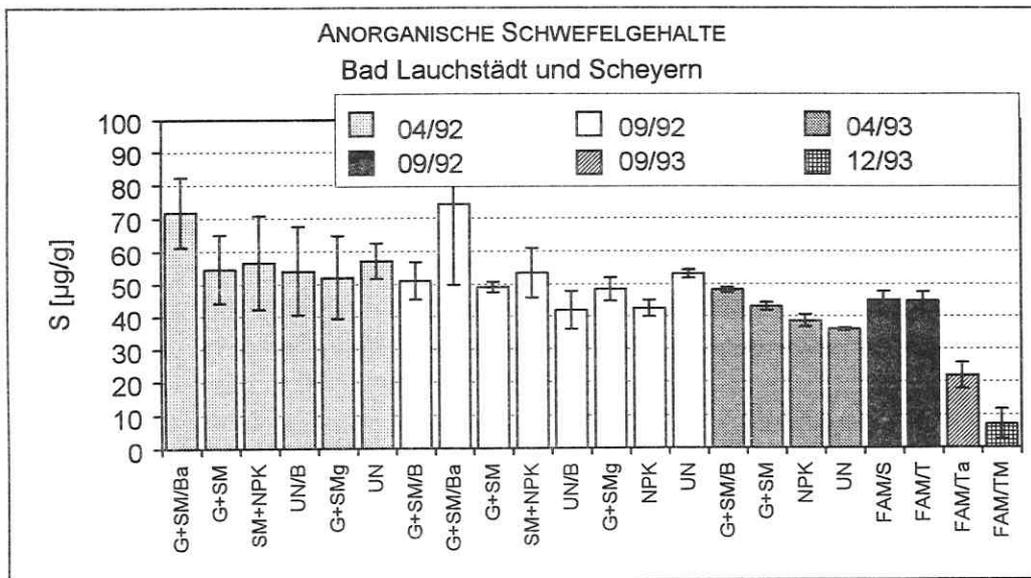


Abb. 4.8: Anorganische Schwefelgehalte an verschiedenen Zeitpunkten (Mittelwerte \pm Standardabweichung, $n = 3$). In Abhängigkeit von zeitlich wechselwirkenden Einflussfaktoren wie mikrobielle Aktivität, Pflanzenentzug und Versickerung müssen die $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte als "Momentaufnahmen" angesehen werden. Signifikante Unterschiede zwischen den $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalten infolge der unterschiedlichen Düngung sind nur zum Probenahmezeitpunkt 04/93 deutlich zu erkennen. Die Flächen FAM/S und FAM/T weisen relativ zu den S_1 -Gehalten hohe, die Fläche FAM/TM niedrige $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte auf.

Aufgrund der höheren mikrobiellen Aktivität wird angenommen, daß die Sulfatmineralisation in den organisch gedüngten Flächen höhere Netto-Raten aufweist und damit als relevante Sulfatquelle der Flächen einen entscheidenden Einfluß auf die $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte ausübt. Die atmosphärischen Depositionen als Sulfatquelle sind für alle Flächen der beiden Standorte jeweils gleich. Jedoch nimmt der Schwefel-Verlust durch die Schwefel-Aufnahme des Pflanzenbewuchses zumindestens am Standort Bad Lauchstädt entsprechend dem Düngungsgradienten von den organisch gedüngten Flächen zu den mineralisch und ungedüngten Flächen ab, da die Bestandesdichte und damit die Nährstoff-Entzüge in den organisch gedüngten Flächen höher sind (KÖRSCHENS *et al.* 1995). Die in Scheyern am Zeitpunkt 09/92 beprobten Flächen FAM/S und FAM/T zeigen ähnlich hohe Gehalte an $S_{\text{anorg.}}$ und trotz der im Vergleich zu Bad Lauchstädt merklich niedrigeren S_{T} -Gehalte vergleichsweise hohe $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte. Entsprechend der insgesamt schlechteren Schwefelausstattung der Fläche FAM/Ta (Probenahme 04/93) lagen die $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte unter denen der Flächen FAM/S und FAM/T. Die geringsten anorganischen Schwefelgehalte wurden nach einer Frostperiode im Dezember 1993 in der Fläche FAM/TM registriert.

Organischer Dünger wurde zwischen den einzelnen Probenahmen nicht ausgebracht. Auf der Fläche NPK in Bad Lauchstädt wurde zwischen den Probenahmezeitpunkten 09/92 und 04/93, 24 kg P- und 75 kg K-Dünger pro ha ausgestreut. Die Analysen der in Bad Lauchstädt verwendeten mineralischen Dünger wiesen einen Schwefelgehalt von ca. 0,2 % S im P-Dünger und ca. 1,5 % S im K-Dünger auf. Über die Applikationsmengen umgerechnet ergeben sich damit additiv 1,3 kg S/ha, was anteilmäßig nur 8 % der jährlichen Gesamtschwefel-Deposition ausmacht und gegenüber den anorganischen Schwefelvorräten der Fläche sehr gering ist (Anhang C). In der Fläche NPK konnten am Probenahmezeitpunkt 04/93 gegenüber dem Probenahmezeitpunkt 09/92 daher keine höheren $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte registriert werden, was vermutlich aber auch dadurch bedingt ist, daß die mineralische Düngung bereits über vier Monate zurücklag und das über die NPK-Dünger eingebrachte Sulfat durch Verlagerung und Pflanzenentzug bereits größtenteils entzogen wurde.

Der prozentuale Anteil von anorganischem Schwefel aller Flächen an den Gesamtschwefelgehalten lag in den Güllelastflächen (G+SM/B, G+SM/Ba, G+SM) zwischen 4 % und 6 %, stieg in der organisch gedüngten Fläche SM+NPK und der ungedüngten Brache UN/B auf Anteile zwischen 8 % und 10 %. Deutlich über 10 % lag der Anteil des anorganischen Schwefels in den Flächen G+SMg, NPK, UN und FAM/Ta und deutlich über 20 % in den Flächen FAM/S (26 %) und FAM/T (23 %). Vergleichsweise gering war der prozentuale Anteil des anorganischen Schwefels in den Fläche FAM/TM (4 ± 2 %).

Obwohl der anorganische Schwefelpool der Flächen vermutlich fast ausschließlich durch lösliches Sulfat repräsentiert wird, können über die Gehalte an anorganischem (extrahierbarem) Sulfat keine exakten Angaben über die tatsächliche Sulfatkonzentration im Sickerwasser gemacht werden. Zum einen, da bei der Extraktion von Sulfat Bodenaggregate zerstört werden, in denen unterschiedliche Sulfatkonzentrationen auftreten können. Zum anderen kann unter Geländebedingungen Sulfat z.B. als CaSO_4 ausgefällt sein, das während der Laborextraktion in gelöstes Sulfat überführt wird. Um jedoch eine nur eine Vorstellung über die Höhe der Sulfatkonzentration im Bodenwasser zu bekommen, wurden die extrahierten Mengen an Sulfat auf Wassergehalte bei Feldkapazität umgerechnet. Die Sulfatkonzentrationen lägen dann zwischen ca. 170 mg bis 430 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$.

4.3.3. Schwefelgehalte im A_h -Horizont

Der Vergleich der organischen und anorganischen Schwefelgehalte zwischen den Tiefenabschnitten 0-30 cm und 30-60 cm (A_h -Horizont) zeigt eine Abnahme der $S_{\text{org.}}$ -Gehalte und eine Zunahme der $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte im A_h -Horizont der Flächen (Abb. 4.9).

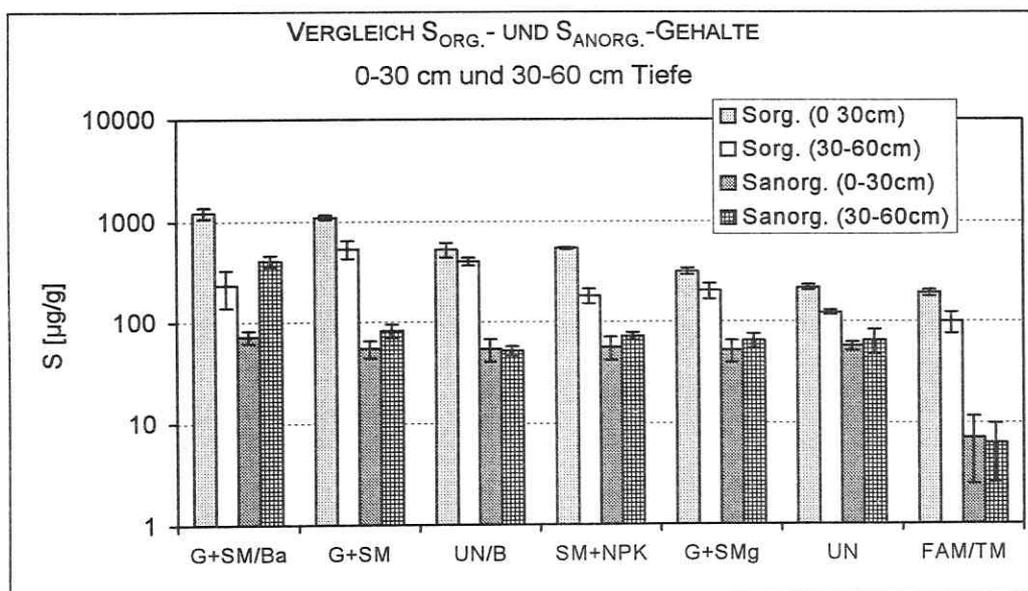


Abb. 4.9: Der Vergleich der anorganischen und organischen Schwefelgehalte der Flächen zwischen den Tiefenabschnitten 0-30 cm und 30-60 cm zeigt eine Abnahme der organischen Schwefelgehalte und eine Zunahme der anorganischen Schwefelgehalte im A_h -Horizont. (logarithmische Darstellung).

Die Abnahme der S_{org} -Gehalte relativ zum A_p -Horizont betrug zwischen 81 % (G+SM/Ba) und 24 % (UN/B). Sinkende S_{org} -Gehalte mit zunehmender Profiltiefe wurden bereits von mehreren Autoren beschrieben (u. a. SCHOENAU & GERMIDA 1992, DHAMALA & MITCHEL 1995) und lassen sich durch die enge Korrelation zum gleichfalls sinkenden Humusgehalt erklären. In vier untersuchten Flächen stiegen die S_{anorg} -Gehalte im A_p -Horizont zwischen 14 % (UN) bis 52 % (G+SM) an. In der Fläche G+SM/Ba wurde ein immenser Anstieg von 472 % gemessen. Da in dem Tiefenabschnitt 30-60 cm aufgrund der geringeren mikrobiellen Aktivität keine höheren Sulfatmineralisationsraten und keine zusätzlichen Sulfatquellen zu erwarten sind, wird die Akkumulation von Sulfat auf Evatranspiration und geringe Sickerwassergeschwindigkeiten zurückgeführt. In den Flächen UN/B und FAM/TM waren die Unterschiede zwischen den S_{anorg} -Gehalten der beiden Tiefenabschnitte nicht signifikant.

4.3.4. C/S-Verhältnis

In Literaturangaben wird das Verhältnis von Kohlenstoff zu Schwefel im Boden meist durch das C_t/S_t -Verhältnis beschrieben. In Abhängigkeit von Bodentyp und Schwefelquelle wurden C_t/S_t -Verhältnisse zwischen 34 und 125 gefunden (TABATABAI & BREMNER 1972, BAILY 1985, FRENEY 1986). Die C_t/S_t - und die $C_{\text{org.}}/S_{\text{org.}}$ -Verhältnisse der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flächen sind in Tab. 4.3 (Zeitpunkt 09/92) aufgelistet. Da einige der Flächen karbonathaltig sind (vgl. Tab. 2.6) und der prozentuale Anteil an anorganischem Schwefel in allen Flächen ungleich hoch ist, wurde ergänzend das $C_{\text{org.}}/S_{\text{org.}}$ -Verhältnis der Flächen angegeben, da dieses eine exaktere Beziehung der S_{org} -Gehalte zur organischen Substanz der Flächen wiedergibt.

Tabelle 4.3: C_t/S_t - und $C_{\text{org.}}/S_{\text{org.}}$ -Verhältnisse der Flächen (09/92)

	G+SM/B	G+SM	SM+NPK				
C_t/S_t	31	34	43				
$C_{\text{org.}}/S_{\text{org.}}$	27	35	47				
$N_t/S_{\text{org.}}$	3	3	4				
$C_{\text{org.}}/N_t \diamond *$	11	11	12				
	G+SMg	NPK	UN	FAM/S	FAM/T	FAM/Ta	FAM/TM
C_t/S_t	49	53	57	64	63	100	70
$C_{\text{org.}}/S_{\text{org.}}$	54	60	70	84	84	122	72
$N_t/S_{\text{org.}}$	5	5	6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
$C_{\text{org.}}/N_t \diamond *$	12	12	12	9	9	9	n.b.

Mittelwerte \pm Standardabweichung (n = 3)

\diamond RACKWITZ 1996, * WINTER, mündl. Mitteil.

Die C/N-Verhältnisse von Böden sind im allgemeinen sehr stabil, da der Umsatz von organischem Stickstoff eng mit dem des Kohlenstoffs verbunden ist (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1989). Demgemäß wurden in den untersuchten Flächen sehr einheitliche C/N-Verhältnisse von 9 (Scheyern) und 11 und 12 (Bad Lauchstädt) ermittelt (Tab. 4.3). Im Gegensatz zu den stabilen C/N-Verhältnissen variieren die C/S- bzw. $C_{org.}/S_{org.}$ -Verhältnisse der untersuchten Flächen und scheinen wesentlich stärker von der unterschiedlichen Düngung geprägt zu sein. Dem organischen Düngungsgradienten folgend weisen die Flächen in der Reihenfolge G+SM/B < G+SM < SM+NPK < G+SMg engere $C_{org.}/S_{org.}$ -Verhältnisse (< 50) auf, als die Flächen NPK, UN, FAM/S, FAM/T, FAM/Ta und FAM/TM (C_t/S_t - bzw. $C_{org.}/S_{org.}$ -Verhältnisse > 50), die schlechter mit organischer Substanz ausgestattet sind. Analog zu den prozentual geringeren Anteile an $S_{anorg.}$ in den organisch gedüngten Flächen, sind die Unterschiede zwischen den C_t/S_t - und $C_{org.}/S_{org.}$ -Verhältnisse in diesen Flächen kleiner. Entsprechend der stabilen $C_{org.}/N_t$ - und variierenden $C_{org.}/S_{org.}$ -Verhältnissen beträgt das $N_t/S_{org.}$ -Verhältnis zwischen 3 und 6 (Tab. 4.3) und zeigt damit eine Akkumulation von S gegenüber N in den besser mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen auf.

Pflanzenmaterial weist C/S-Verhältnissen von < 140 (FRENEY 1986) auf. Da jedoch besonders im Fall der Dauerbrachen hohe Mengen an Pflanzenrückständen anfallen, können die Differenzen der C/S-Verhältnisse der Flächen über einen Einfluß von Pflanzenmaterial nicht erklärt werden. Deutlich wird jedoch, daß hingegen die Rückstände aus Gülle- und Stallmistdüngung das $C_{org.}/S_{org.}$ -Verhältnis "verengen". Hieraus muß geschlossen werden, daß trotz der engen Korrelation zwischen den $S_{org.}$ - und $C_{org.}$ -Gehalten unterschiedliche Schwefelumsetzungsprozesse und -raten die C/S-Verhältnisse der Untersuchungsvarianten beeinflussen. Dies hat eine deutliche Akkumulation von Schwefel in den organisch gedüngten Flächen zur Folge.

Eine mögliche Erklärung für den scheinbar "unabhängigeren" Umsatz des Schwefels vom Kohlenstoff, im Gegensatz zum Stickstoff, könnte ein von MCGILL & COLE (1981) vorgestelltes Modell geben. Die Autoren verglichen die Zyklen von C, N, P und S in der organischen Substanz und prägten in diesem Zusammenhang die Begriffe "biologische Mineralisation" und "biochemische Mineralisation". Sie regten an, zwei Typen des Mineralisationsprozesses von organischem Schwefel zu anorganischem Sulfat zu betrachten. Die "biologische Mineralisation" wird durch heterotrophe Mikroorganismen gesteuert, die über den Abbau organischer C-Verbindungen ihre Energie gewinnen. Während dieser Oxidation von C-Verbindungen zu CO_2 wird Schwefel, der in der organischen Substanz direkt an Kohlenstoff gebunden ist (C-S), als Sulfat in die Bodenlösung abgegeben. Das über diesen Metabolismus gebildete Sulfat ist als Nebenprodukt des mikrobiellen Energiebedarfes anzusehen. Nach MCGILL & COLE (1981) ist dagegen die "biochemische Mineralisation" als die Mineralisation

von anorganischem Sulfat aus organischen Bindungsformen durch exoenzymatische Aktivität außerhalb der Zellmembran definiert. Die "biochemische Mineralisation" ist vom Bedarf der Mikroorganismen an Schwefel gesteuert, weniger von ihrem Bedarf an Energie. Ist die Sulfatkonzentration in der Bodenlösung zu niedrig, hydrolysieren extrazelluläre Sulfatase-Enzyme organische Sulfate (GUPTA & GERMIDA 1989), um das mineralisierte anorganische Sulfat, neben niedermolekularen Ester-Sulfaten und Aminosäuren zu assimilieren. Entsprechend der sehr unterschiedlichen Ausstattung der Flächen mit organischer Substanz und deren Zusammensetzung kann angenommen werden, daß die beiden oben beschriebenen Mineralisationsprozesse, mit unterschiedlichen S-Umsatzraten, sich langfristig auf das C/S-Verhältnis auswirken.

Eine Übertragung der Ergebnisse von MCGILL & COLE (1981) auf die untersuchten Flächen könnte bedeuten, daß in den ehemaligen Güllelastflächen aufgrund der hohen Ausstattung an organischer Substanz der überwiegende Anteil des neugebildeten Sulfats als "Nebenprodukt" der C-Mineralisation entstammt, was nach MCGILL & COLE (1981) gleichzeitig bedeutet, daß vorwiegend C-S gebundener Schwefel mineralisiert wird. Bezogen auf die engen C/S-Verhältnisse dieser Flächen scheint der Prozeß der "biologischen Mineralisation" zu einer Akkumulation von Schwefel zu führen, d. h. zu einem verhältnismäßig höheren Abbau an C als an S. Ähnliche Beobachtungen wurden von PFEFFERKORN (1990) bezüglich des N-Gehaltes dieser Flächen gemacht. Der Autor konnte in den ehemaligen Güllelastflächen mit fortschreitendem Abbau der organischen Substanz eine Verengung des C/N-Verhältnisses beobachten, d. h. einen verhältnismäßig höheren Abbau von C als von N. In den schlechter mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen wurden dem Düngungsgradienten folgend zunehmend weitere C_{org}/S_{org} -Verhältnisse ermittelt. Die C/N-Verhältnisse dieser Flächen sind seit Jahrzehnten stabil (KÖRSCHENS *et al.* 1994). In diesen Flächen scheint, neben der stetigen S-Mineralisation über die C-Mineralisation, zunehmend die "biochemische Mineralisation" Einfluß zu nehmen.

4.3.5. SCHWEFELGEHALTE DER MAKROORGANISCHEN SUBSTANZ

In vielen Modellen wird die organische Substanz von Böden in zwei Gruppen unterteilt, die sich hinsichtlich ihrer Zersetzungsdynamik unterscheiden (RITZ *et al.* 1994). Zu den "aktiven" Fraktionen mit raschen Umsatzraten gehören die mikrobielle Biomasse, frisches Pflanzenmaterial und leicht verfügbare Bestandteile der organischen Substanz. Zur "passiven" Fraktion werden u. a. Huminsäuren gezählt. Wie ^{14}C -Datierungen von Huminsäuren aus Schwarzerden zeigten, können diese Alter von bis zu 5000 Jahren aufweisen (SCHARPENSEEL *et al.* 1968).

Von MEIJBOOM *et al.* (1995) wurde eine Methode entwickelt, mittels der die organische Substanz nach ihrer Größe und Dichte getrennt werden kann. Die Autoren nehmen an, daß die mikrobielle Biomasse mit frischem Pflanzenmaterial assoziiert ist und diese Kombination mit der höchsten Umsatzaktivität verbunden ist. Sie definieren den durch die Größe von $> 150 \mu\text{m}$ charakterisierten Anteil der organischen Substanz als "makroorganische Substanz". Es handelt sich dabei um nur leicht zersetztes und wenig mit der Bodenmatrix verbundenes Pflanzenmaterial, das eine zentrale Rolle für die C- und N-Dynamik von Böden spielt (HASSINK 1995). Die makroorganische Substanz wird nach ihrer Dichte in eine "leichte" ($< 1,13 \text{ g/cm}^3$), "mittlere" ($1,13 - 1,37 \text{ g/cm}^3$) und "schwere" Fraktion ($> 1,37 \text{ g/cm}^3$) unterteilt. Den Dichtefractionen werden unterschiedliche Umsatzraten zugeschrieben, da die in den Boden eingebrachten organischen Dünger und Ernterückstände deutlich niedrigere Dichten ($\sim 1 \text{ g/cm}^3$) haben als der Mineralboden ($\sim 2,5 \text{ g/cm}^3$). Durch Zerkleinerungs- und Abbauprozesse verbindet sich das organische Material zunehmend mit dem Mineralboden, bis die organische Substanz schließlich in Form von Ton-Humuskomplexen physikalisch untrennbar mit der Bodenmatrix verbunden ist (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1989). Je weiter die Verbindung mit der mineralischen Komponente fortgeschritten ist, desto erschwerter ist der Abbau der organischen Substanz, da das Material physikalisch vor mikrobiellen Zugriff geschützt ist. Gleichzeitig ändert sich der Chemismus des organischen Materials, da zunächst niedermolekulare und verzögert hochpolymere Verbindungen abgebaut werden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1989).

Um herauszufinden, ob sich die Schwefelgehalte der "aktiven" organischen Substanz der Flächen voneinander unterscheiden, wurden an von HASSINK (AB-DLO, Haren-NL) durchgeführten Größe- und Dichtefraktionierungen der organischen Substanz der Flächen G+SM/B, NPK und UN Messungen des S_1 -Gehaltes vorgenommen. Die als Dauerbrache belassene ehemalige Güllelastfläche G+SM/B wies mit insgesamt 16,4 Gew.-% die höchsten Gehalte an makroorganischer Substanz auf. Diese höchsten Gehalte sind voraussichtlich auf unzersetzte Rückstände der Gülle- und Stallmistdüngung und insbesondere auf die kontinuierlich anfallende Pflanzenstreu zurückzuführen. Entsprechend der geringeren Zufuhr an organischem Material weisen die mineralisch bzw. ungedüngten Flächen des Statischen Dauerdüngungsversuches mit 4,7 Gew.-% (NPK) und 3,0 Gew.-% (UN) deutlich geringere Gehalte an makroorganischer Substanz auf (Tab. 4.4). Die prozentuale Verteilung der drei Fraktionen "leicht", "mittel" und "schwer" zeigt, das die "schwere" Fraktion mit 89,6 % (G+SM/B), 95,4 % (NPK) und 96,3 % (UN) den höchsten Anteil an der gesamten makroorganischen Substanz einnimmt. Die Fraktionen "mittel" und "leicht" verteilen sich wie folgt: 9,6 % bzw. 0,8 % (G+SM/B), 1,9% bzw. 2,8 % (NPK) sowie 1,4 % bzw. 2,3 % (UN).

Tabelle 4.4: Gehalte an makroorganischen Substanz (Gew.-% MoS), die prozentualen Verteilung der Fraktionen "leicht", "mittel" und "schwer" innerhalb der MoS, die S_t -Gehalte und S-Ausbeute der drei Fraktionen der makroorganischen Substanz, sowie %-Anteile von S_t der makroorganischen Substanz am S_{org} -Gehalt der Flächen (09/92).

Fläche	Gew.-% MoS	Leicht			Mittel			Schwer		
		[%] von MoS			[%] von MoS			[%] von MoS		
G+SM/B	16,4	0,8			9,6			89,6		
NPK	4,7	2,8			1,9			95,4		
UN	3,0	2,3			1,4			96,3		

Fläche	Leicht			Mittel			Schwer			S_t -MoS [%] von S_{org} .
	S_t [μ g/g]			¹ Ausbeute S [mg]						
G+SM/B	3425	4110	1392	4,8	71	225				19,7
NPK	1452	1894	358	2,2	2,0	19				6,3
UN	1177	2138	109	0,8	0,9	3,2				2,2

Mischproben (n = 6)

Schwefel weist in den "leichten" und "mittleren" Fraktionen deutlich höhere Konzentrationen auf, als in der "schweren" Fraktion (Tab. 4.4). Durch die mengenmäßig höhere absolute Ausbeute an der "schweren" Fraktion gegenüber den Fraktionen "leicht" und "mittel", werden jedoch in allen drei beprobten Flächen über die "schwere" Fraktion die höheren S-Vorräte geliefert (Tab. 4.4). Im Vergleich zu den S_{org} -Gehalten der Flächen am Probenahmezeitpunkt 09/92 (vgl. Tab. 4.2) ist Schwefel in den "leichten" und "mittleren" Fraktionen der makroorganischen Substanz um das ca. 2,5- (G+SM/B) bis 6-fache (UN) angereichert (Tab. 4.4). Die S-Gehalte der "schweren" Fraktion entsprechen in etwa den S_{org} -Gehalten der Flächen. Anteilig sind 19,7 % (G+SM/B), 6,3 % (NPK) und 2,2 % (UN) des gesamten organischen Schwefels der Flächen in der makroorganischen Substanz gebunden, d. h. der überwiegende Anteil des organischen Schwefels ist nach der Definition von MEIJBOOM *et al.* (1995) über Ton-Humuskomplexe aber auch in Feinporen physikalisch gegen den mikrobiellen Abbau geschützt. Bezieht man diese Daten auf die Vorstellungen von HASSINK (1995), bedeutet dies, daß nur ein geringer Prozentsatz des organisch gebundenen Schwefels der Flächen eng mit der mikrobiellen Biomasse gekoppelt ist und im hohem Maß an Umsetzungsprozessen teilnimmt. Es wird jedoch auch deutlich, daß in der ehemaligen Güllelastfläche G+SM/B der "aktive" Anteil der organischen Substanz weitaus höher ist als in der mineralisch gedüngten Fläche NPK und der ungedüngten Fläche UN.

¹ Ausbeute = (Einwaage Boden * S_t [%]) * 100

4.4. Natürliche Schwefelisotopenzusammensetzung verschiedener S-Verbindungen

Die Variationen der natürlichen Schwefelisotopenverteilung in Böden sind schwierig zu interpretieren, da die isotopische Zusammensetzung der verschiedenen Schwefelformen das Resultat bodeninterner, wechselwirkender Umsetzungsprozesse zwischen verschiedenen S-Spezies mit unterschiedlichen $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnissen darstellt. Weiterhin steuern die Umsetzungsprozesse das Ausmaß der S-Verluste aus dem offenen System Boden. Zudem sind Isotopieeffekte bei mikrobiellen Prozeßabläufen im aeroben Milieu nur unzureichend bekannt und werden oftmals kontrovers diskutiert (CHAMBERS & TRUDINGER 1979, SCHOENAU & BETTANY 1989, KROUSE *et al.* 1991, MAYER *et al.* 1995a, MÖRTH & TORSSANDER 1995).

4.4.1. Isotopieeffekte bei Schwefelumsetzungen im Boden

Die Immobilisierung von Sulfat sowie die Mineralisation der organischen Substanz stellen die relevanten S-Umsetzungsprozesse in den untersuchten Flächen dar. Im folgenden werden die Reaktionsmechanismen dieser beiden Prozesse kurz beschrieben. Dabei wird auf die in der Literatur beschriebenen Isotopenfraktionierungen eingegangen.

Immobilisierung von anorganischem Sulfat

Die Aufnahme von Sulfat aus der Bodenlösung durch Mikroorganismen und der Einbau in die organische Substanz wie z. B. als Ester-Sulfate und schwefelhaltige Aminosäuren, aber auch stabile Huminstoffe wird als Immobilisation bezeichnet (u. a. FRENEY 1986). Diese Assimilation von Sulfat durch Mikroorganismen oder Pflanzen ist mit einer Reduktion des Sulfats der Bodenlösung verbunden. Unter aeroben Bedingungen wird die Sulfatassimilation von Mikroorganismen als "assimilatorische Sulfatreduktion" und unter anaeroben Bedingungen als "dissimilatorische Sulfatreduktion" bezeichnet (u. a. SCHLEGEL 1992). Das Endprodukt der assimilatorischen Sulfatreduktion ist S^{2-} in der Zelle; die dissimilatorische Sulfatreduktion hingegen endet mit der Freisetzung von H_2S (KONOPKA *et al.* 1986).

Den ersten Schritt haben die dissimilatorische und assimilatorische Sulfatreduktion gemeinsam (Abb. 4.10): Die Sulfatreduktion wird in der Zelle mit einer recht energieaufwendigen Sulfataktivierung durch ATP (Adenosin-3'-phosphat) eingeleitet, durch die *ATP-Sulfurylase* wird Diphosphat des ATP gegen Sulfat ausgetauscht. APS (Adenosin-5'-phosphosulfat) ist das Produkt der Aktivierung. Die weiteren Schritte der dissimilatorischen und assimilatorischen Sulfatreduktion sind verschieden (SCHLEGEL 1992). Zur assimilatorischen Sulfatreduktion wird APS durch *APS-Kinase* und ATP zu PAPS (3'-Phosphoadenosin-5'-phosphosulfat) phosphoryliert. Dieses doppelt aktivierte Sulfat kann über *Sulfurtransferasen* und einen

organischen Rest zur Bildung der organischen Ester-Sulfate des Typs $R-O-SO_3^-$ eingesetzt werden oder es wird über Sulfid zu Sulfid reduziert und z. B. über die Addition der Aminosäure Serin zu Cystein umgesetzt (THOMPSON *et al.* 1986).

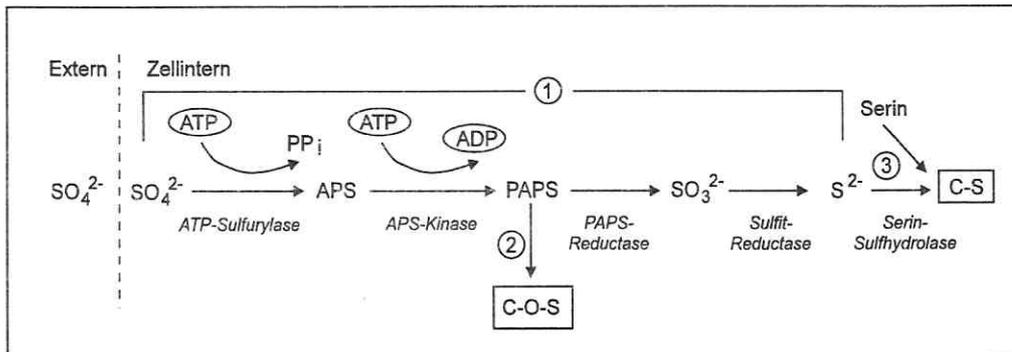


Abb. 4.10: ① Schema der assimilatorischen Sulfatreduktion: Aktivierung des Sulfats zu APS (Adenosin-5'-phosphosulfat) und PAPS (3'-Phosphoadenosin-5'-phosphosulfat) und Reduktion über Sulfid zu Sulfid, ② Formation von Ester-Sulfat (C-O-S) und ③ Synthese von C-S. Beteiligte Enzyme: *ATP-Sulfurylase*, *APS-Kinase*, *PAPS-Reductase*, *Sulfit-Reductase* und *Serin-Sulphydrolase*; ADP, ATP = Adenosin-(2', 3')-phosphat, PP_i = Diphosphat. Modifizierte Darstellung nach ROY & TRUDINGER (1970) und SCHLEGEL (1992). Die Strukturformeln von APS und PAPS können aus Abb. 1.2 entnommen werden.

Isotopieeffekte bei der assimilatorischen und dissimilatorischen Sulfatreduktion werden in der Literatur diskutiert; einen guten Überblick über Isotopenfraktionierungen bei mikrobiell kontrollierten Schwefelumsetzungsprozessen gibt die Arbeit von CHAMBERS & TRUDINGER (1979). Die dissimilatorische Sulfatreduktion wurde in der Literatur eingehend bearbeitet, da bei diesem Reaktionsverlauf die weitaus größten Isotopenfraktionierungen zwischen Sulfat und Sulfid von bis zu -46 ‰ gefunden wurden (HARRISON & THODE 1958, KAPLAN & RITTENBERG 1964, KEMP & THODE 1968, REES 1973).

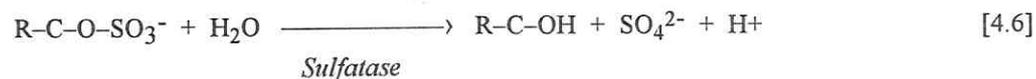
Relativ wenig Daten existieren dagegen über Isotopieeffekte, die mit der assimilatorischen Reduktion von Sulfat verbunden sind. KAPLAN *et al.* (1963) fanden im organisch gebundenem Schwefel aquatischer Organismen $\delta^{34}S$ -Werte, die zwischen +0,5 ‰ und -1,4 ‰ von denen des externen Sulfats abweichen. Etwas geringere Fraktionierungen (-0,9 ‰ bis -2,8 ‰) zwischen zellulärem Schwefel und externem Sulfat verschiedener Organismen wurden in Laborexperimenten von KAPLAN & RITTENBERG (1964) und MCCREADY *et al.* (1974) ermittelt. Demnach scheinen Mikroorganismen vorzugsweise ^{32}S zu assimilieren. Die von den Autoren beschriebene Fraktionierung stellt jedoch den Nettoeffekt aller Teilreaktionen der Sulfatreduktion dar. Isotopieeffekte der einzelnen Reaktionsschritte zwischen externem Sulfat den zellinternen Sulfaten APS und PAPS sowie der zellinternen Reduktion von Sulfat über

Sulfit zu Sulfid sind nicht bekannt. Da die Bildung der organischen Sulfate APS und PAPS vermutlich mit keiner Veränderung der Oxidationsstufe des assimilierten Sulfats verbunden ist (vgl. Abb. 1.2 und Abb. 4.10), sind Isotopieeffekte bei der Formation der Ester-Sulfate als gering einzuschätzen, jedoch könnte bei der zellinternen Sulfatreduktion zu Sulfid aufgrund der geringeren Dissoziationsenergie von $^{32}\text{S-O}$ gegenüber $^{34}\text{S-O}$ -Bindungen mit Fraktionierungseffekten gerechnet werden (MCCREADY 1974). Nach einem von REES (1973) vorgestelltem Modell ist die zellinterne Bildung von APS über die dissimilatorische Sulfatreduktion mit keiner Isotopenfraktionierung verbunden. Die Aufnahme des externen Sulfats zu zellinternem Sulfat geht jedoch mit einer Anreicherung von +3 ‰ einher. Eine bevorzugte Aufnahme von ^{34}S könnte demnach auch bei der assimilatorischen Sulfatreduktion möglich sein. Jedoch verläuft die dissimilatorische Sulfatreduktion im reduzierenden Milieu, so daß eine Übertragung der Ergebnisse von REES (1973) nicht ohne weiteres möglich ist.

Mineralisation von organisch gebundenem Schwefel

Obwohl die Sulfatmineralisation im allgemeinen schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war (u. a. KOWALENKO & LOWE 1975a, FITZGERALD 1978, DAVID *et al.* 1983, STRICKLAND *et al.* 1984), ist man sich über die einzelnen Teilreaktionen und deren genauen Ablauf im Ganzen noch nicht im Klaren. Nur wenige Studien wurden hinsichtlich der Isotopenselektivität dieser bodeninternen Prozesse durchgeführt (SCHOENAU & BETTANY 1989, MAYER 1992).

Die Mineralisation von **Ester-Sulfaten** zu anorganischem Sulfat erfolgt über Sulfatase-Enzyme, welche die Hydrolyse der organischen Sulfate über die Spaltung der O-S-Bindung nach der allgemeinen Reaktionsgleichung [4.6] katalysieren (THOMPSON *et al.* 1986):



In Böden treten diverse Sulfatasen, wie Cholin-, Glucose-, Alkyl- und Arylsulfatasen auf (FITZGERALD 1978). Da die Arylsulfatase als erste entdeckt wurde (TABATABAI & BREMNER 1970a), wurde ihr die größte Aufmerksamkeit zugewandt (u. a. HOUGHTON & ROSE 1976, LEE & SPEIR 1979). Zwischen Sulfatase- und organischen Kohlenstoffgehalten wurden nur geringe Korrelationen gefunden (TABATABAI & BREMNER 1970b), gleichfalls auch zwischen Arylsulfataseaktivität und dem Ausmaß der Sulfatmineralisation (TABATABAI & BREMNER 1972, KOWALENKO & LOWE 1975a). Angaben über Fraktionierungseffekte bei der Hydrolyse von Ester-Sulfaten liegen in der Literatur nicht vor. Da im Verlauf der Hydrolyse jedoch S-O-Bindungen aufgebrochen werden, ist mit einer bevorzugten Mineralisation von ^{32}S zu rechnen.

Die Mineralisation von C-S erfolgt über die direkte Oxidation zu SO_4^{2-} . Gleichfalls können auch reduzierte anorganische (z. B. H_2S) oder organische (z. B. CH_3SH) Zwischenprodukte freigesetzt werden, die in gut durchlüfteten Böden schnell zu SO_4^{2-} aufoxidiert werden (PAUL & CLARK 1989). Bei der Mineralisation von Sulfat aus C-S scheint gleichfalls bevorzugt ^{32}S freigesetzt zu werden. KAPLAN & RITTENBERG (1964) und GRINENKO & IVANOV (1983) geben eine Fraktionierung von ca. -5 ‰ in der neugebildeten S-Spezies an.

4.4.2. $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis von organisch und anorganisch gebundenen Schwefel

In Tabelle 4.5 sind die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von Gesamtschwefel, organisch gebundenem Schwefel und anorganischem Sulfat sowie die Differenz Δ zwischen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des anorganischen und organischen Schwefels zusammengestellt. Da in den ehemaligen Güllelastflächen von Bad Lauchstädt über 95 % des Schwefels organisch gebunden ist (vgl. Tab. 4.2), entsprechen die $\delta^{34}\text{S}$ -Gehalte von S_t überwiegend denen des organischen Schwefels. Mit abnehmenden prozentualen Anteilen an S_{org} werden die Unterschiede zwischen den ^{34}S -Gehalten von S_t und S_{org} der untersuchten Flächen folglich zunehmend größer. Soweit an mehreren Zeitpunkten Bodenproben entnommen wurden, war die zeitliche Variabilität der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des S_t zwischen den einzelnen Probenahmen meist $< 0,3 \text{ ‰}$ (2σ) und betrug nur in den Flächen G+SMg und UN 0,4 ‰. Die räumliche Variabilität war gleichfalls gering und lag nur vereinzelt über 0,3 ‰. Mit Ausnahme der Flächen SM+NPK und FAM/TM wurden zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von S_t im A_p - und A_h -Horizont keinen signifikanten Unterschiede gemessen. In den Flächen SM+NPK und FAM/TM waren die Unterschiede mit -1,2 ‰ bzw. +1,8 ‰ gering.

Die ^{34}S -Gehalte des **organischen Schwefels** liegen zwischen $-0,4 \pm 0,1 \text{ ‰}$ (G+SM/Ba) und $5,0 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (UN) und folgen, wie auch die S_{org} -Gehalte (vgl. 4.3.1) dem Gradienten der organischen Substanz. Mit sinkender organischer Düngierzufuhr werden zunehmend höhere $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im organischen Schwefel der verschiedenen Flächen gemessen (Abb. 4.11). In den ehemaligen Güllelastflächen G+SM/B, G+SM/Ba und G+SM scheinen die akkumulierten Rückstände von Gülle und Stallmist als wesentliche S-Quelle auch im hohen Maße für die geringen ^{34}S -Gehalte der Flächen verantwortlich zu sein ($\delta^{34}\text{S} = -0,4 \pm 0,1 \text{ ‰}$ bis $1,9 \pm 0,3 \text{ ‰}$). Unterstützt wird diese Annahme durch die Messung des $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisses am S_t einer auf dem Gelände befindlichen Stallmist/Gülle-Deponie, welche mit $\delta^{34}\text{S} = 1,0 \pm 0,5 \text{ ‰}$ ein mit dem ^{34}S -Gehalt des organischen Schwefels der Güllelastflächen vergleichbares Verhältnis aufweist. Ähnliche Beobachtungen beschreiben CHAE & KROUSE (1986). Gegenüber den ^{34}S -Gehalten des S_t in ungedüngten Versuchspartzen führten auf landwirtschaftlichen Versuchspartzen in Lethbridge (Alberta, Canada) Stallmistgaben mit geringen ^{34}S -Gehalten mit steigender Applikationsmenge zu zunehmend leichteren δ -Werten des S_t .

Tabelle 4.5: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für Gesamtschwefel ($\delta^{34}\text{S}_t$), organisch gebundenen Schwefel ($\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$) und anorganischem Sulfat ($\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$) sowie die Differenz Δ ($\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$) in den Tiefenabschnitten 0 - 30 cm und 30 - 60 cm der Standorte Bad Lauchstädt und Scheyern an verschiedenen Zeitpunkten.

Fläche	Tiefe	Probe- nahme	$\delta^{34}\text{S}_t$ [‰]	* $\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$ [‰]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ [‰]	Δ [‰]
G+SM/B	0-25 cm	09/92	0,3 ± 0,2	0,3 ± 0,2	0,9 ± 0,3	0,6 ± 0,4
	0-25 cm	04/93	0,4 ± 0,1	0,4 ± 1,0	0,7 ± 0,1	0,3 ± 0,2
G+SM/Ba	0-30 cm	04/92	-0,1 ± 0,3	n.b.	n.b.	n.b.
	30-60 cm	04/92	-0,1 ± 0,3	n.b.	n.b.	n.b.
G+SM	0-25 cm	09/92	-0,4 ± 0,1	-0,4 ± 0,1	-0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1
	0-30 cm	04/92	1,8 ± 0,2	n.b.	n.b.	n.b.
	30-60 cm	04/92	2,5 ± 0,5	n.b.	n.b.	n.b.
SM+NPK	0-25 cm	09/92	1,8 ± 0,3	1,9 ± 0,3	0,8 ± 0,1	-1,1 ± 0,4
	0-25 cm	04/93	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,2 ± 0,1	-0,5 ± 0,1
	0-30 cm	04/92	4,2 ± 0,2	n.b.	n.b.	n.b.
UN/B	0-30 cm	04/92	3,1 ± 0,4	n.b.	n.b.	n.b.
	30-60 cm	04/92	4,0 ± 1,0	n.b.	n.b.	n.b.
	0-25 cm	09/92	2,8 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,2 ± 0,2	-0,6 ± 0,1
G+SMg	0-30 cm	04/92	3,3 ± 0,3	n.b.	n.b.	n.b.
	30-60 cm	04/92	3,2 ± 0,4	n.b.	n.b.	n.b.
NPK	0-25 cm	09/92	3,7 ± 0,3	4,0 ± 0,4	1,8 ± 0,4	-2,2 ± 0,9
	0-25 cm	04/93	4,4 ± 0,7	4,8 ± 0,8	1,4 ± 0,1	-3,4 ± 0,8
UN	0-25 cm	09/92	4,4 ± 0,1	4,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2	-3,1 ± 0,3
	0-30 cm	04/92	4,2 ± 0,5	n.b.	n.b.	n.b.
FAM/S	30-60 cm	04/92	3,7 ± 0,5	n.b.	n.b.	n.b.
	0-25 cm	09/92	4,4 ± 0,1	5,0 ± 0,2	1,5 ± 0,4	-3,5 ± 0,6
	0-25 cm	04/93	4,6 ± 0,4	5,0 ± 0,4	1,6 ± 0,3	-3,4 ± 0,2
FAM/T	0-25 cm	09/92	3,8 ± 0,3	4,5 ± 0,6	1,9 ± 0,3	-2,6 ± 0,9
FAM/Ta	0-25 cm	09/92	3,6 ± 0,2	4,2 ± 0,2	1,6 ± 0,2	-2,6 ± 0,2
FAM/TM	0-25 cm	09/93	3,9 ± 0,3	4,2 ± 0,3	1,8 ± 0,7	-2,4 ± 0,8
FAM/TM	0-30 cm	12/93	4,0 ± 0,3	4,0 ± 0,2	1,6 ± 0,2	-2,4 ± 0,1
FAM/TM	30-60 cm	*12/93	5,8 ± 0,4	6,0 ± 0,4	1,8 ± 0,4	-4,2 ± 0,1

Mittelwerte ± Standardabweichung (n=3)

*berechnet

Die Flächen SM+NPK und UN/B nehmen, bezogen auf die organischen Schwefelgehalte, eine Zwischenstellung zwischen den organisch belasteten und unbelasteten Flächen ein. Im Hinblick auf die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte trifft dies jedoch nur auf die ungedüngte Dauerbrache UN/B zu, die mit $\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}} = 2,8 \pm 0,1 \text{ ‰}$ einen höheren ^{34}S -Gehalt aufweist als die Güllelastflächen, jedoch einen deutlich niedrigeren als die Fläche SM+NPK ($\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}} = 4,5 \pm 0,1 \text{ ‰}$). Als bedeutendster S-Pool der Dauerbrache UN/B werden die mengenmäßig hohen Rückstände des Pflanzenbewuchses angesehen. Diese prägen vermutlich gleichfalls die $^{34}\text{S}_{\text{org.}}$ -Gehalte der Fläche und müssen aufgrund der vorliegenden Daten höhere $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisse aufweisen als die akkumulierten Rückstände von Gülle und Stallmist. Im Vergleich zu den oben genannten Flächen sind die $\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$ -Werte der kombiniert organisch/mineralisch gedüngten Fläche SM+NPK durch den Einfluß der S-Deposition und mineralischen Düngung erhöht.

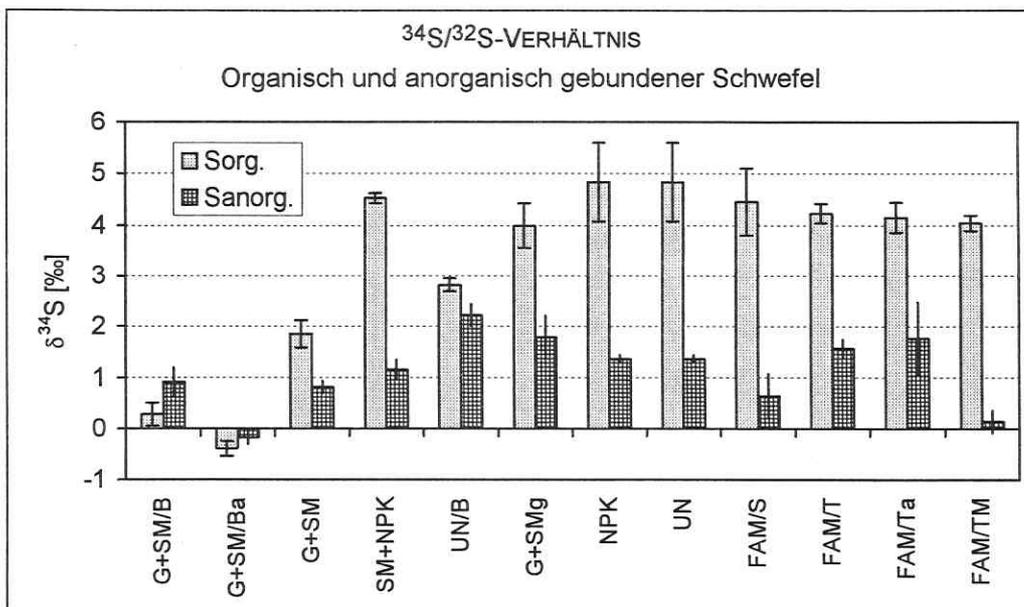


Abb. 4.11: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des organisch und anorganisch gebundenen Schwefels am Probenahmezeitpunkt 09/92. Die ^{34}S -Gehalte des organisch gebundenen Schwefels steigen mit abnehmender organischer Düngerezufuhr an. Die ^{34}S -Gehalte des anorganischen Sulfats spiegeln den Einfluß der unterschiedlichen Bewirtschaftung nur undeutlich wider. In den ehemaligen Güllelastflächen und der Fläche SM+NPK sind die ^{34}S -Gehalte des anorganischen Sulfats im Mittel zwar geringer als in den weiteren untersuchten Flächen. Die mineralisch bzw. ungedüngten Parzellen des Statischen Dauerdüngungsversuches, gleichfalls wie die in Scheyern beprobten Flächen, zeigen jedoch keine signifikanten Unterschiede (Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n = 3$)).

Parallel zu den sinkenden $S_{\text{org.}}$ -Gehalten werden in der Reihenfolge $G+SMg > NPK > UN$ steigende $\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$ -Werte von $4,0 \pm 0,4 \text{ ‰}$ bis $5,0 \pm 0,4 \text{ ‰}$ gemessen. Der auf den Flächen

SM+NPK und NPK ausgebrachte mineralische NPK-Dünger wies $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von $6,9 \pm 0,1 \text{ ‰}$ (N-Dünger), $6,6 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (P-Dünger) und $5,5 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (K-Dünger) auf. Eine Beeinflussung des $^{34}\text{S}_{\text{org}}$ -Gehaltes der Flächen SM+NPK und NPK, ist trotz der quantitativ geringen Mengen ausgebrachten S-Düngers (vgl. 4.3.2) nicht auszuschließen, da zumindestens indirekt die mineralische NPK-Düngung, über den Aufbau von Biomasse an der Zusammensetzung der organischen Substanz beteiligt ist. Die in Scheyern beprobten Flächen zeigen unabhängig von den S_{org} -Konzentrationen der Flächen sehr einheitliche $\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$ -Werte von $4,5 \pm 0,6 \text{ ‰}$ (FAM/S), $4,2 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (FAM/T), $4,0 \pm 0,3 \text{ ‰}$ (FAM/Ta) und $4,0 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (FAM/TM).

Das **anorganische Sulfat** stellt gegenüber dem organisch gebundenen Schwefel die isotopisch leichtere Schwefelfraktion dar (Tab. 4.5, Abb. 4.11). Der Einfluß der unterschiedlichen Bewirtschaftung spiegelt sich in den δ -Werten nur undeutlich wider. In den ehemaligen Güllelastflächen G+SM/B, G+SM/Ba und G+SM sowie in der Fläche SM+NPK sind die ^{34}S -Gehalte des anorganischen Sulfats mit Werten zwischen $-0,4 \pm 0,1 \text{ ‰}$ und $1,2 \pm 0,2 \text{ ‰}$ im Mittel zwar geringer als in den weiteren in Bad Lauchstädt und Scheyern beprobten Flächen ($\delta^{34}\text{S} = 1,4 \pm 0,1 \text{ ‰}$ bis $1,9 \pm 0,3 \text{ ‰}$). Die mineralisch bzw. ungedüngten Parzellen des Statischen Dauerdüngungsversuches sowie die in Scheyern beprobten Flächen, zeigen jedoch keine signifikanten Unterschiede. Der höchste Wert von $\delta^{34}\text{S} = 2,2 \pm 0,2 \text{ ‰}$ wurde in der ungedüngten Dauerbrache (UN/B) gemessen.

4.4.3. Diskussion der $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisse

Die relevanten Sulfatquellen für die hier diskutierten Flächen sind die atmosphärische Deposition und Sulfat aus Mineralisationsprozessen, sowie im Fall der Fläche SM+NPK und NPK geringe Mengen an mineralischem S als Nebenbestandteil des NPK-Düngers. Mengenmäßig dominiert Sulfat aus Mineralisationsprozessen, da die im Versuchszeitraum ermittelte jährliche gesamte S-Deposition an den anorganischen Schwefelvorräten nur Anteile zwischen 6 % bis 11 % (Bad Lauchstädt) und 4 % bis max. 30 % (Scheyern) ausmacht. Diese Werte stellen jedoch nur grobe Schätzungen dar, da die Verteilung von Niederschlagssulfat und mineralisiertem Sulfat im Boden, abhängig von z.B. der jeweiligen Depositionshöhe, Versickerungsrate, Vegetationsdichte und mikrobiellen Aktivität variiert. Die im Untersuchungszeitraum über die Niederschlagsmengen gewichteten mittleren $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Depositionssulfats betragen am Standort Bad Lauchstädt $3,1 \text{ ‰}$ und am Standort Scheyern $1,3 \text{ ‰}$ (vgl. 4.2). In den in Bad Lauchstädt beprobten Flächen ist das anorganische Sulfat damit gegenüber dem Niederschlagssulfat im Mittel zwischen $0,9 \text{ ‰}$ und $3,3 \text{ ‰}$ leichter, in den in Scheyern beprobten Flächen dagegen im Mittel geringfügig zwischen $0,3 \text{ ‰}$ und $0,6 \text{ ‰}$ schwerer. Diese Abweichungen zeigen ebenfalls deutlich, daß die Gehalte von anorganischem

Sulfat im Boden in unterschiedlichem Ausmaß durch das Niederschlagssulfat geprägt sind. Die Differenzen zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des Niederschlagssulfats und des Bodensulfats zeigen ferner die Zumischung der zweiten relevanten Sulfatquelle, dem mineralisierten Sulfat. Dieses ist gegenüber dem Niederschlagssulfat am Standort Bad Lauchstädt an ^{32}S angereichert, am Standort Scheyern jedoch geringfügig schwerer. In den untersuchten Flächen bestehen ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des anorganischen Sulfats und dem organisch gebundenen Schwefel. Gegenüber dem organischen Schwefel ist das anorganische Sulfat zwischen $-0,5\text{‰}$ und $-3,7\text{‰}$ an ^{32}S angereichert (Tab. 4.5). Lediglich in den ehemaligen, als Dauerbrachen belassenen Güllelastflächen G+SM/B und G+SM/Ba ist der $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ -Wert um $0,2 \pm 0,1$ bis $0,6 \pm 0,4\text{‰}$ höher als der δ -Wert des organisch gebundenen Schwefels. Da organischer Schwefel in fast allen Flächen gegenüber den beiden relevanten S-Quellen, Niederschlagssulfat und mineralisiertes Sulfat, an ^{34}S angereichert ist, wird deutlich, daß die bodeninternen Umsetzungsprozesse isotopenselektiv verlaufen und eine signifikante Anreicherung an ^{34}S im organischen S-Pool und eine Anreicherung an ^{32}S im anorganischen Sulfat bewirken.

Wie die Literaturangaben (vgl. 4.4.1) belegen, sind Isotopieeffekte bei mikrobiellen Schwefelumsetzungsprozessen im aeroben Milieu nur unzureichend bekannt und gehen zudem mit vergleichsweise geringen Fraktionierungseffekten einher. Aufgrund der geringeren Dissoziationsenergie einer ^{32}S -Bindung gegenüber einer ^{34}S -Bindung reagiert vermutlich jedoch in der Regel bevorzugt das leichte S-Isotop. Unter der Voraussetzung, daß die Ergebnisse von verwandten Ökosystemen und Laborexperimenten auf biotische Prozesse in der Bodenzone übertragbar sind, ist daher bei Immobilisation und auch Mineralisation mit einer bevorzugten Reaktion des leichten S-Isotops zu rechnen. Da beide Prozesse simultan verlaufen, sind vorerst jedoch keine hohen Isotopieeffekte zu erwarten. Das Ausmaß der Schwefelakkumulation oder des Schwefelverlustes, der Nettoeffekt der S-Umsetzungen, also der dominierende Prozess ist daher letztendlich für die Auswirkung von Fraktionierungseffekten entscheidend. Welche Richtung der Umsetzungsreaktionen maßgeblich für die Anreicherung von ^{34}S im organischen S-Pool verantwortlich ist, ist nicht ohne weiteres zu definieren, da einzelne Teilreaktionen immer Auswirkungen auf das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis des gesamten S-Pools haben. Bei einer bevorzugten Reaktion von ^{32}S wird beispielsweise das Produkt an ^{32}S angereichert und gleichzeitig der Reaktant an ^{32}S abgereichert. Die Anreicherung an ^{34}S im organisch gebundenen Schwefel der untersuchten Flächen bedeutet daher nicht zwingend eine bevorzugte Mineralisation von ^{32}S , ebenso könnte eine bevorzugte Aufnahme von ^{34}S während der Immobilisation von Sulfat zu einer Abreicherung von ^{34}S im residualen Sulfat führen.

Eine geringe Anreicherung der $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisse von 0,6 bis 4,3 ‰ im organischen gebundenen Schwefel gegenüber anorganischem Sulfat in landwirtschaftlich genutzten Böden wurde ebenfalls von SCHOENAU & BETTANY (1989) beschrieben. Nach Meinung der Autoren ist der Abbau der organischen Substanz und die Freisetzung von Sulfat mit einer kinetischen Isotopenfraktionierung verbunden, die mit einer Anreicherung von ^{32}S im neugebildeten Sulfat einhergeht. Die Autoren konnten zeigen, daß die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des C-S im A_h -Horizont der untersuchten Böden zwischen 1,1 ‰ und 3,4 ‰ leichter sind als die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der Ester-Sulfate, da diese als labile und leicht mineralisierbare S-Verbindungen (MAYNARD *et al.* 1984, STRICKLAND *et al.* 1987, GHANI *et al.* 1992) einem höheren "Turnover" unterliegen, d. h. durch eine bevorzugte Mineralisation von ^{32}S kumulativ an ^{34}S angereichert werden.

Den Betrachtungen von SCHOENAU & BETTANY (1989) liegt die bereits im Zusammenhang mit den Gehalten der makroorganischen Substanz (vgl. 4.3.5) diskutierte Vorstellung zugrunde, daß die organische Substanz in einen aktiven, Energie und Nährstoff liefernden Pool und einen eher passiven Pool zu unterteilen ist. Mikroorganismen selektieren das angebotene Nährmaterial. Sie assimilieren Sulfat und vorzugsweise leicht verfügbares Material. Zunächst werden z. B. Proteine, lösliche Zucker, Eiweiße sowie die Körpersubstanz abgestorbener Mikroben abgebaut (STEVENSON 1982), so daß ein Anteil des organischen Ausgangsmaterials als schwerer zersetzbare Substanz zurückbleibt, welche voraussichtlich an ^{34}S angereichert ist. Die Hypothese von SCHOENAU & BETTANY (1989) steht sowohl in guter Übereinstimmung mit den im Rahmen der vorliegenden Studie erhobenen Daten als auch mit Messungen der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von organischem Schwefel in den Auflagehorizonten und A_h -Horizonten von Waldböden (MAYER 1992), die ebenfalls zeigten, daß organisch gebundener Schwefel zwischen 0,5 und 3,9 ‰ an ^{34}S angereichert ist.

Tabelle 4.6: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von Depositionssulfat, $S_{\text{anorg.}}$ und $S_{\text{org.}}$, die Differenz Δ zwischen $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$ im A_p -Horizont der Standorte Bad Lauchstädt (BL) und Scheyern (S) im Vergleich zu Literaturangaben von CHAE & KROUSE (1986), SCHOENAU & BETTANY (1989) und MAYER (1992).

	vorliegende Studie		CHAE & KROUSE (1986)	SCHOENAU & BETTANY (1989)	MAYER (1992)
	BL	S			
System	Acker	Acker	Acker	Acker	Wald
S-Deposition	3,1 ‰	1,3 ‰	k.A.	6,0 ‰	1,0 ± 2,0 ‰
Horizont	A_p	A_p	0 - 15 cm	A_h	O- und A_h
$\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$	-0,2 bis 2,2 ‰	1,6 bis 1,9 ‰	-1,3 ‰	-3,0 ‰	-2,8 bis 2,4 ‰
$\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$	-0,4 bis 5,0 ‰	4,0 bis 4,5 ‰	*0,7 ‰	-1,4 ‰	-1,1 bis 3,4 ‰
Differenz Δ	0,2 bis -3,7 ‰	-2,4 bis -2,6 ‰	-0,6 ‰	-1,6 ‰	-0,5 bis -3,9 ‰

*über Konzentrationsangaben des Autors berechnet nach Gleichung [3.15]

Die Differenzen Δ zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des anorganischen Sulfats und des organisch gebundenen Schwefels sind in den ehemaligen Güllelastflächen (G+SM/B, G+SM/Ba, G+SM) und der ungedüngten Dauerbrache UN/B im Mittel mit $0,2 \pm 0,1$ bis $-1,1$ ‰ gering. In diesen Flächen wäre aufgrund hoher mikrobieller Aktivität (RACKWITZ 1996), im Vergleich zu den weiteren beprobten Flächen, eine deutliche Anreicherung von ^{34}S im residualen organischen Schwefel zu erwarten gewesen. Die niedrigen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des organisch gebundenen Schwefels legen jedoch dar, daß die Anreicherung von ^{34}S in organisch gebundenem Schwefel über Mineralisationsprozesse durch einen hohen Anteil an Stallmist- und GÜllerückständen und im Fall der Dauerbrachen zusätzlich durch frische Pflanzenstreu, beide mit geringeren ^{34}S -Gehalten, überlagert wird. In diesen Flächen kontrolliert das quantitativ dominierende Quellmaterial und nicht Isotopieeffekte die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des organisch gebundenen Schwefels. Durch den hohen Anteil an dem isotopisch "leichten" organischen Material weist das überwiegend der Mineralisation entstammende Sulfat in diesen Flächen niedrigere ^{34}S -Gehalte auf, als in den schlechter mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen mit höheren ^{34}S -Gehalten im S_{org} (Abb. 4.12).

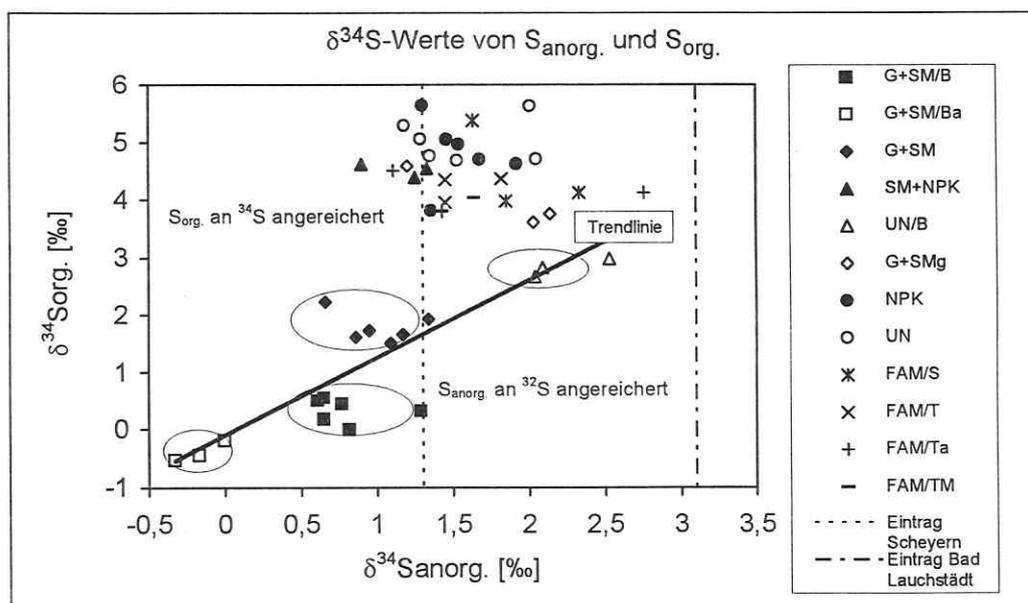


Abb. 4.12: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von anorganischem und organischem Schwefel. In Flächen mit hohen Anteilen an isotopisch "leichtem" organischem Material weist anorganisches Sulfat niedrigere ^{34}S -Gehalte auf, als in den schlechter mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen mit höheren ^{34}S -Gehalten im organisch gebundenem Schwefel.

Bei der Diskussion der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des organischen Schwefels ist jedoch zu berücksichtigen, daß zum einen durch Sulfatverlagerung kontinuierlich ^{32}S aus der belebten Bodenzone

entzogen wird und zum anderen über nachgelieferte organische Düngung und Pflanzenrückstände mit geringen $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnissen die bereits erfolgte Anreicherung an ^{34}S wieder überlagert wird. Insbesondere C-S wird überwiegend über Pflanzenrückstände (DAVID 1987) und damit voraussichtlich auch über Stallmist eingetragen. Daten von SCHOENAU & BETTANY (1989) und MAYER (1992) zeigen, daß speziell C-S geringe ^{34}S -Gehalte aufweist. Auf Flächen des Standortes Bad Lauchstädt waren die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Pflanzenbewuchses zwischen 0,6 ‰ (G+SM) und 3,0 ‰ (UN) leichter als die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des organisch gebundenen Schwefels der entsprechenden Flächen, d. h. sie korrelieren mit dem assimilierten, isotopisch leichten Sulfat der Bodenlösung. Gülle und Stallmistgaben und zumindestens frische Pflanzenrückstände bewirken daher eine Zunahme des ^{32}S -Gehaltes im gesamtem organischen S-Pool.

In den Flächen des Statischen Dauerdüngungsversuches SM+NPK, NPK und UN, der Randparzelle G+SMg und den in Scheyern beprobten Flächen (FAM/S, FAM/T, FAM/Ta, FAM/TM) sind die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des organischen Schwefels um ~ 2 ‰ bis 3 ‰ höher als in den ehemaligen Güllelastflächen und Dauerbrachen. Das überwiegend aus Mineralisationsprozessen stammende anorganische Sulfat weist gleichfalls höhere $\delta^{34}\text{S}$ -Werte auf (Tab. 4.5, Abb. 4.11). Die Differenz Δ zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von S_{org} und S_{anorg} beträgt zwischen $-2,2 \pm 0,9$ ‰ und $-3,7 \pm 0,4$ ‰. Da der Einfluß von organischen Dünger- und Ernterückständen in diesen Flächen geringer ist als in den ehemaligen Güllelastflächen und Dauerbrachen, wirkt sich der Einfluß von Isotopenfraktionierungen deutlich auf das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis von S_{org} und S_{anorg} aus. Die höchsten Anreicherungen an ^{34}S von über 3 ‰, wurden im organisch gebundenen Schwefel der Flächen des Statischen Dauerdüngungsversuches gemessen. In diesen Flächen hat sich durch die langjährig einheitliche Bewirtschaftung ein Fließgleichgewicht (vgl. 4.3.1) zwischen Aufbau und Abbau der organischen Substanz eingestellt. Aus diesem Fließgleichgewicht resultieren, unabhängig von der erfolgten Düngung und den unterschiedlich hohen Umsatzraten, sehr einheitliche Differenzen Δ . Der aus den vorliegenden Daten abgeleitete mittlere kinetische Anreicherungsfaktor für ^{34}S bei der Mineralisation der schwefelhaltigen organischen Substanz beträgt $-3,4 \pm 0,5$ ‰.

Die in Scheyern beprobten Flächen wurden in der Vergangenheit entsprechend gängiger Landwirtschaftspraktiken bewirtschaftet, das heißt z. B. wechselnde Düngung und Bewirtschaftung und ohne Viehhaltung in den letzten 20 Jahren. Die Differenz Δ zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von S_{org} und S_{anorg} weist mit $-2,6 \pm 0,2$ ‰ bis $-2,4 \pm 0,1$ ‰ deutlich eine Anreicherung von ^{34}S im organisch gebundenen Schwefel nach. Durch isotopisch "schweres" organisches Material zeigt das überwiegend der Mineralisation entstammende anorganische Sulfat höhere ^{34}S -Gehalte im S_{anorg} auf als die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Niederschlagsulfats (Abb. 4.11). Die geringfügige Anreicherung an ^{34}S im anorganischen Sulfat gegenüber dem Niederschlagsulfat muß daher durch eine Mischung mit isotopisch schwererem, mikrobiell

gebildeten Sulfat erklärt werden, welches jedoch gegenüber dem organischen S-Pool an ^{32}S angereichert ist.

Basierend auf der Hypothese, daß die Mineralisation von organisch gebundenem Schwefel mit einer Anreicherung von ^{34}S in den residualen Fraktionen dieses Abbauprozesses einhergeht, wurde versucht, die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der makroorganischen Substanz der Flächen G+SM/B, NPK und UN zu bestimmen (vgl. 4.3.5). Da es sich bei der makroorganischen Substanz nach MEIJBOOM *et al.* (1995) um relativ unzersetztes Pflanzenmaterial handelt, sollten zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten der makroorganischen Substanz und dem des bereits mit dem Mineralkörper verknüpften organischen Materials Differenzen bestehen. Aus den drei separierten Fraktionen lieferten jedoch nur vereinzelt Fraktionen ausreichende Mengen an S für eine Analyse der ^{34}S -Gehalte. Gleiches gilt für das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis von Fulvin- und Huminsäuren, welches nur in den Flächen G+SM/B und G+SM ermittelt werden konnte.

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der "mittleren" und "schweren" Fraktionen der makroorganischen Substanz der Fläche G+SM/B sind mit δ -Werten von $-1,1\text{‰}$ bzw. $-0,1\text{‰}$ gegenüber dem gesamten organisch gebundenem Schwefel ($0,3 \pm 0,2\text{‰}$) geringfügig um $-1,4\text{‰}$ bzw. $-0,4\text{‰}$ leichter. Diese Daten unterstützen die Annahme, daß Schwefel in den unterschiedlichen Abbaustadien der organischen Substanz unterschiedliche $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisse aufweist. Gleichzeitig wird deutlich, daß die mikrobielle Biomasse, nach MEIJBOOM *et al.* (1995) mit der makroorganischen Substanz assoziiert, vermutlich nicht an ^{34}S angereichert ist und damit eine bevorzugte Immobilisierung von ^{34}S während der Assimilation von Sulfat unwahrscheinlich erscheint. Aufgrund der niedrigen ^{34}S -Gehalte der makroorganischen Substanz der Fläche G+SM/B muß weiterhin angenommen werden, daß das isotopisch "leichte" Quellmaterial, nämlich der organische Dünger und die Pflanzenrückstände, im hohen Maße und noch relativ unzersetzt in der makroorganischen Substanz vertreten sind. Die Abreicherung von ^{34}S in der makroorganischen Substanz bedeutet überdies auch, daß die stabileren Ton-Humuskomplexe als Differenz zwischen dem gesamten Pool organisch gebundenen Schwefels und der makroorganischen Substanz für die Anreicherung des organisch gebundenen Schwefels an ^{34}S verantwortlich sind. Da die Ton-Humuskomplexe jedoch mit über 80 % den höchsten Anteil am gesamten organischen Schwefel ausmachen (vgl. 4.3.5), ist nur mit einer geringen Verschiebung von 1 ‰ bis max. 2 ‰ gegenüber den ermittelten $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des organisch gebundenen Schwefels zu rechnen. In den Flächen NPK und UN ist die Differenz der δ -Werte zwischen der "schweren" Fraktion der makroorganischen Substanz ($4,4\text{‰}$ bzw. $4,7\text{‰}$) und dem gesamten organischen S-Pools ($4,8 \pm 0,8\text{‰}$ bzw. $5,0 \pm 0,2\text{‰}$) nicht signifikant. Hingegen ist die "leichte" Fraktion ($0,7\text{‰}$) der Fläche NPK mit $-4,1\text{‰}$ deutlich gegenüber dem gesamten organischen S-Pool an ^{32}S angereichert. Da diese "leichte" Fraktion jedoch nur knapp 1 % des gesamten organischen Schwefels ausmacht, ist eine Zuordnung zu einer

spezifischen Quelle nicht möglich, da in Pflanzenrückständen wie Streu und Wurzeln aber auch in der mikrobiellen Biomasse selbst, weitaus höhere Anteile an Schwefel gebunden sind. In der "leichten" Fraktion der makroorganischen Substanz dieser Fläche können daher jeweils nur Aliquote der aktiven organischen Substanz vertreten sein.

Das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis von Fulvin- und Huminsäure konnte in Sickerwässern der Fläche G+SM/B bestimmt werden. Die Unterschiede zwischen den δ -Werten dieser beiden Fraktionen und den $^{34}\text{S}_{\text{org}}$ -Gehalt der Böden war jedoch gering. Der $\delta^{34}\text{S}$ -Wert der Fulvinsäure betrug 0,8 ‰ und der der Huminsäure 2,4 ‰. Gegenüber dem organisch gebundenen Schwefel dieser Fläche ($\delta^{34}\text{S}_{\text{org}} = 0,4 \pm 1,0$ ‰) ist die Fulvinsäure im Mittel damit geringfügig um 0,4 ‰ und die Huminsäure dagegen um 2,0 ‰ angereichert. In der Fläche G+SM reichten die extrahierten Mengen an DOC lediglich für eine Bestimmung des $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes der Fulvinsäure aus. In dieser Fläche entspricht der $\delta^{34}\text{S}$ -Wert der Fulvinsäure mit 1,7 ‰ dem des organisch gebundenen Schwefels von $\delta^{34}\text{S}_{\text{org}} = 1,7 \pm 0,2$ ‰. Von SCHOENAU & BETTANY (1989) wurde im A_p -Horizont eines natürlichen Bodens eine Anreicherung an ^{34}S von 2,6 ‰ in der Fulvinsäure gegenüber der Huminsäure festgestellt. Diese Anreicherung an ^{34}S könnte auf den nach FRENEY *et al.* (1975) und BETTANY *et al.* (1980) intensiveren "Turnover" der Fulvinsäuren gegenüber den Huminsäuren zurückgeführt werden. Die Vorstellung einer Abreicherung von ^{34}S in natürlichen Huminsäuren wird unterstützt durch eine Arbeit von KUSAKABE *et al.* (1976), der feststellte, daß leichte oder negative $\delta^{34}\text{S}$ -Werte mit alten, resistenten organischen Verbindungen assoziiert sind. In der Fläche G+SM/B verhält sich diese Beziehung jedoch umgekehrt, d.h. die Huminsäure ist gegenüber der Fulvinsäure um 1,6 ‰ schwerer. SCHOENAU & BETTANY (1989) konnten ähnliche Beobachtungen machen: Im A_p -Horizont der von den Autoren untersuchten Bodenform, jedoch unter Bewirtschaftung, war die Huminsäure um 2,7 ‰ gegenüber der Fulvinsäure angereichert. Hieraus könnte geschlossen werden, daß in einem natürlichen Bodenprofil bei geringerem Umsatz die relativ stabilen Bestandteile der organischen Substanz, wie z. B. Huminsäuren, primär von Umsetzungsprozessen ausgeschlossen sind und ihre ursprüngliche Isotopensignatur beibehalten. Durch eine Kultivierung der Böden werden jedoch auch zunehmend diese hochpolymeren komplexen organischen Verbindungen in den Abbau einbezogen und an ^{34}S angereichert werden.

Die wenigen Daten, die über die isotopische Zusammensetzung der makroorganischen Substanz und der Fulvin- und Huminsäuren erhoben werden konnten, erlauben *per se* keine Aussagen über Fraktionierungseffekte während Abbauprozessen. Jedoch zeigen auch diese wenigen Werte deutlich, daß der Umsatz der organischen Substanz mit einer Schwefelisotopendiskriminierung verläuft. Aus der Gesamtheit der vorliegenden $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der untersuchten S-Bindungsformen könnte folgender Trend abgeleitet werden: "Frische" Pflanzenrückstände und/oder organische Dünger sind an ^{32}S angereichert, wohingegen

residuale Verbindungen aus Abbauprozessen an ^{34}S angereichert sind, da das Endprodukt des mikrobiellen Abbaus -Sulfat- an ^{32}S angereichert ist. Entsprechend der erfolgten organischen und anorganischen Düngung zeichnet sich in den untersuchten Flächen hinsichtlich der Differenzen Δ ein Gradient ab, welcher demjenigen der organischen Substanz folgt, d. h. mit abnehmenden Gehalten an organischer Substanz ist diese einem intensiveren "Turnover" unterlegen und damit ansteigend an ^{34}S angereichert.

4.5. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis im anorganischen Sulfat

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des anorganischen Sulfats der in Bad Lauchstädt beprobten Flächen (Tab. 4.7) liegen zwischen $4,3 \pm 0,4 \text{ ‰}$ (G+SM/B) und $8,7 \pm 1,9 \text{ ‰}$ (UN) und steigen mit Abnahme der Gehalte an organischer Substanz der Böden an. Die im anorganischen Sulfat des Standortes Scheyern ermittelten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (Tab. 4.7) liegen bei ca. $4,5 \text{ ‰}$ (FAM/S, FAM/T) und ca. $7,2 \text{ ‰}$ (FAM/Ta, FAM/TM). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des anorganischen Sulfats aller beprobten Flächen sind gegenüber den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Niederschlagssulfat von $10,6 \text{ ‰}$ (vgl. 4.1) zwischen $1,9 \text{ ‰}$ (NPK) und $6,3 \text{ ‰}$ (G+SM/B) leichter.

Hinsichtlich der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flächen sind Immobilisation und Mineralisation als die relevanten Prozesse anzusehen, welche eine signifikante Veränderung des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses von anorganischem Sulfat bewirken können. Die $\delta^{18}\text{O}_{\text{anorg.}}$ -Werte weisen, wie die $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ -Werte, die unterschiedliche Beeinflussung des anorganischen Sulfats durch Niederschlagssulfat nach.

Unter der Voraussetzung, daß die Mineralisation von C-S zu SO_4^{2-} als biotische Oxidation analog der abiotischen Oxidation reduzierter S-Verbindungen verläuft, können Ergebnisse von Laborexperimenten mit reduzierten anorganischen S-Verbindungen (LLOYD 1968, SCHWARCZ & CORTECCI 1974) auf die Oxidation von C-S zu

Tabelle 4.7: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im anorganischen Sulfat (0 - 30 cm Tiefe).

Fläche	Probe- nahme	$\delta^{18}\text{O-S}_{\text{anorg.}}$ [‰]
G+SM/B	09/92	$4,7 \pm 0,9$
	04/93	$4,3 \pm 0,4$
G+SM/Ba	09/92	$4,9 \pm 0,8$
	G+SM	09/92
SM+NPK		04/93
	09/92	$8,5 \pm 1,5$
UN/B	09/92	$8,2 \pm 0,5$
	G+SMg	09/92
NPK		09/92
	UN	04/93
09/92		$7,6 \pm 1,0$
FAM/S	04/93	$8,7 \pm 1,9$
	09/92	$4,4 \pm 0,2$
FAM/T	09/92	$4,6 \pm 0,4$
FAM/Ta	09/93	$7,1 \pm 0,3$
FAM/TM	12/93	$7,3 \pm 0,6$

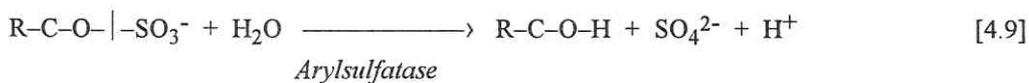
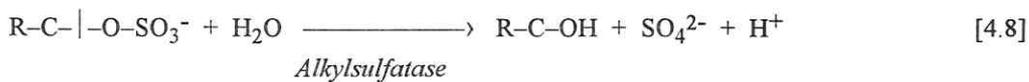
Mittelwerte \pm Standardabweichung n=3

SO_4^{2-} übertragen werden. Diese Übertragung bezieht sich auf die zu erwartende Verteilung von Sauerstoffmolekülen aus atmosphärischem O_2 und H_2O im neugebildeten Sulfat und auch auf die Isotopenfraktionierungen dieser Reaktion. Den Ergebnissen der Laborexperimente mit reduzierten anorganischen S-Verbindungen folgend wird bei der mikrobiell gesteuerten Mineralisation von C-S zu SO_4^{2-} sowohl Sauerstoff der Niederschlagswässer als auch atmosphärisches O_2 ins neugebildete Sulfat eingebaut. In diversen Arbeiten (VAN EVERDINGEN & KROUSE 1985, GÉLINEAU *et al.* 1989, MAYER *et al.* 1991, VAN STEMPVOORT *et al.* 1992, KNIEF & FRITZ 1992, MAYER *et al.* 1995a) wurde der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von mineralisiertem Sulfat daher über die allgemeine Gleichung [4.7] abgeschätzt, wobei X der Anteil des Sauerstoffs des Niederschlagswasser, ϵ die Anreicherungsfaktoren und $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Niederschlag und atmosphärischem O_2 sind:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}} = X * (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}) + (1 - X) * (\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \epsilon_{\text{O}_2}) \quad [4.7]$$

Nach LLOYD (1968) ist die abiotische Oxidation von reduzierten S-Verbindungen über Sauerstoff aus H_2O mit keiner Fraktionierung verbunden ($\epsilon = 0 \text{ ‰}$). Für die Oxidation über O_2 ermittelte der Autor einen Anreicherungsfaktor von $\epsilon = -8,7 \text{ ‰}$. MAYER (1995a) legte anhand eigener Ergebnisse und Bilanzen von LLOYD (1968), TAYLOR *et al.* (1984) und VAN EVERDINGEN & KROUSE (1985) bei der Mineralisation von C-S einen Anteil von 60 % bis 70 % an aus dem Wasser stammenden ^{18}O im neugebildeten Sulfat fest. Atmosphärisches O_2 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$) weist einen konstanten Wert von $\delta^{18}\text{O} = 23,5 \pm 0,3 \text{ ‰}$ auf (KROOPNICK & CRAIG 1972), wohingegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Niederschlagswässer negative δ -Werte aufweisen, jedoch regionalen und jahreszeitlichen Schwankungen unterliegen (vgl. 4.1). Am Standort Bad Lauchstädt wurde in den Jahren 1992 und 1993, über die Niederschlagshöhen gewichtet, ein mittlerer $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Niederschläge von $-8,6 \text{ ‰}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) ermittelt. Am Standort Scheyern lag der gewichtete Mittelwert bei $-9,8 \text{ ‰}$ (vgl. 4.1). Unter Verwendung der von MAYER (1995a) angegebenen Anteile an $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ und unter der Voraussetzung, daß die Fraktionierungsfaktoren von LLOYD (1968) unter den gegebenen Milieubedingungen auch für die Oxidation von C-S gültig sind, ergeben sich in erster Näherung nach Gleichung [4.7] $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im neugebildeten Sulfat von $-1,6$ bis $+0,8 \text{ ‰}$ (Bad Lauchstädt) und $-2,4$ bis $\pm 0,0 \text{ ‰}$ (Scheyern). Unter Einbeziehung der jahreszeitlichen Schwankungen der ^{18}O -Gehalte der Niederschläge, ergeben sich rechnerisch im Sommerhalbjahr höhere und im Winterhalbjahr niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im neugebildeten Sulfat. Im Vergleich zu den im Gelände gemessenen $\delta^{18}\text{O}_{\text{anorg.}}$ -Werten sind die über Formel [4.7] ermittelten δ -Werte zu niedrig. Hierüber wird deutlich, daß mikrobiell gebildetes Sulfat immer eine Mischung aus C-S und aus Ester-Sulfaten mineralisiertem Sulfat darstellen. Die Daten zeigen jedoch, daß die Mineralisation von C-S eine signifikante Abreicherung an ^{18}O im gesamten anorganischen Sulfat bewirken kann.

Bei der Mineralisation von Ester-Sulfaten zu anorganischem Sulfat kann nach den allgemeinen Reaktionsgleichungen [4.8] und [4.9] abhängig davon, ob Arylsulfatasen oder Alkylsulfatasen (FITZGERALD 1976, CLOVES *et al.* 1977) in den Prozess der Hydrolyse involviert sind, maximal ein Sauerstoffmolekül des Wassers in das neugebildete Sulfat eingebaut werden. Da die Hydrolyse von Ester-Sulfaten über die Aktivität der *Alkylsulfatasen* mit einer kompletten Abspaltung der $-O-SO_3^-$ -Gruppe verläuft [4.8], ist mit keiner Veränderung des $^{18}O/^{16}O$ -Verhältnisses im neugebildeten Sulfat zu rechnen. Über die Aktivität der *Arylsulfatasen* wird die $-SO_3^-$ -Gruppe der Ester-Sulfate vom organischen Rest abgespalten [4.9], d. h. maximal ein Sauerstoffmolekül des Wassers kann in das neugebildete Sulfat eingebaut werden. Die isotopische Zusammensetzung des über die Aktivität der *Arylsulfatasen* neugebildeten Sulfats kann jedoch nicht exakt berechnet werden, da die $\delta^{18}O$ -Werte der Ester-Sulfate nicht bekannt sind.



Eine Abschätzung der $\delta^{18}O$ -Werte der Ester-Sulfate ist nicht möglich, da auch unter der Voraussetzung, daß bei der Assimilation von Sulfat und der ~~zünftigen~~ Bildung der Ester-Sulfate die $\delta^{18}O$ -Werte des assimilierten Sulfats nicht verändert werden, nicht bekannt ist, zu welchen Anteilen Niederschlagssulfat (10,6 ‰) oder Bodensulfat ($4,3 \pm 0,4$ ‰ bis $8,7 \pm 0,2$ ‰, vgl. Tab. 4.7) von den Mikroorganismen aufgenommen und zu Ester-Sulfaten synthetisiert wird. Desweiteren ist vorstellbar, daß die Hydrolyse von Ester-Sulfaten über die *Alkylsulfataseaktivität* mit einer bevorzugten Aufspaltung der $R-C-^{16}O-SO_3^-$ -Bindung verläuft. Zusammenfassend läßt sich darlegen, daß bei der Mineralisation von C-S mit niedrigeren ^{18}O -Gehalten im neugebildeten Sulfat zu rechnen ist, als bei der Mineralisation von Ester-Sulfaten; Jedoch bewirkt auch die *Arylsulfataseaktivität* eine Abreicherung der ^{18}O -Gehalte im neugebildeten Sulfat von einigen Promill.

Da, je nach Reaktionspfad, die Mineralisationsprozesse unterschiedliche $\delta^{18}O$ -Werte im neugebildeten Sulfat bewirken, können aus den ^{18}O -Gehalten nur semi-quantitative Angaben hinsichtlich des Ausmaßes von Mineralisierungsprozessen abgeleitet werden. Die gegenüber dem Niederschlag abgereicherten $\delta^{18}O$ -Werte zeigen jedoch, daß das anorganische Sulfat aller Flächen anteilig über die Mineralisation von C-S und/oder Ester-Sulfate freigesetzt wurde. Die geringen $\delta^{18}O$ -Werte des anorganischen Sulfats in den ehemaligen Güllelastflächen G+SM/B,

G+SM/Ba und G+SM weisen nicht zwingend auf höhere Mineralisationsraten in diesen Parzellen hin. Da Sulfat eine Mischung von atmosphärischem und mineralisiertem Sulfat darstellt, würden niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwar einen höheren Anteil an mineralisiertem Sulfat bedeuten. Wie jedoch die Diskussion der C/S-Verhältnisse (vgl. 4.3.4) und der $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisse (vgl. 4.4.3) zeigte, scheint die Mineralisation von C-S in den ehemaligen Güllelastflächen, gegenüber der Mineralisation von Ester-Sulfaten, eine dominierende Rolle zu spielen. Demnach weisen die niedrigeren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte dieser Flächen auf einen höheren Anteil an aus C-S mineralisiertem Sulfat hin.

In den schlechter mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen SM+NPK, UN/B, G+SMg, NPK und UN sowie in den in Scheyern beprobten Flächen FAM/Ta und FAM/TM liegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit Werten zwischen $7,1 \pm 0,3$ (FAM/TM) und $8,7 \pm 0,2$ ‰ (NPK) um ca. 3 ‰ bis 4 ‰ höher als in den ehemaligen Güllelastflächen. Die niedrigeren δ -Werte der schlechter mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen sind zum einen auf den prozentual geringeren Anteil an mineralisiertem Sulfat zurückzuführen. Der höhere Anteil an Niederschlagssulfat allein kann diese höheren Werte jedoch nicht erklären. Im Zusammenhang mit den geringeren Gehalten an Pflanzen- und Stallmistrückständen ist der Einfluß von C-S in diesen Flächen vermutlich geringer. In diesen Flächen erscheint ein vergleichsweise höherer Umsatz von Ester-Sulfaten und die damit geringere Abreicherung an ^{18}O nicht unrealistisch.

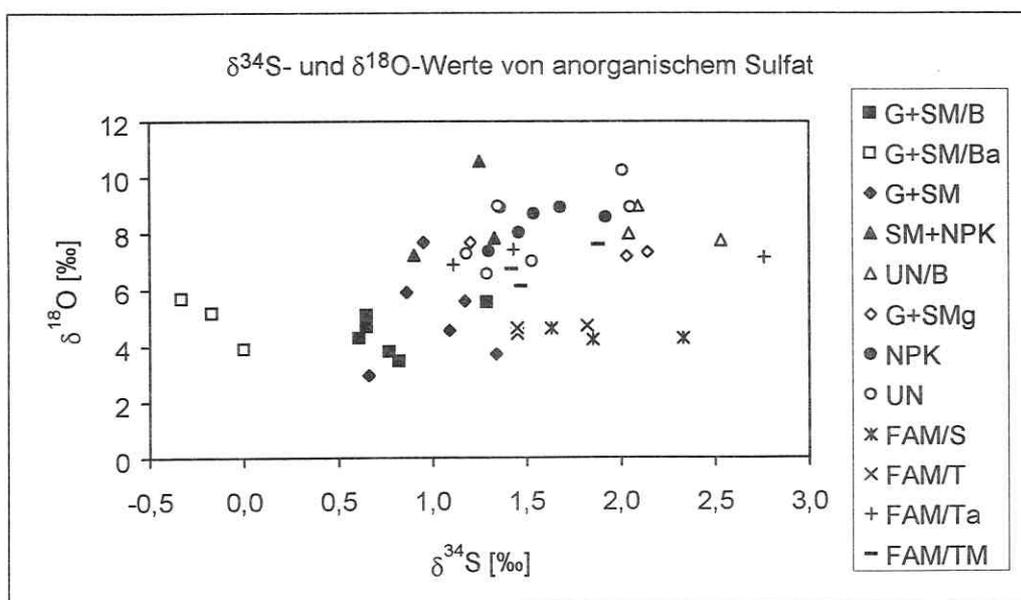


Abb. 4.13: $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von anorganischem Sulfat.

Die Flächen FAM/S und FAM/T weisen im Vergleich zu den Flächen FAM/Ta und FAM/TM deutlich niedrige $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von $4,4 \pm 0,2 \text{ ‰}$ und $4,4 \pm 0,4 \text{ ‰}$ auf, die deutlich um ca. 6 ‰ leichter sind als die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlagssulfats. Zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des anorganisch und organisch gebundenen Schwefels dieser vier Flächen bestehen keine großen Unterschiede (vgl. Tab. 4.5). Signifikante Unterschiede waren nur in den Gehalten und den prozentualen Anteilen des von $S_{\text{org.}}$ und $S_{\text{anorg.}}$ zu erkennen (vgl. Tab. 4.2). Die Flächen FAM/S und FAM/T wiesen vergleichsweise hohe $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte auf, welche auf einen höheren Anteil an mineralisiertem Sulfat schließen lassen könnte. Dieser würde sich jedoch gleichfalls auf die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des anorganischen Sulfats auswirken. Aufgrund der vorliegenden Daten kann daher nicht exakt geklärt werden, welche S-Quellen oder Umsetzungsprozesse für die niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Flächen FAM/S und FAM/T maßgebend sind.

4.6. TRITIUM-PROFIL IN DER UNGESÄTTIGTEN ZONE AM STANDORT BAD LAUCHSTÄDT

Tritium (^3H) entsteht auf natürliche Weise in der höheren Atmosphäre. Die natürlichen ^3H -Gehalte in den Niederschlägen in Mitteleuropa werden von MOSER & RAUERT (1980) mit 6 TU angegeben. Durch Kernwaffenversuche zwischen 1952 bis 1959 erhöhte sich der ^3H -Gehalt der Niederschläge in Mitteleuropa stark (≈ 400 TU) und erreichte nach einem kurzen Rückgang sein Maximum 1963 mit dem Tausendfachen der natürlichen ^3H -Konzentration (MOSER & RAUERT 1980). Heute liegt die ^3H -Konzentration der Niederschläge in Mitteleuropa noch bei ca. 20 TU. Nach der Infiltration der Niederschläge in die ungesättigte Zone nimmt die ^3H -Konzentration im Sickerwasser ab. In der obersten Bodenschicht vor allem durch Evapotranspiration und Verdunstung und in tieferen Horizonten entsprechend dem radioaktiven Zerfall (Halbwertszeit: 12,43 a). Die durch Kernwaffenexplosionen künstlich erzeugten ^3H -Gehalte der Niederschläge waren so hoch, daß auch bei nur geringer Zumischung dieser Wässer zu älteren Grund- oder Sickerwässern eine Altersdatierung rein über den radioaktiven Zerfall unmöglich geworden ist. Die ^3H -Konzentration in Grundwässern wird daher überwiegend zur Trennung der nach 1952 neugebildeten, tritiumreichen Grundwässer und älteren, tritiumarmen Grundwässern herangezogen. Der ^3H -Peak der Niederschläge von 1952-1963 kann in der ungesättigten Zone nur an Standorten mit geringer Sickerwasserbewegung oder mit relativ großen Flurabständen zum Grundwasser identifiziert werden (MOSER & RAUERT 1980). Der Grundwasserstand des Standortes liegt bei 12 m unter Geländeoberkante. Am Standort sind geringe Sickerwasserbewegungen zu verzeichnen, da für Bad Lauchstädt, im Vergleich zu anderen Lokalitäten Deutschlands, relativ geringe jährliche Niederschlagshöhen charakteristisch sind. Folglich ist die Versickerung und damit die Grundwasserneubildungsrate an diesem Standort äußerst gering. Fast jedes zweite Jahr sinkt der Bodenwasservorrat im Verlauf der Vegetationsperiode

in den Bereich des Welkepunktes und etwa jedes dritte Jahr wird während der winterlichen Auffüllphase die Feldkapazität nicht erreicht. Die mittleren langjährigen Versickerungsraten liegen, allerdings für mit Gras bewachsene Lößböden, im Durchschnitt bei 38 mm (DÖRING *et al.* 1995). Die geringe Versickerung und die intensive landwirtschaftliche Nutzung führten durch die Akkumulation von Kohlenstoff und Stickstoff zu einer Belastung des Standortes, der damit ein enormes Gefährdungspotential für benachbarte Systeme wie Atmosphäre und Grundwasser darstellt. Bei der Betrachtung des Wasserhaushaltes des Standortes stellte sich die Frage, ob der "Bomben-Peak" der Niederschläge von 1963 noch in der ungesättigten Zone des Standortes zu finden ist. Zu diesem Zweck wurden im Rahmen des STRAS-Projektes von MORITZ (MLU Halle-Wittenberg) am Standort Bad Lauchstädt, im Zusammenhang mit der Problematik der Nitratverlagerung aus der Fläche SM+NPK bis zu einer Profiltiefe von 650 cm Bodenproben entnommen und im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf ihre ^3H -Konzentrationen hin untersucht.

In Tab. 4.8 ist der Verlauf der gravimetrischen Wassergehalte sowie der ^3H -Konzentrationen und der ^2H - und ^{18}O -Gehalte des Bodenwassers im Vertikalprofil bis 650 cm dargestellt. Die Wassergehalte nehmen ab dem C-Horizont (Grenze A/C-Horizont in 50 - 60 cm) mit zunehmender Profiltiefe bis an die Lößuntergrenze bei ~250 cm ab. In dem unterlagernden Moränenmaterial wurden zwischen den einzelnen Profilabschnitten in durchlässigeren, sandig-kiesigen Horizonten (450 cm bis 550 cm) geringere Wassergehalte ermittelt, als in den ansonsten überwiegend tonigen Ablagerungen. Die $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Bodenwasseres liegen zwischen -58,3 ‰ und -69,6 ‰ bzw. -5,8 ‰ und -7,4 ‰. Ein Starkregenereignis, das die Wassergehalte bis ca. 50 cm durchaus beeinflussen könnte (KREISCHE *et al.* 1995) lag bereits mehrere Wochen vor der Probenahme zurück. Der Exzess der Meßwerte weicht mit -10,2 bis -11,5 extrem vom Deuteriumexzess $d_D = +10$ der Meteoric Water Line ab. Die ursprüngliche Isotopensignatur der Niederschläge wurde durch Evaporation und Gesteinswechselwirkungen verändert, mit der Folge einer Anreicherung der schweren Isotope im residualen Bodenwasser und einer Verschiebung des Deuteriumexzesses.

Die Ergebnisse der ^3H -Messungen weisen über die gesamte Profiltiefe eine Beeinflussung der Sickerwässer durch Niederschläge der letzten 4 Jahrzehnte nach (Tab. 4.8). Die ^3H -Konzentrationen der Niederschläge am Standort Bad Lauchstädt liegen in den 90er Jahren noch im Bereich von 10 - 20 TU (mündl. Mitteilung KOWSKI, UFZ). Die im Bodenwasser des A-Horizontes ermittelten ^3H -Konzentrationen liegen mit $22 \pm 3,3$ TU im Mittel geringfügig über den ^3H -Konzentrationen der letzten Jahre und steigen mit zunehmender Profiltiefe zunächst an. Der "Bomben-Peak" kann mit einer ^3H -Konzentration von $54,4 \pm 6,1$ TU im Tiefenabschnitt 250 cm bis 350 cm identifiziert werden. Im Vergleich zu der, aus der ^3H -Inputfunktion der Niederschläge abgeschätzten ^3H -Konzentration, ist die des "Bomben-Peaks"

durch Mischungseffekte bzw. Dispersionseffekte erniedrigt. Im Tiefenabschnitt 350 cm bis 650cm treten mit ca. 20 TU bis 38 TU zwar im Vergleich zum "Bomber-Peak" niedrigere ^3H -Gehalte auf, die jedoch höher als erwartet sind und unter der Annahme eines schneller fließenden Anteils des Sickerwassers erklärt werden. Zudem ist anzunehmen, daß die Versickerung nur sehr diskontinuierlich verläuft und eine Verlagerung des ^3H -Peaks nur im Winterhalbjahr oder Perioden mit Starkregenereignissen stattfindet d. h. wenn die Feldkapazität überschritten wird. Es ist daher sehr ungenau eine mittlere Verlagerung abzuleiten, die hier ca. 10 cm ausmachen würde. Bei einer Wasserkapazität von ca. 33 Vol.-% entspräche dies einer Sickerwasserrate von 30 mm/a.

Tabelle 4.8: Tiefenabhängigkeit der ^3H -Konzentration und der ^2H - und ^{18}O -Gehalte des Bodenwassers in einem Profilabschnitt der ungesättigten Zone am Standort Bad Lauchstädt. Zum Vergleich sind die ^3H -Konzentrationen und die ^2H - und ^{18}O -Gehalte des Niederschlags- und lokalen Grundwassers tabelliert.

Profiltiefe	$W_{\text{grav.}}$ [%]	$^3\text{H} \pm 2\sigma$ [TU]	$^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ [‰]	$^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ [‰]	Exzess
30-60 cm	16,6	$22,1 \pm 3,3$	-58,3	-5,8	-11,6
60-150 cm	12,0	$23,2 \pm 3,3$	-67,7	-7,2	-10,2
150-250 cm	9,1	$48,2 \pm 5,5$	-62,9	-6,4	-11,3
250-350 cm	10,3	$54,4 \pm 6,1$	-63,2	-6,3	-12,6
350-450 cm	12,7	$38,4 \pm 4,4$	-67,1	-6,9	-11,8
450-550 cm	10,8	$19,7 \pm 2,3$	-69,2	-7,4	-10,2
550-650 cm	12,2	$25,5 \pm 3,2$	-69,6	-7,4	-10,4
Niederschlag (1993)	—	16 bis 25	-62,0	-8,6	+6,7
Grundwasser	—	$16,2 \pm 1,3$	-67,2	-9,3	+7,0

5. ^{34}S -Markierungsversuch im Feld

Die unter definierten Versuchsbedingungen durchgeführten Laborinkubationen wurden durch einen Freilandversuch am Standort Scheyern ergänzt. Ziel dieses Feldversuches war es, den Verbleib bzw. die Verlagerung eines einmalig applizierten, isotopisch markierten Sulfats im Bodenprofil unter Freilandbedingungen zu verfolgen. Die Bestimmung der Gehalte und Isotopenzusammensetzung von organisch und anorganisch gebundenem Schwefel sollte Aufschluß darüber geben, in welcher S-Form und in welchem Ausmaß das applizierte Sulfat im Boden zurückgehalten wird. Zusätzlich lieferten die Profiluntersuchungen Informationen über die räumliche Verteilung der Schwefelgehalte und der natürlichen Isotopenzusammensetzung der verschiedenen S-Spezies im Vertikalprofil.

5.1. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die für den Markierungsversuch am Standort Scheyern auszuwählende Fläche mußte folgende Auswahlkriterien erfüllen:

- Die Versuchsfläche mußte Bestandteil des integrierten Pflanzenbaues sein, da auf Flächen des ökologischen Landbaues keine mineralischen Dünger ausgebracht werden dürfen.
- Ferner mußte die Fläche in einiger Entfernung zu den Probenahmeschächten des Versuchsbetriebes liegen, um eine Veränderung der natürlichen Stoffkonzentrationen der in diesen Schächten gesammelten Sickerwässer zu verhindern.
- Die Versuchsfläche sollte hinsichtlich Bodenart vergleichbar sein mit den im Laborversuch untersuchten Flächen FAM/S oder FAM/T.
- Um eine vertikale Wasserbewegung zu gewährleisten, wurde der Markierungsversuch im hydrologischen Winterhalbjahr durchgeführt. Gleichzeitig sollte sich auf der Fläche jedoch Pflanzenbewuchs befinden. Bedingt durch den Versuchszeitraum Winterhalbjahr bot sich als Auswahlkriterium die Kulturpflanze Winterweizen an.

Die oben genannten Auswahlkriterien konnten auf dem Acker 20 realisiert werden, welcher im südöstlichen Teil des Versuchsgutes Scheyern gelegen ist. Die Markierung wurde im nördlichen Teil dieser Ackerfläche ausgebracht. Bodenform dieser Fläche ist "tiefgründige Braunerde aus Lößlehm", welche gleichfalls auf der Versuchsfläche FAM/T ausgebildet ist. Die Markierungsfläche wurde als FAM/TM bezeichnet (vgl. 2.2.2). Auf dem Acker 20 war Winterweizen ausgesät, welcher zum Zeitpunkt der Markierung bereits ca. 10 cm lange Sprosse aufwies. Die Versuchsfläche ist nach NO in Richtung "Bach Ost" exponiert, mit einem mittleren Gefälle von 4 %. Die Markierung wurde auf einer 9 * 9 m großen Fläche ausgebracht, welche auf einer Höhe von 457,83 m ü. N.N. bis 458,85 m ü. N.N. liegt.

Die Markierung erfolgte am 06.12.1993. Es wurden 40,5 l $K_2SO_4^{2-}$ -Lsg. mit einer Konzentration von $30,5 \pm 1,4$ g SO_4^{2-} /l gleichmäßig über die Fläche verteilt aufgebracht. Umgerechnet entspricht diese Applikation einer Niederschlagsmenge von 0,5 mm und einer Eintragsmenge von 50,8 kg S/ha. Die isotopisch markierte $K_2SO_4^{2-}$ -Lsg. unterscheidet sich mit δ -Werten von $\delta^{34}S = 26,1 \pm 0,15$ ‰ und $\delta^{18}O = 14,5 \pm 0,15$ ‰ deutlich von den natürlichen $^{34}S/^{32}S$ - und $^{18}O/^{16}O$ -Verhältnissen des Niederschlages und S-Formen im Boden (vgl. Tab. 4.5). Zur Ermittlung der Fließgeschwindigkeit des Sickerwassers wurde der Markierungslösung NaCl zugegeben und das Cl^- als nichtreaktiver Tracer eingesetzt. Die Eintragsmenge betrug umgerechnet 14,98 kg Cl^- /ha. Zwei Tage vor Aufbringung der Markierung wurden mit dem Bohrstock in Abschnitten von je 10 cm bis zu einer Profiltiefe von 1 m Bodenproben entnommen (1. Probenahme, Termin 5 (vgl. Tab. 4.2, Tab. 4.5)) und die

Gehalte sowie die natürliche Isotopenzusammensetzung von S_t , S_{org} und S_{anorg} bestimmt. Zusätzlich wurden die Konzentrationen von Chlorid und DOC ermittelt. In vier Tiefenabschnitten wurden die C_t -Gehalte gemessen. Nach 115 Tagen, am 01.04.1994, erfolgte eine 2. Probenahme. Erneut wurden mit dem Bohrstock in Abschnitten von je 10 cm bis zu einer Profiltiefe von 1 m Bodenproben entnommen und die Gehalte von Chlorid, DOC und S_t , S_{org} und S_{anorg} sowie deren Isotopenzusammensetzung bestimmt.

5.2. HYDROLOGISCHE UND BODENPHYSIKALISCHE PARAMETER

Während des Versuchszeitraumes von ca. vier Monaten wurden die Niederschläge an der am nächsten zur Versuchsfläche gelegenen Klima-Basisstation B1 aufgefangen und registriert (Tab. 5.1). Die gefallene Feuchtd deposition wurde auf ihre 2H - und ^{18}O -Gehalte untersucht. Desweiteren wurden die $\delta^{34}S$ - und $\delta^{18}O$ -Werte des gelösten Sulfats bestimmt. Zur Ermittlung der Gesamt-S-Deposition wurden die Sulfatkonzentrationen der in einem "bulk"-Sammler aufgefangenen Niederschläge gemessen.

Diese klimatischen Parameter wurden am Standort Scheyern insgesamt über einen Zeitraum von ca. drei Jahren erfaßt (vgl. 4.2). Innerhalb dieses zeitlichen Rahmens spiegeln die Quantität und Qualität der Stoffeinträge während des Freilandversuches die für den Standort charakteristischen Eintragsverhältnisse wider. Die Gesamt-S-Deposition entspricht mit 2,2 kg S/ha den typischen Wintereinträgen; In der Vegetationsperiode Mai bis Oktober ist die Gesamt-S-Deposition aufgrund der höheren Niederschlagsmengen oftmals fast doppelt so hoch. Die während der vier Versuchsmonate bestimmten mittleren $\delta^{34}S$ - und $\delta^{18}O$ -Werte des Niederschlagssulfats stimmen mit Werten von $\delta^{34}S = 1,1 \pm 0,6 \text{ ‰}$ und $\delta^{18}O = 10,4 \pm 0,8 \text{ ‰}$ sehr gut mit den mittleren δ -Werten des Niederschlagssulfats während des gesamten Untersuchungszeitraumes von drei Jahren überein (vgl. 4.2).

Tabelle 5.1: Niederschlagssumme (ΣNS), Gesamtschwefeldeposition (ΣS), gewichtete mittlere $\delta^{34}S$ - und $\delta^{18}O$ -Werte des Niederschlags (Feuchtd deposition) sowie das Maximum und Minimum der δ^2H - und $\delta^{18}O$ -Werte des Niederschlagswassers am Standort Scheyern während des Versuchszeitraumes von vier Monaten.

	ΣNS [mm]	ΣS [kg/ha]	$\delta^{34}S_{SO_4^{2-}}$ [‰]	$\delta^{18}O_{SO_4^{2-}}$ [‰]	$\delta^2H_{H_2O}$ [‰]	$\delta^{18}O_{H_2O}$ [‰]
06.12.93 bis 01.04.94	273	2,2	$1,1 \pm 0,6 \text{ ‰}$	$10,4 \pm 0,8 \text{ ‰}$	MAX -47,0 MIN -126,3	MAX -6,6 MIN -16,9

In Tabelle 5.2 sind die Lagerungsdichte ρ_b , das Porenvolumen V_p sowie der gravimetrische ($W_{\text{grav.}}$) und volumetrische Wassergehalt ($W_{\text{vol.}}$) beider Probenahmezeitpunkte bis zur Profiltiefe von 100 cm aufgelistet. Der volumetrische Wassergehalt $W_{\text{vol.}}$ wurde über den im Labor bestimmten gravimetrischen Wassergehalt $W_{\text{grav.}}$ und die Lagerungsdichte ρ_b nach Gleichung [3.4] ermittelt. Das Porenvolumen V_p wurde über Gleichung [3.5] berechnet. Dieser Berechnung wurde eine Korndichte ρ_s von $2,63 \text{ g/cm}^3$ zugrunde gelegt (vgl. Tab. 2.5).

Tabelle 5.2: Lagerungsdichte ρ_b , sowie gravimetrischer ($W_{\text{grav.}}$) und volumetrischer Wassergehalt ($W_{\text{vol.}}$) bis zur Profiltiefe von 100 cm.

	ρ_b [g/cm ³]	V_p [Vol.-%]	06.12.93		01.04.94	
			$W_{\text{grav.}}$ [%]	$W_{\text{vol.}}$ [%]	$W_{\text{grav.}}$ [%]	$W_{\text{vol.}}$ [%]
0 - 10 cm	1,39	47,3	33 ± 1,8	45 ± 2,5	21 ± 1,2	29 ± 1,7
10 - 20 cm	1,39	47,3	21 ± 0,3	29 ± 0,4	21 ± 0,3	28 ± 0,4
20 - 30 cm	1,67	36,7	18 ± 0,4	30 ± 0,7	19 ± 0,6	31 ± 1,1
30 - 40 cm	1,51	42,5	18 ± 0,7	27 ± 1,0	18 ± 0,7	27 ± 1,1
40 - 50 cm	1,51	42,5	18 ± 0,5	28 ± 0,8	19 ± 0,7	28 ± 1,1
50 - 60 cm	1,53	41,7	19 ± 0,8	29 ± 1,2	19 ± 0,5	29 ± 0,8
60 - 70 cm	1,56	40,8	20 ± 0,6	31 ± 0,9	20 ± 0,2	32 ± 0,2
70 - 80 cm	1,56	40,8	22 ± 0,3	34 ± 0,5	20 ± 0,2	31 ± 0,3
80 - 90 cm	1,56	40,8	22 ± 0,5	34 ± 0,8	18 ± 1,4	29 ± 2,2
90 - 100 cm	1,56	40,8	24 ± 0,4	37 ± 0,6	20 ± 0,8	31 ± 1,2

* Quelle: FAM-DATENBANK

Da die Tongehalte mit steigender Profiltiefe von 22,5 Gew.-% (0 - 20 cm) bis 28,1 Gew.-% (80 - 100 cm) zunehmen, nimmt die Lagerungsdichte ρ_b mit steigender Profiltiefe gleichfalls zu (Tab. 5.2). Entsprechend der geringeren Lagerungsdichte ist das Porenvolumen im A_p -Horizont am höchsten ($V_p = 47 \text{ Vol.-%}$). Den höchsten Tongehalt von 33,7 Gew.-% weist der Tiefenabschnitt 20 - 30 cm auf. Analog hierzu ist die Lagerungsdichte dieses Abschnittes mit $1,67 \text{ g/cm}^3$ die höchste im gesamten Profil. Im Tiefenabschnitt 30 - 60 cm liegen die Porenvolumina bei ca. 42 Vol.-%, im Tiefenabschnitt 60 - 100 cm bei 41 Vol.-%. Die mittlere Verweilzeit des Sickerwassers ist in diesem tieferen Abschnitt daher kürzer als in den oberen 60 cm des Vertikalprofils. Der Vergleich zwischen Porenvolumina und den gravimetrischen und volumetrischen Wassergehalten zeigt, daß der Tiefenabschnitt 60 - 100 cm deutlich schlechter durchlüftet ist als die oberen Profilabschnitte. Am 06.12.93 sind die gravimetrischen und volumetrischen Wassergehalte höher als am 01.04.94.

5.3. VERLAGERUNG VON CHLORID

Die höchsten Chlorid-Gehalte mit den gleichfalls höchsten räumlichen Schwankungsbreiten wurden am Probenahmetermin 12/93 im A_p -Horizont ermittelt (Abb. 5.2). Die Chlorid-Gehalte nehmen an diesem Probenahmetermin im unterlagernden B-Horizont mit steigender Tiefe weiter ab. Die räumliche Variabilität wird ebenfalls kleiner. Im Dezember 1993 wurde mit der applizierten Markierungslösung Cl^- als Tracer ausgebracht (vgl. 5.1). Die Applikationsmenge von 14,98 kg Cl^-/ha entspricht umgerechnet in etwa den Chloridvorräten in 10 cm Profiltiefe am Probenahmezeitpunkt 12/93 (16 ± 3 kg Cl^-/ha). Gegenüber den Chloridvorräten im B-Horizont von 14 ± 1 $\mu g/g$ (30 - 40 cm) bis 3 ± 1 $\mu g/g$ (90 - 100 cm) ist die Cl^- -Applikationsmenge um ca. das 3 bis 5fache höher. Am Probenahmezeitpunkt 04/94 zeigen die Chlorid-Gehalte sehr einheitliche Werte von ≈ 2 $\mu g/g$ bis 3 $\mu g/g$ (Abb. 5.1).

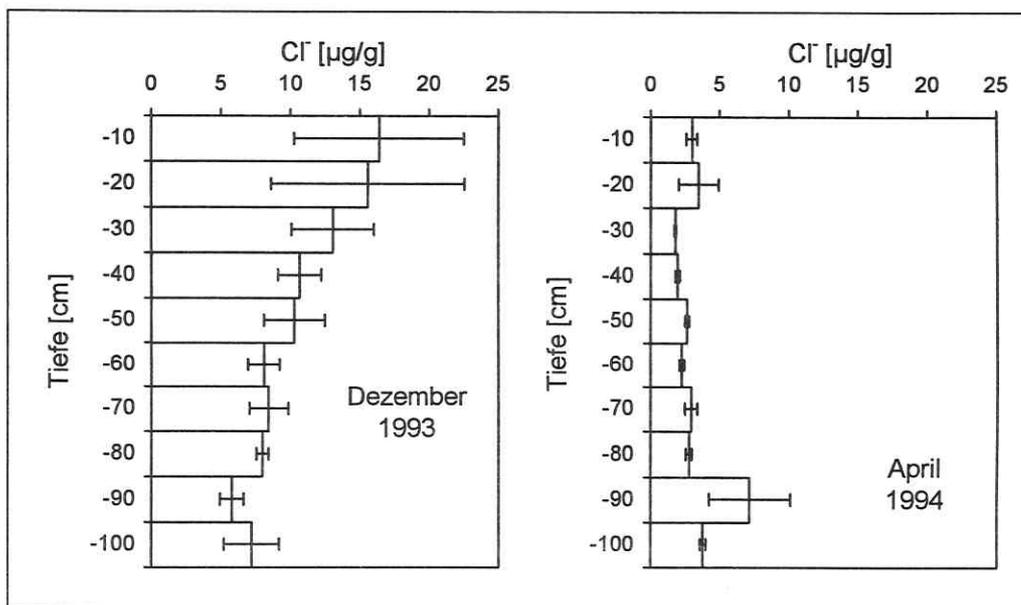


Abb. 5.1: Chlorid-Gehalte an den Probenahmezeitpunkten 12/93 und 04/94 (Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 3$)).

Obwohl im Dezember 1993 Chlorid appliziert wurde, wurden am Probenahmezeitpunkt 04/94 im gesamten Profil deutlich niedrigere Chlorid-Konzentrationen ermittelt als vier Monate zuvor (Abb. 5.1). Die geringeren Chlorid-Gehalte sind auf erhöhte Niederschläge im Winterhalbjahr gegenüber dem Sommerhalbjahr zurückzuführen. Das gelöste Anion Cl^- unterliegt dadurch einer starken Verdünnung und einer vertikalen Verlagerung. Die Identifizierung des über das Sickerwasser verlagerten " Cl^- -Peaks" ist daher undeutlich. Relativ zu den Chlorid-Gehalten des gesamten Profils am Probenahmezeitpunkt weist der Tiefenabschnitt 80 - 90 cm mit

Werten von $8 \pm 2 \mu\text{g/g}$ deutlich höhere Chlorid-Konzentrationen auf. Es wird angenommen, daß dieser "Cl-Peak" der verlagerten Beregnungslösung entstammt. Hierüber ergibt sich eine Fließgeschwindigkeit von $0,78 \text{ cm/d}$ im Winterhalbjahr.

5.4. DOC-PROFIL

Das Vertikalprofil der DOC-Gehalte an den Probenahmezeitpunkten 12/93 und 04/94 ist in Abb. 5.2 dargestellt. Am Probenahmezeitpunkt 12/93 werden die höchsten DOC-Konzentrationen mit der gleichfalls höchsten räumlichen Variabilität im huminstoffreichen A_p -Horizont (0-20 cm) gemessen.

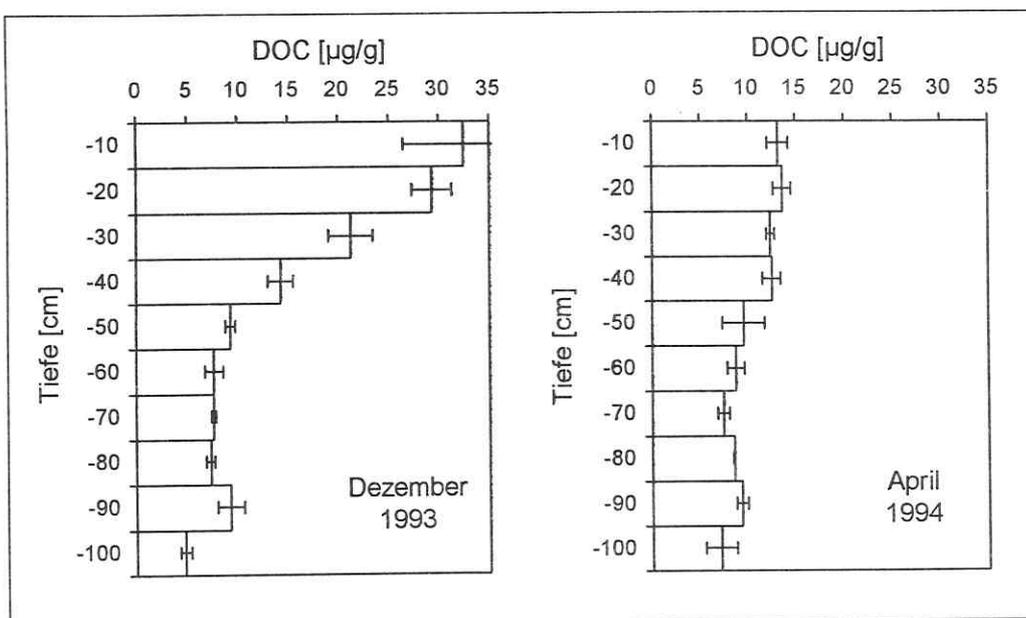


Abb. 5.2: DOC-Gehalte an den Probenahmezeitpunkten 12/93 und 04/94 (Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 3$)).

Im Vergleich zu den weiteren in Scheyern beprobten Flächen waren die DOC- und auch die S_{org} -Gehalte der Fläche FAM/TM im A_p -Horizont hoch (vgl. Tab. 2.6, Tab. 4.2). Diese Akkumulation von DOC wurde auf die Zufuhr eines organischen Düngers knapp 6 Monate vor der Beprobung zurückgeführt. Im unterlagernden B-Horizont sind die DOC-Gehalte deutlich geringer und nehmen mit steigender Tiefe weiter ab. Die räumliche Variabilität wird ebenfalls geringer. Die C_t -Gehalte nehmen vom A_p -Horizont bis zur Tiefe von 100 cm um bis zu ca. 80 % ab und betragen in den vier untersuchten Profilabschnitten $1,4 \pm 0,01 \%$ (0 - 10 cm),

$0,7 \pm 0,01$ % (30 - 40 cm), $0,5 \pm 0,01$ % (60 - 70 cm) und $0,2 \pm 0,01$ % (90 - 100 cm). Am Probenahmezeitpunkten 04/94 werden im A_p -Horizont merklich niedrigere DOC-Konzentrationen ermittelt als vier Monate zuvor (Abb. 5.2). Aufgrund der höheren Niederschlagsmengen im Winterhalbjahr unterliegt DOC einer höheren Verlagerung. Zudem ist die DOC-Nachlieferung über Mineralisationsprozesse in den kalten Wintermonaten geringer. Im Unterboden nehmen die DOC-Gehalte an diesem Probenahmetermin ebenfalls mit steigender Tiefe ab

5.5. SCHWEFELGEHALTE UND ISOTOPENZUSAMMENSETZUNG IM VERTIKALPROFIL

Die $S_{org.}$ - und $S_{anorg.}$ -Gehalte und -Vorräte an den Probenahmezeitpunkten 12/93 und 04/94 sind in Tab. 5.3 aufgelistet. Ferner ist der prozentuale Anteil der $S_{org.}$ - und $S_{anorg.}$ -Gehalte an den S_T -Gehalten vermerkt. In Abhängigkeit von den abnehmenden Gehalten an organischer Substanz sinken die $S_{org.}$ -Gehalte mit steigender Profiltiefe (Tab. 5.3). Diese Tiefenabhängigkeit der $S_{org.}$ -Gehalte wurde bereits von mehreren Autoren beschrieben. Das Ausmaß des S-Rückganges ist in erster Linie von der Bodenart abhängig (u. a. DHAMALA & MITCHEL 1995). An beiden Probenahmen werden die höchsten $S_{org.}$ -Gehalte im A_p -Horizont bestimmt. Die relative Verteilung der $S_{org.}$ -Gehalte im Vertikalprofil weist zwischen beiden Zeitpunkten keine wesentlichen Abweichungen auf. Im Mittel werden am Probenahmezeitpunkt 04/93 jedoch geringfügig niedrigere $S_{org.}$ -Gehalte ermittelt. An beiden Probenahmezeitpunkten sind in der Tiefe 0 - 90 cm über 90 % des gesamten Schwefels organisch gebunden. In den oberen 30 cm des Bodenprofils sogar über 97 %. Lediglich im Tiefenabschnitt 90 - 100 cm ist der prozentuale Anteil der $S_{org.}$ -Gehalte an den S_T -Gehalten < 90 % und beträgt 87 ± 1 % (12/93) und 82 ± 3 % (04/93).

Zwischen den Gehalten an wasser- und phosphatextrahierbarem Sulfat sind in allen Tiefen und an beiden Probenahmezeitpunkten keine signifikanten Unterschiede zu verzeichnen. Demnach ist der mengenmässig dominierende Anteil von Sulfat im Bodenwasser gelöst, unter Umständen wurde schwach sorbiertes Sulfat miterfaßt. Die Applikation des mineralischen S-Düngers zeigt eine deutliche Wirkung auf die $S_{anorg.}$ -Gehalte im Profil (Tab. 5.3). Am Probenahmezeitpunkt 12/93 sind die $S_{anorg.}$ -Gehalte im Tiefenabschnitt 0 - 30 cm im Mittel höher als am Probenahmezeitpunkt 04/94. Zu diesem Zeitpunkt sind dagegen im Tiefenabschnitt 40 - 90 cm die $S_{anorg.}$ -Gehalte um 17 ± 8 % (50 - 60 cm) bis 45 ± 11 % (70 - 80 cm) höher als vier Monate zuvor. Dies ist ein Anzeichen dafür, daß das applizierte Sulfat in diesen Profilschnitten zurückgehalten wurde. Die höchsten $S_{anorg.}$ -Gehalte werden an beiden Probenahmezeitpunkten jeweils im Abschnitt 90 - 100 cm Tiefe ermittelt.

Tabelle 5.3: Gehalte und Vorräte von $S_{org.}$ und $S_{anorg.}$ und deren prozentualer Anteil an den S_t -Gehalten im Profil bis zu einer Tiefe von 100 cm sowie das C_t/S_t -Verhältnis (Probenahmezeitpunkte 12/93 und 04/94).

Tiefe [cm]	C_t/S_t	$S_{org.}$ [$\mu\text{g/g}$]	$S_{org.}$ [kg/ha]	$S_{org.}$ [%]	$S_{anorg.}$ [$\mu\text{g/g}$]	$S_{anorg.}$ [kg/ha]	$S_{anorg.}$ [%]
12/93							
0-10	68	199 \pm 9	276 \pm 12	97 \pm 1	5 \pm 2	8 \pm 1	3 \pm 1
10-20	n.b.	209 \pm 5	289 \pm 7	98 \pm 1	5 \pm 2	7 \pm 2	2 \pm 1
20-30	n.b.	177 \pm 8	294 \pm 13	97 \pm 1	5 \pm 2	9 \pm 3	3 \pm 1
30-40	51	124 \pm 15	187 \pm 22	96 \pm 1	5 \pm 2	8 \pm 2	4 \pm 1
40-50	n.b.	103 \pm 10	155 \pm 16	96 \pm 1	4 \pm 1	7 \pm 1	4 \pm 1
50-60	n.b.	74 \pm 11	114 \pm 17	93 \pm 1	5 \pm 1	8 \pm 1	7 \pm 1
60-70	43	96 \pm 2	171 \pm 58	96 \pm 2	4 \pm 2	7 \pm 3	4 \pm 2
70-80	n.b.	97 \pm 1	156 \pm 31	97 \pm 1	3 \pm 1	5 \pm 1	3 \pm 1
80-90	n.b.	92 \pm 4	123 \pm 60	92 \pm 4	6 \pm 3	9 \pm 4	8 \pm 4
90-100	23	87 \pm 1	114 \pm 31	87 \pm 1	11 \pm 2	17 \pm 3	13 \pm 1
Summe			1879 \pm 27			84 \pm 2	
04/94							
0-10	n.b.	180 \pm 5	249 \pm 7	97 \pm 1	5 \pm 2	7 \pm 3	3 \pm 1
10-20	n.b.	184 \pm 3	254 \pm 4	98 \pm 1	3 \pm 1	4 \pm 1	2 \pm 1
20-30	n.b.	165 \pm 4	274 \pm 6	98 \pm 1	4 \pm 1	7 \pm 1	2 \pm 1
30-40	n.b.	124 \pm 14	187 \pm 21	95 \pm 1	6 \pm 1	9 \pm 1	5 \pm 1
40-50	n.b.	100 \pm 10	152 \pm 15	93 \pm 1	7 \pm 1	10 \pm 1	7 \pm 1
50-60	n.b.	73 \pm 10	112 \pm 16	92 \pm 1	6 \pm 1	10 \pm 1	8 \pm 1
60-70	n.b.	92 \pm 25	142 \pm 40	93 \pm 2	6 \pm 1	10 \pm 1	7 \pm 2
70-80	n.b.	91 \pm 17	142 \pm 26	94 \pm 1	6 \pm 1	9 \pm 1	6 \pm 1
80-90	n.b.	64 \pm 21	100 \pm 34	90 \pm 2	7 \pm 2	10 \pm 2	10 \pm 2
90-100	n.b.	59 \pm 8	91 \pm 13	82 \pm 3	12 \pm 2	19 \pm 2	18 \pm 3
Summe			1704 \pm 24			95 \pm 1	

Mittelwerte \pm Standardabweichung (n = 3)

Die $S_{org.}$ -Vorräte (Tab. 5.3) sinken in Abhängigkeit von den $S_{org.}$ -Gehalten und den Lagerungsdichten mit steigender Profiltiefe von 294 \pm 13 kg S/ha (20 - 30 cm) bis 114 \pm 31 kg S/ha (90 - 100 cm). Insgesamt sind auf einer Fläche von 1 ha und einer

Gesamtiefe von 1 m 1879 ± 27 kg S/ha vorrätig. Verglichen mit den Vorräten an organisch gebundenem Schwefel ist die Applikationsmenge des mineralischen S-Düngers mit 50,8 kg S/ha quantitativ gering. Anders stellt sich das Verhältnis zu den $S_{\text{anorg.}}$ -Vorräten dar, welche auf Fläche und Tiefe summiert insgesamt nur 84 ± 2 kg S/ha betragen. Die mineralische S-Applikation entspricht in ihrer Größenordnung ca. 60 % der gesamten $S_{\text{anorg.}}$ -Vorräte im Profil.

Am Probenahmezeitpunkt 12/93 wurde in vier Tiefenabschnitten das C_t/S_t -Verhältnis bestimmt (Tab. 5.3). Dieses zeigt mit steigender Profiltiefe einen Trend zu engeren Verhältnissen an. Diese Tatsache ist auf die relativ höhere Abnahme der C_t -Gehalte (vgl. 5.4) im Vergleich zu den S_t -Gehalten zurückzuführen. Durch die, wenn auch im Vergleich zum A_p -Horizont geringere, mikrobielle Aktivität wird in diesen tieferen Abschnitten des Profils Kohlenstoff relativ stärker abgebaut als Schwefel.

Eine einfache Bilanzierung der S-Vorräte an beiden Probenahmezeitpunkten und des S-Eintrages über die atmosphärische S-Deposition und die S-Düngung zeigt ein geringfügig negatives Saldo, d. h. am Probenahmezeitpunkt wurde ca. 6 % weniger Schwefel erfaßt als rechnerisch zu erwarten gewesen wäre. In dieser Bilanz fehlt jedoch der S-Entzug durch den Pflanzenbewuchs. Die Bestimmung des S_t -Gehaltes des Pflanzenbewuchses Winterweizen und dessen Biomassen erfolgte jedoch erst am 04.07.94. Die frische Pflanzenmasse betrug 8205 kg/ha. Bei einem Wassergehalt von 68 % entspricht diese Menge einer Trockensubstanzmasse von 2614 kg/ha. Der S-Gehalt des Winterweizens betrug zu diesem Zeitpunkt $0,6 \pm 0,2$ %. Umgerechnet auf die Trockenmasse entspricht diese Konzentration einer gesamten, durch Pflanzen entzogenen S-Menge von $15,7 \pm 1$ kg S/ha. Der $\delta^{34}S_t$ -Wert des Winterweizens wurde auf der markierten Fläche und auf einer 25 m entfernten unmarkierten Fläche des Ackers 20 bestimmt. Die Messungen zeigen eine Anreicherung von ^{34}S in den Ähren des Winterweizens von $2,6 \pm 0,4$ ‰ und in den Halmen eine Anreicherung an ^{34}S von $3,5 \pm 0,4$ ‰ gegenüber dem Winterweizen der unmarkierten Fläche. Bilanzierungen der Isotopenverhältnisse ergeben, daß auf der Markierungsfläche in den Ähren 11 ± 1 % und in den Halmen des Winterweizens 16 ± 2 % des gesamten Schwefels (S_t) aus dem isotopisch markierten Sulfat stammt.

Neben den Gehalten an $S_{\text{org.}}$ und $S_{\text{anorg.}}$ wurde deren $^{34}S/^{32}S$ -Verhältnis an beiden Probenahmezeitpunkten bis zur Profiltiefe von 100 cm bestimmt. Ferner wurde der $\delta^{18}O$ -Wert des $S_{\text{anorg.}}$ ermittelt. Die $\delta^{34}S$ - und $\delta^{18}O$ -Werte sind aus Tab. 5.4 zu entnehmen. Desweiteren ist die Differenz Δ zwischen den $\delta^{34}S_{\text{anorg.}}$ - und $\delta^{34}S_{\text{org.}}$ -Werten verzeichnet.

Tabelle 5.4: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von S_{org} und S_{anorg} , die Differenz Δ zwischen $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$, sowie der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert vom anorganischen Sulfat in den Tiefen 0 bis 100 cm (12/93).

Tiefe [cm]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$ [‰]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg}}$ [‰]	Differenz Δ $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$	$\delta^{18}\text{O}-\text{S}_{\text{anorg}}$ [‰]
0-10	$4,2 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$	$-2,6 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,4$
10-20	$3,7 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	$-2,2 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,3$
20-30	$4,2 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$-2,4 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,5$
30-40	$5,3 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,1$	$-3,1 \pm 0,4$	$6,9 \pm 0,8$
40-50	$6,3 \pm 0,6$	$1,8 \pm 0,4$	$-4,1 \pm 0,7$	$7,2 \pm 0,4$
50-60	$6,4 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,1$	$-4,0 \pm 0,6$	$7,7 \pm 0,7$
60-70	$6,3 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,3$	$-4,4 \pm 0,3$	n.b.
70-80	$6,0 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,1$	$-4,3 \pm 0,3$	$7,6 \pm 0,5$
80-90	$6,1 \pm 0,8$	$2,8 \pm 1,5$	$-3,3 \pm 0,7$	$8,8 \pm 1,0$
90-100	$5,5 \pm 0,7$	$2,2 \pm 0,5$	$-3,3 \pm 0,3$	$6,8 \pm 0,7$

Mittelwerte \pm Standardabweichung (n = 3)

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des organisch gebundenen Schwefels zeigen im Vergleich beider Probenahmezeitpunkte keine signifikanten Unterschiede (Tab. 5.4, Tab. 5.5). Auch wenn das isotopisch markierte Sulfat in der organischen Substanz immobilisiert wurde, kann aus dieser Immobilisierung kein signifikanter Anstieg der $\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$ -Werte erwartet werden, da die Applikationsmenge des mineralischen S-Düngers gegenüber den S_{org} -Gehalten mengenmässig zu gering ist. Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$ -Werte nehmen an beiden Probenahmezeitpunkten im Vertikalprofil zu. Die niedrigsten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von $\delta^{34}\text{S}_{\text{org}} = 3,7 \pm 0,2$ ‰ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{org}} = 4,2 \pm 0,1$ ‰ (Tab. 5.4) werden in dem huminstoffreichen Horizont 0 - 30 cm gemessen. In den tieferen Profilschnitten liegen die $\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$ -Werte zwischen $5,3 \pm 0,3$ ‰ und $6,4 \pm 0,5$ ‰ (Tab. 5.4) und sind damit gegenüber den oberen 30 cm des Profils im Mittel um $2,0 \pm 0,5$ ‰ schwerer. Die Anreicherung an ^{34}S im organisch gebundenen Schwefel ist auf die bevorzugte Mineralisation von ^{32}S zurückzuführen. Wie unter 3.5.3.3 diskutiert wird über Mineralisationsprozesse der residuale organisch gebundene Schwefel kumulativ an ^{34}S angereichert. Das Ausmaß der Anreicherung ist abhängig von den Anreicherungsfaktoren der Reaktionen. Insbesondere bestimmt jedoch der relative Anteil des aktiv an den Umsetzungsprozessen beteiligten organischen S-Pools den $\delta^{34}\text{S}$ -Wert.

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des anorganischen Sulfats liegen zwischen $1,4 \pm 0,1$ ‰ und $2,8 \pm 1,5$ ‰ (Tab. 5.4). Gegenüber dem mittleren $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Niederschlagssulfats von $1,3$ ‰ (vgl. 4.2) weisen die $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg}}$ -Werte geringfügig höhere ^{34}S -Gehalte auf. Demnach wird während der

Passage des Sickerwassersulfats durch die ungesättigte Bodenzone aus Mineralisationsprozessen stammendes Sulfat zugemischt, welches aufgrund der vorliegenden Daten isotopisch schwerer als das Niederschlagssulfat sein muß. Die Differenzen Δ zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von $S_{\text{anorg.}}$ und $S_{\text{org.}}$ betragen $-2,2 \pm 0,2 \text{ ‰}$ bis $-4,4 \pm 0,3 \text{ ‰}$, wobei in den oberen 30 cm des Profils geringere Differenzen Δ ermittelt werden (Tab. 5.4). In den tieferen Horizonten treten höhere Differenzen Δ auf, da zum einen der Anteil frischer Ernte- und Pflanzenrückstände mit niedrigeren $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnissen geringer ist und zum anderen die organische Substanz intensiver durch Abbauprozesse modifiziert wurde. Der Einfluß von Isotopenfraktionierungseffekten wirkt sich daher deutlich aus.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlagssulfats betragen im beobachteten Untersuchungszeitraum von drei Jahren im Mittel $10,6 \text{ ‰}$ (vgl. 4.2). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des anorganischen Sulfats im Vertikalprofil sind im Vergleich zu diesem Eintragswert mit Werten von $\delta^{18}\text{O} = 6,7 \pm 0,4 \text{ ‰}$ bis $\delta^{18}\text{O} = 8,8 \pm 1,0 \text{ ‰}$ (Tab. 5.4) um $1,8 \pm 1,0 \text{ ‰}$ bis $3,9 \text{ ‰}$ an ^{18}O abgereichert. Wie unter 3.5.4 diskutiert, resultiert diese Abreicherung an ^{18}O im Bodensulfat aus der Zumischung von isotopisch leichterem, aus Mineralisationsprozessen stammendem Sulfat. Bei der Mineralisation der organischen Substanz werden, abhängig davon, ob kohlenstoffgebundener Schwefel (C-S) oder Ester-Sulfate mineralisiert werden, zu unterschiedlichen Anteilen Sauerstoffmoleküle des Bodenwassers (negative $\delta^{18}\text{O}$ -Werte) in das neugebildete Sulfat eingebaut. Über das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis des anorganischen Sulfats können daher relative Angaben über das Ausmaß der Mineralisationsprozesse gemacht werden. Zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des anorganischen Sulfats im gesamten Profil bestehen im Mittel Differenzen von ca. 1 ‰ bis 2 ‰ . Im Rahmen der Schwankungsbreiten der Meßwerte sind die Unterschiede jedoch nur sehr gering. Die einheitlichen Werte indizieren, daß sich in den einzelnen Profilschnitten das Verhältnis der am Mineralisationsprozess beteiligten S-Formen C-S und Ester-Sulfate zueinander nicht wesentlich ändert. Da auch in den tieferen Abschnitten des Profils, wenn auch mit geringeren Mineralisationsraten, Sulfat neugebildet wird, würde die Zumischung dieses isotopisch leichten Sulfats zu dem jeweilig bereits verlagerten Sulfat insgesamt das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis herabsetzen. Hieraus würde eine Abnahme der ^{18}O -Gehalte des anorganischen Sulfats mit steigender Tiefe resultieren. Da in Abhängigkeit der Profiltiefe jedoch keine Änderung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zu registrieren ist, kann hieraus abgeleitet werden, daß sich das anorganische Sulfat bereits im obersten Tiefenabschnitt von 10 cm überwiegend aus Mineralisationssulfat zusammensetzt und Niederschlagssulfat quantitativ eine untergeordnete Rolle spielt.

Die nach einem Zeitraum von ca. vier Monaten am Probenahmezeitpunkt 04/94 ermittelten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von $S_{\text{org.}}$, sowie die $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von $S_{\text{anorg.}}$ sind in Tab. 5.5 aufgelistet. Gleichfalls wie am Probenahmezeitpunkt 12/93 wurde die Differenz Δ zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von $S_{\text{anorg.}}$ und $S_{\text{org.}}$ berechnet. Aufgrund der im Vergleich zu den

S_{org} -Gehalten quantitativ geringen Mengen an isotopisch markiertem Sulfat ist, wie bereits zuvor bemerkt, kein signifikanter Einfluß der Markierungslösung auf die $\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$ -Werte zu erkennen.

Tabelle 5.5: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von S_{org} und $S_{\text{anorg.}}$, die Differenz Δ zwischen $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$ sowie der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert vom anorganischen Sulfat in den Tiefen 0 bis 100 cm am Probenahmezeitpunkt 04/94.

Tiefe [cm]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$ [‰]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ [‰]	Differenz Δ $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$	$\delta^{18}\text{O}-S_{\text{anorg.}}$ [‰]
0-10	$4,7 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,5$	$-2,5 \pm 0,5$	$8,7 \pm 0,3$
10-20	$3,5 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,6$	$-0,8 \pm 0,9$	$8,4 \pm 0,3$
20-30	$5,1 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,2$	$-0,7 \pm 0,4$	$11,9 \pm 1,4$
30-40	$5,3 \pm 0,3$	$9,2 \pm 1,9$	$3,9 \pm 2,8$	$10,5 \pm 1,1$
40-50	$5,8 \pm 0,9$	$6,7 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,6$
50-60	$6,1 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,9$	$0,4 \pm 0,8$	$7,5 \pm 0,3$
60-70	$6,9 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,9$	$-0,2 \pm 0,9$	$11,4 \pm 0,8$
70-80	$6,4 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,7$	$-2,4 \pm 0,8$	$8,6 \pm 0,5$
80-90	$6,0 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,3$	$-2,2 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,4$
90-100	$6,3 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,5$	$-3,4 \pm 0,5$	$6,8 \pm 0,7$

Mittelwerte \pm Standardabweichung (n = 3)

Eindeutig weisen jedoch die $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ -Werte (Abb. 5.3) eine Zumischung der Markierungslösung nach. Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ -Werte betragen am Probenahmezeitpunkt 04/94 zwischen $2,2 \pm 0,5$ ‰ und $9,2 \pm 1,9$ ‰ (Tab. 5.5) und sind gegenüber den $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ -Werten am Probenahmezeitpunkt 12/93 um $0,5 \pm 0,4$ ‰ bis $7,1 \pm 1,5$ ‰ erhöht. In den Tiefenabschnitten 0 - 20 cm und 90 - 100 cm sind die Differenzen der $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ -Werte beider Probenahmezeitpunkte im Mittel $< 2,0$ ‰. Im Tiefenabschnitt 20 - 90 cm betragen die Unterschiede zwischen $2,2 \pm 0,7$ ‰ und $7,1 \pm 1,8$ ‰. Analog hierzu liegen die $\delta^{18}\text{O}_{\text{anorg.}}$ -Werte am Probenahmezeitpunkt 04/94 um bis zu $3,8 \pm 0,4$ ‰ über den δ -Werten vor Ausbringung der Markierungslösung (Tab. 5.5). Die Verlagerung der isotopisch markierten Lösung entspricht annähernd der Verlagerung des applizierten Chlorids (vgl. 5.3). Die ausgebrachte Markierungslösung ist im Versuchszeitraum von 115 d und einer Niederschlagsmenge 273 mm vertikal nicht weiter als 90 cm (Chlorid-Peak) verlagert worden. Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ -Werte im Tiefenabschnitt 80 - 90 cm weisen keine Zumischung der Markierungslösung nach. Demnach wird der Transport von Sulfat durch abiotische und/oder biotische Prozesse verzögert. Die Differenzen Δ zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von $S_{\text{anorg.}}$ und S_{org} sind

im Vergleich zum Probenahmezeitpunkt 04/94 entsprechend geringer, da die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des anorganischen Sulfats über die Markierungslösung künstlich erhöht wurden (Tab. 5.5).

Der prozentuale Anteil der Markierungslösung an den $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalten kann über Isotopenbilanzen nach Formel [5.1] berechnet werden.

$$X = \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}(94) - \delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}(93)}{26,1 - \delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}(93)} * 100 \quad [5.1]$$

X: Anteil der Markierungslösung am $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalt [%]
 $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}(93)$: mittlerer $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des $S_{\text{anorg.}}$ am Zeitpunkt 12/93 [‰]
 $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}(94)$: $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des $S_{\text{anorg.}}$ am Probenahmezeitpunkt 04/94 [‰]
 +26,1: $\delta^{34}\text{S}$ -Wert der Markierungslösung [‰]

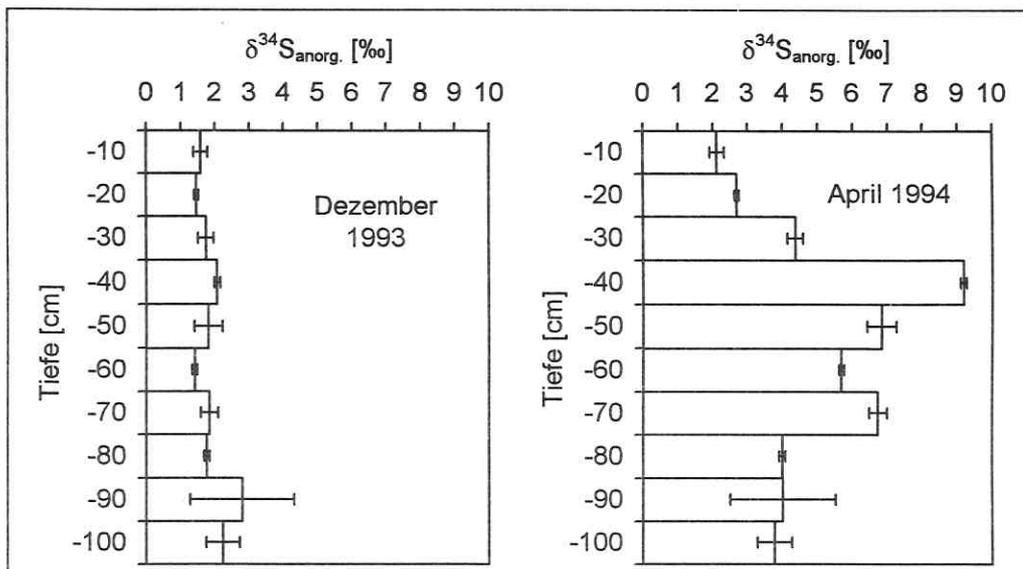


Abb. 5.3: $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ -Werte am Probenahmezeitpunkt 12/93 und nach Ausbringung der ^{34}S -Markierungslösung am Probenahmezeitpunkt 04/94 (Mittelwert \pm Standardabweichung).

Die Berechnungen wurden für jeden Tiefenabschnitt durchgeführt. Als natürlicher $\delta^{34}\text{S}$ -Wert ($\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}(93)$) wurde der mittlere $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des anorganischen Sulfats ($1,7 \pm 0,2$ ‰) im Tiefenabschnitt 20 - 80 cm am Probenahmezeitpunkt 12/93 herangezogen. Da die $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ -Werte zu diesem Zeitpunkt und in diesem Tiefenabschnitt Unterschiede $< 0,5$ ‰ aufweisen, ist anzunehmen, daß dieser $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ -Wert auch den "natürlichen Werten" am

Probenahmezeitpunkt 04/94 entspricht. Über die Bilanzierung der $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisse nach Formel [5.1] ergeben sich im Tiefenabschnitt 20 - 90 cm prozentuale Anteile des Markierungssulfats am gesamten anorganischen Sulfat von $9 \pm 1 \%$ (80 - 90 cm) bis $31 \pm 2 \%$ (30 - 40 cm). Der unregelmäßige Verlauf der $\delta^{34}\text{S}$ -Gehalte des anorganischen Sulfats im Tiefenprofil verdeutlicht, daß das markierte Sulfat nicht kontinuierlich verlagert wurde. Vor allem die hohen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in 30 - 40 cm Tiefe zeigen, daß der Sulfat-Transport verzögert und sehr diskontinuierlich verläuft. Über die Extraktionen des anorganischen Sulfats kann zum einen schwach sorbiertes Sulfat miterfaßt worden sein. Zum anderen ist anzunehmen, daß bereits von Mikroorganismen assimiliertes Markierungssulfat im weiteren Versuchszeitraum über deren Abbau wieder in anorganische Form überführt wurde.

6. Säulenversuche zur Schwefeldynamik in Agrarflächen

Der Transport des gelösten Anions Sulfat wird in der wasserungesättigten Zone neben der hydrodynamischen Dispersion besonders in den oberen 1 - 2 m durch eine ständige, räumlich und zeitlich differenzierte Veränderung des Wasservorrates und der Verlagerungsrichtung gesteuert (MATTHESS 1990, HÖLTING 1989). Vor allem im oberen Bodenhorizont wird die Mobilität von Schwefel durch physikalisch/chemische und mikrobielle Prozesse kontrolliert (u. a. TABATABAI 1986). Durch diese Retentionsmechanismen stellt die belebte Bodenzone eine wichtige Schutzbarriere für das darunterliegende Grundwasser dar (VOIGT 1990). Um das Transport- und Transformationsverhalten von Sulfat in verschiedenen Böden der Standorte Bad Lauchstädt und Scheyern zu untersuchen, wurden Laborversuche mit ungestörten Bodensäulen durchgeführt. Neben der Konzentration des über das Sickerwasser ausgetragenen Sulfats wurde sowohl dessen natürliche Isotopenzusammensetzung als auch die Veränderung durch den Einsatz eines isotopisch markierten Sulfats untersucht.

In einem ersten Säulenversuch wurden aus den unterschiedlich gedüngten Versuchsflächen G+SM, G+SM/B, NPK und UN des Standortes Bad Lauchstädt am Probenahmezeitpunkt 04/93 ungestörte Bodenmonolithe entnommen (vgl. 3.1.) und bei konstanten Wassergehalten in einer Säulenordnung ca. 14 Monate inkubiert. Die Säulen wurden kontinuierlich mit einer sulfatfreien CaCl_2 -Lösung beregnet. Dieser Versuch diente zur Ermittlung der Netto-Sulfatmineralisationsraten. Diese sollten in Beziehung gesetzt werden zu den Schwefelgehalten der Böden. Zum anderen wurde ein künstliches Schwefeldefizit erzeugt, um daraus Aussagen über veränderte Stoffflüsse infolge veränderter Stoffzufuhr abzuleiten.

In einem zweiten Säulenversuch wurden aus Flächen der Standorte Bad Lauchstädt und Scheyern (G+SM, G+SM/B, NPK, UN, FAM/S, FAM/T) am Probenahmezeitpunkt 09/92 ungestörte Bodensäulen entnommen (vgl. 3.1.) und bei konstanten Feuchte- und Temperaturbedingungen in einer automatisierten Mikrokosmenanlage ca. 7 Monate beregnet. Um zu beobachten, wie sich die unterschiedlichen Gehalte an organischer Substanz in den Böden auf den Umsatz von S-Dünger auswirken, wurde kontinuierlich isotopisch angereichertes CaSO_4 appliziert. Während des Versuches wurde die Konzentration und die isotopische Zusammensetzung von Sulfat im Sickerwasser gemessen. Aussagen über den Verbleib des applizierten Sulfats konnten durch eine Bilanzierung des am Versuchsende im Boden gefundenen Schwefels in den Kompartimenten S_{org} und S_{anorg} gemacht werden.

6.1. SÄULENMONOLITHE-VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Für den ersten Laborversuch wurden die im Gelände (04/93) in V2A-Säulen entnommenen ungestörten Bodenmonolithe in eine Säulenordnung (Abb. 6.1) des Institutes für Hydrologie (IFH) der GSF eingebaut. Eine prinzipielle Beschreibung der am IFH eingesetzten Säulenanlage kann aus KLOTZ (1992) entnommen werden.

Tabelle 6.1: Versuchsbedingungen und Meßgrößen des Säulenversuches.

VERSUCHSBEDINGUNGEN:		
Experimentalzeit:	444 Tage bei 21 °C	
Beregnungsmenge:	2 mm d ⁻¹	
Beregnungslösung:	5 mM CaCl ₂ -Lsg.	
Meßgrößen im Perkolat:	Konzentrationen	Isotopenverhältnisse
	SO ₄ ²⁻	δ ³⁴ S im Sulfat
	DOS*	δ ¹⁸ O im Sulfat
	DOC	δ ³⁴ S im DOS*
<hr/>		
Meßgrößen zu Beginn und am Ende des Versuches		
Bodenparameter:	S _t	δ ³⁴ S in S _t
	S _{anorg.}	δ ³⁴ S in S _{anorg.}
	S _{org.} *	δ ³⁴ S in S _{org.} *
		δ ¹⁸ O in S _{anorg.}

* berechnet

Die Bodenmonolithe wurden über eine MINIPLUS-Schlauchpumpe (FA. ABIMED) einmal täglich mit 2 mm einer 5 mM sulfatfreien CaCl_2 -Lsg. beregnet. Die geringe Beregnungsmenge von 2 mm/d wurde gewählt, um die Vergleichbarkeit des Laborversuches zu den geringen jährlichen Niederschlagsmengen von 450 bis 500 mm am Standort Bad Lauchstädt zu gewährleisten.

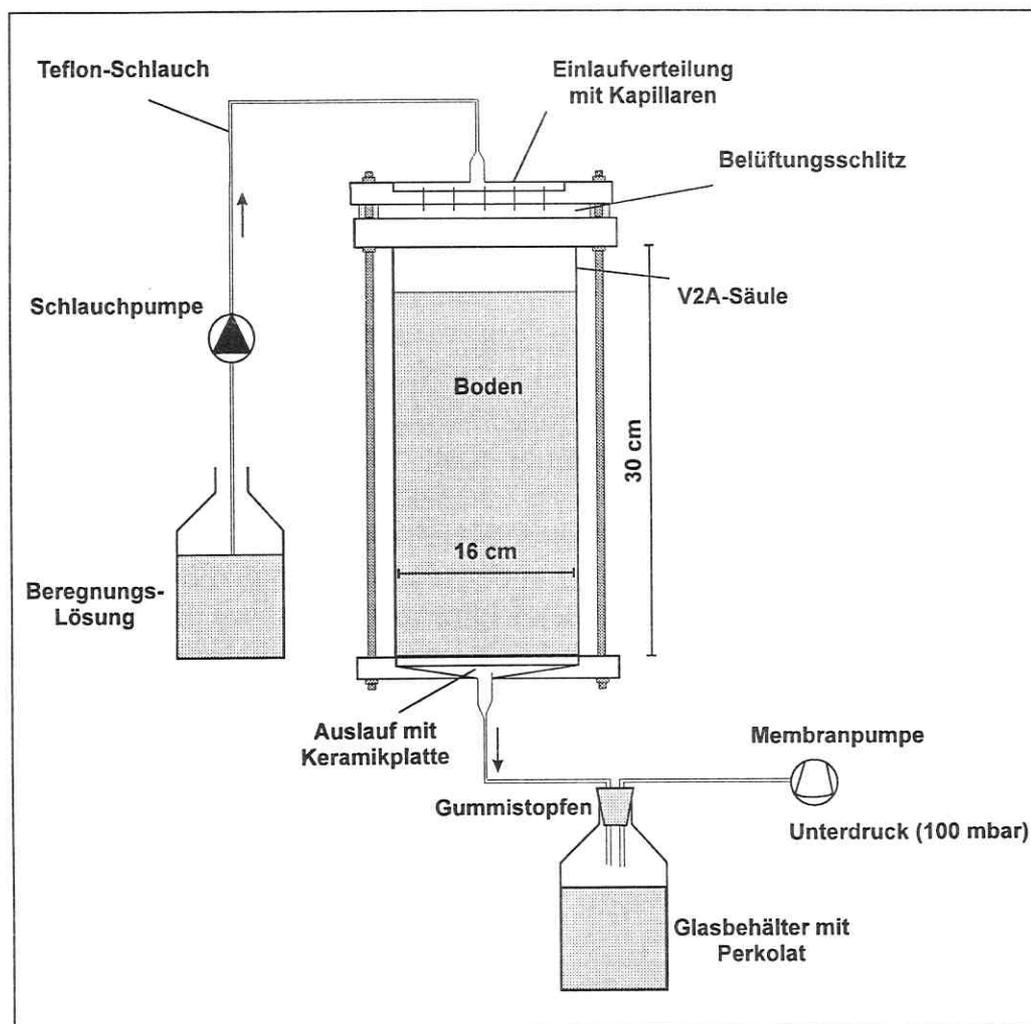


Abb. 6.1: Aufbau eines Säulenmonolithen. Insgesamt wurden 3*4 Monolithe eingesetzt.

Die Beregnungslösung wurde am Säulendeckel über 18 Kapillare ($\varnothing 0,5$ mm) auf die gesamte Bodenoberfläche ($\varnothing 201,06$ cm²) verteilt. Die CaCl_2 -Lsg. wurde eingesetzt, um Strukturveränderungen durch Tonmineralverlagerung infolge Dispergierung während des Versuches zu verhindern. Ein am Säulenboden über eine Membranpumpe permanent

angelegter Unterdruck von 100 mbar gewährleistete ungesättigte Bedingungen in den Bodensäulen. Das Wasserregime wurde während des gesamten Versuches konstant gehalten. Die Sickerwässer wurden durch einen Keramikfilter (Porengröße 10 μm , Fa. KPM - KÖNIGLICHE PORZELLAN MANUFAKTUR BERLIN) vorgefiltert, in Glasflaschen aufgefangen und in 7tägigen bzw. 14tägigen Intervallen entnommen. Vor der Bestimmung der Sulfat-, DOS- und DOC-Konzentrationen im Perkolat, wurden die Proben durch einen Polyamid-Filter (Porengröße 0,45 μm , FA. NUCLEPORE) gefiltert. Weiterhin wurden die ^{34}S - und ^{18}O - Gehalte von Sulfat im Perkolat ermittelt, sowie der ^{34}S -Gehalt des ausgetragenen gelösten organischen Schwefels (DOS). Nach Versuchsende wurden die Konzentrationen und die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der Fraktionen S_t und $S_{\text{anorg.}}$, sowie der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des $S_{\text{anorg.}}$ der gemessen.

6.1.1. Sickerwasserbewegung in den Säulenmonolithen

Die Verweilzeit von Sulfat in der ungesättigten Zone ist maßgeblich vom Fließverhalten des Wassers abhängig. Da sich die vier in Bad Lauchstädt beprobten Flächen hinsichtlich der Korngrößenverteilung nicht unterscheiden, wird die Wasserbewegung überwiegend durch die, vom Gehalt der organischen Substanz abhängigen Parameter Lagerungsdichte und Porengrößenverteilung bestimmt (vgl. 2.5).

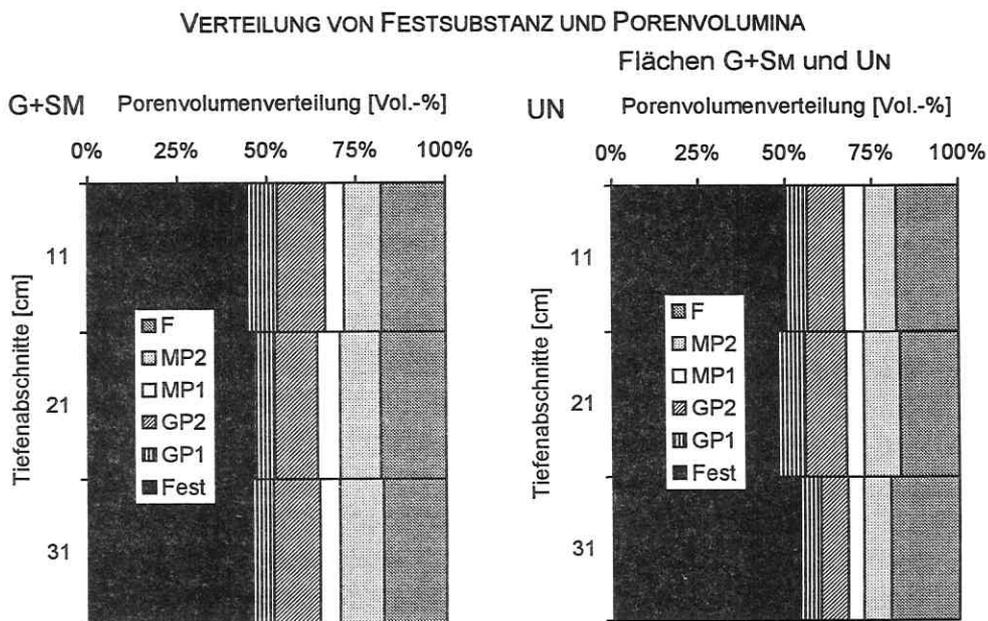


Abb. 6.2: Flächen G+SM und UN: Verteilung von Festsubstanz und Volumina von Fein- (F), Mittel- (MP1 +MP2) und Grobporen (GP1 +GP2). Daten aus KREISCHE *et al.* (1995).

In Abb. 6.2 ist die volumetrische Verteilung von Fein-, Mittel- und Grobporen sowie der Festsubstanz der Flächen G+SM und UN dargestellt (04/93), die hinsichtlich des gesamten Porenvolumens V_p das Maximum (G+SM) und Minimum (UN) der in Bad Lauchstädt beprobten Flächen darstellen.

Die Lagerungsdichte ρ_b , der volumetrische Wassergehalt ($W_{vol.}$) und das Porenvolumen V_p wurden über die Korndichte ρ_s nach dem Wiegen der Bodensäulen und der Bestimmung des gravimetrischen Wassergehaltes ($W_{grav.}$) über die Gleichungen [3.1] bis [3.5] bestimmt.

Bei stationärem Fließen entspricht die Beregnungshöhe von 2 mm theoretisch einer Durchflußmenge Q von 40,33 ml/d. Um jedoch im Luftraum über der Bodenoberfläche eine Aufstauung des mikrobiell produzierten CO_2 und einen O_2 -Mangel zu verhindern, war der obere Säulenrand durch einen ca. 1 cm hohen Belüftungsschlitz von dem Einlaufverteiler getrennt (vgl. Abb. 6.1). Während des Versuches kam es dadurch zwangsläufig zu konstanten Verdunstungsverlusten, die 8,5 % (G+SM/B), 6,8 % (G+SM), 4,3% (NPK) und 5,5 % (UN) der gesamten Beregnungsmenge betragen. Hieraus resultierten Durchflußmengen Q von 37 ml/d bis 38 ml/d (Tab. 6.2).

Die mittlere Verweilzeit (MVZ) des Sickerwassers in den Bodenmonolithen wurde nach Gleichung [6.1] berechnet:

$$MVZ = \frac{W_{vol.} * H * F}{Q} * \frac{1}{100} \quad [6.1]$$

MVZ:	mittlere Verweilzeit [d]
$W_{vol.}$:	Volumetrischer Wassergehalt [Vol.-%]
H:	Höhe der Bodensäule [cm]
F:	freie Oberfläche der Bodensäule [cm ²]
Q:	Durchflußmenge [cm ³ /d]

Die mittlere Durchflußgeschwindigkeit V_D ergibt sich dann aus Gleichung [6.2]:

$$V_D = \frac{H}{MVZ} \quad [6.2]$$

V_D	Durchflußgeschwindigkeit [cm/d]
H:	Höhe der Bodensäule [cm]
MVZ:	mittlere Verweilzeit [d]

In Abhängigkeit von der Lagerungsdichte ρ_b variierten die volumetrischen Wassergehalte W_{vol} bei einem Matrixpotential von $\psi = -100$ hPa zwischen 31 % und 39 %. Aus der Verteilung des Bodenwassers und dem Belüftungszustand der vier Flächen ergaben sich bei der Beregnungshöhe von 2 mm/d mittlere Verweilzeiten (MVZ) des Sickerwassers von 40 ± 2 bis 49 ± 3 Tagen (Tab. 6.2). Die Durchflußgeschwindigkeit V_D war in den Flächen NPK und UN entsprechend der geringeren Porosität und dem geringeren Anteil an wassergefüllten Poren mit ca. 0,60 cm/d entsprechend höher als in den Güllelastflächen (Tab. 6.2). Für die Interpretation der Ergebnisse ist dies insofern von Bedeutung, da auch die Reaktionszeit für chemische und mikrobiell katalysierte Prozesse in den Säulen mit geringer Verweilzeit der Sickerwässer verkürzt ist.

Tabelle 6.2: Lagerungsdichte (ρ_b), Korndichte (ρ_s), gravimetrischer Wassergehalt (W_{grav}), volumetrischer Wassergehalt (W_{vol}), Säulenfüllhöhe, Porenvolumen (V_p), Durchflußmenge (Q), mittlere Verweilzeit (MVZ) und Durchflußgeschwindigkeit (V_D) unter Versuchsbedingungen ($\psi = -100$ hPa).

Parameter	G+SM/B	G+SM	NPK	UN
ρ_b [g/cm ³]	1,06 ± 0,02	1,12 ± 0,03	1,29 ± 0,02	1,34 ± 0,03
ρ_s [g/cm ³]	2,46	2,46	2,56	2,57
W_{grav} [%]	34 ± 1	35 ± 1	25 ± 1	23 ± 1
W_{vol} [Vol.-%]	36 ± 1	39 ± 1	31 ± 1	31 ± 1
Säulenlänge [cm]	23,8 ± 1,3	23,6 ± 1,1	24,5 ± 0,9	24,2 ± 1,6
V_p [Vol.-%]	57,0 ± 0,8	54,5 ± 1,3	49,6 ± 0,7	47,9 ± 1,1
Q [ml/d] \cong 2mm/d	36,9 ± 3,2	37,6 ± 1,5	38,6 ± 2,7	38,1 ± 0,5
MVZ [d]	47 ± 2	49 ± 3	41 ± 1	40 ± 2
V_D [cm/d]	0,51 ± 0,01	0,48 ± 0,07	0,60 ± 0,12	0,60 ± 0,03

Mittelwerte ± Standardabweichung (n = 3)

6.1.2. Austräge an DOC

Der Austrag an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) aus den vier untersuchten Flächen war gemäß der unterschiedlichen Gehalte an organischer Substanz ungleich hoch (Abb. 6.3). In den ehemaligen Güllelastflächen G+SM/B und G+SM waren deutlich höhere Mineralisationsraten mit gleichfalls deutlich höherer Streuung zu verzeichnen als in den

Flächen NPK und UN, auf denen kein organischer Dünger ausgebracht wurde. Nach dem Auswaschen der vor der Probenahme in den Bodenmonolithen akkumulierten Mengen an DOC waren in allen Flächen konstante Mineralisationsraten zu verzeichnen. Die ab Tag 45 über die kumulativen Mengen von DOC ($n = 60$) ermittelten linearen Regressionen ergaben Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0,98$ (UN) und $r^2 = 0,99$ (G+SM/B, G+SM, NPK). Die Austräge an DOC waren im Versuchszeitraum in der Fläche G+SM/B ($118 \pm 34 \text{ mg/d} \cdot \text{m}^{-2}$) im Vergleich zur Fläche G+SM ($82 \pm 22 \text{ mg/d} \cdot \text{m}^{-2}$) im Mittel höher. Entsprechend der fehlenden organischen Düngung waren die DOC-Mineralisationsraten in den Flächen NPK und UN merklich geringer. In der mineralisch gedüngten Fläche NPK sind jedoch mit $25 \pm 6 \text{ mg/d} \cdot \text{m}^{-2}$ deutlich höhere Austräge an DOC zu verzeichnen als in der ungedüngten Fläche UN ($9 \pm 2 \text{ mg/d} \cdot \text{m}^{-2}$).

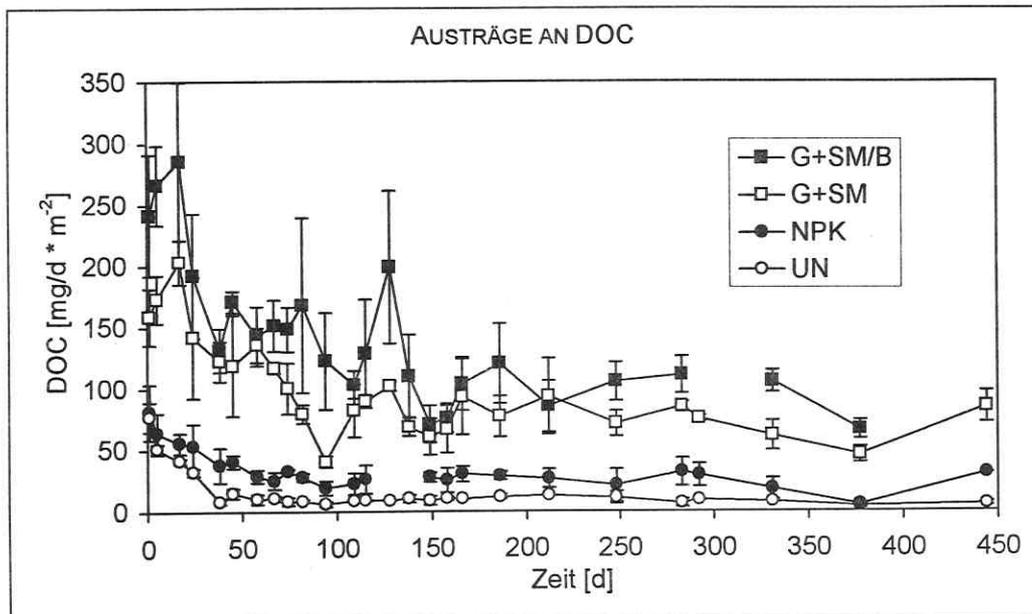


Abb. 6.3: DOC-Austräge der vier untersuchten Flächen in $\text{mg/d} \cdot \text{m}^{-2}$. In Abhängigkeit von den Gehalten der organischen Substanz ist die DOC-Mineralisation in den organisch gedüngten Flächen (G+SM/B, G+SM) deutlich höher als in den Flächen NPK und UN (Mittelwerte \pm Standardabweichung, $n = 3$).

Eine exakte Übertragung der im Labor ermittelten Mineralisationsraten auf Feldbedingungen ist jedoch nicht möglich, da vermutlich besonders die konstanten Feuchteverhältnisse während des Versuches die DOC-Mineralisation steigern. Die Abhängigkeit der DOC-Mineralisation vom Gehalt an organischer Substanz der vier untersuchten Flächen besteht dagegen sicherlich auch im Freiland. Die Umrechnung der im Perkolat gemessenen DOC-Konzentrationen zu

DOC-Raten ermöglichte einen besseren Vergleich der von den Perkolationsmengen abhängigen Austrägen an DOC. Um jedoch auch eine Vorstellung über die enorm hohen DOC-Konzentrationen zu erhalten, werden die Meßbereiche im Versuchszeitraum kurz genannt: ca. 4 mg/l bis 30 mg/l (UN), ca. 15 mg/l bis 30 mg/l (NPK) ca. 40 mg/l bis 130 mg/l (G+SM) und ca. 50 mg/l bis 180 mg/l (G+SM/B).

6.1.3. Austräge an Sulfat

Die Mineralisationsrate von Sulfat hängt von den die Aktivität der Mikroorganismen hauptsächlich beeinflussenden Parametern Temperatur, pH-Wert, Wassergehalt und Nährstoffangebot ab (u. a. FRENEY 1986). FRENEY *et al.* (1971) zeigten, daß in sterilen (autoklavierten) Böden keine Sulfatbildung stattfindet. STRICKLAND & FITZGERALD (1985) konnten bei Brutversuchen eine Erhöhung der Mineralisationsrate bei der Zugabe von ATP, Glucose, Succinat, Cellobiose und Cellulose nachweisen. Damit gelang es den Autoren, eine Abhängigkeit der Sulfatmineralisationsrate von dem Nährstoffangebot für schwefelumsetzende Mikroorganismen und vom Angebot katalytischer Enzyme nachzuweisen. Die Mineralisation der organischen Substanz zu Sulfat verläuft sehr rasch. In Laborversuchen wurde z. B. durch die Zugabe von Methionin eine Neubildung von Sulfat innerhalb 24 h bei 25 °C nachgewiesen (STRICKLAND & FITZGERALD 1984).

Der Abbau der organischen Substanz und die daraus abzuleitenden Abbaukonstanten der Netto-Sulfatmineralisation können über Reaktionen nullter oder erster Ordnung beschrieben werden (u. a. ELLERT & BETTANY 1988, N'DAYEGAMIYE *et al.* 1994):

$$\text{Mineralisationsraten nullter Ordnung: } C_t = k * t \quad [6.3]$$

$$\text{Mineralisationsraten erster Ordnung: } C_t = C_0 * e^{-kt}$$

$$\text{und damit } k = -\frac{1}{t} * \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) \quad [6.4]$$

C_t :	Konzentration SO_4^{2-} -S zur Zeit t [mg/m^2]
C_0 :	Anfangskonzentration $S_{\text{org.}}$ -Gehalt [mg/m^2]
t :	Zeit [d]
k :	Abbaukonstante [d^{-1}]

Das Anpassen von Exponentialfunktionen auf Abbaukurven des organisch gebundenen Schwefels ist jedoch nicht unproblematisch, da die Poolgröße von C_0 nicht bekannt ist und nur

geschätzt werden kann. Daher wurden a) die Sulfatmineralisationsraten gemäß Gleichung [6.4] auf den gesamten S_{org} -Gehalt der Böden bezogen und mit einer Anpassungsroutine berechnet. Da die gesamten S_{org} -Vorräte jedoch nicht vollständig mineralisierbar sind, wurde b) C_0 , als "potentiell mineralisierbarer S-Gehalt", gemäß Gleichung [6.4] gleichfalls zur Anpassung freigegeben.

Die SO_4^{2-} -Konzentrationen im ausgetragenen Perkolat lagen im Versuchszeitraum in folgenden Meßbereichen: ca. 8 mg/l bis 130 mg/l (UN), ca. 20 mg/l bis 225 mg/l (NPK), ca. 70 mg/l bis 440 mg/l (G+SM) und ca. 80 mg/l bis 350 mg/l (G+SM/B). Die im Perkolat gemessenen SO_4^{2-} -Konzentrationen [mg/l] wurden in Netto-Sulfatmineralisationsraten [mg/d * m^{-2}] umgerechnet. Diese Vorgehensweise ermöglicht einen exakten Vergleich der von den Perkolationsmenge abhängigen Austräge an Sulfat.

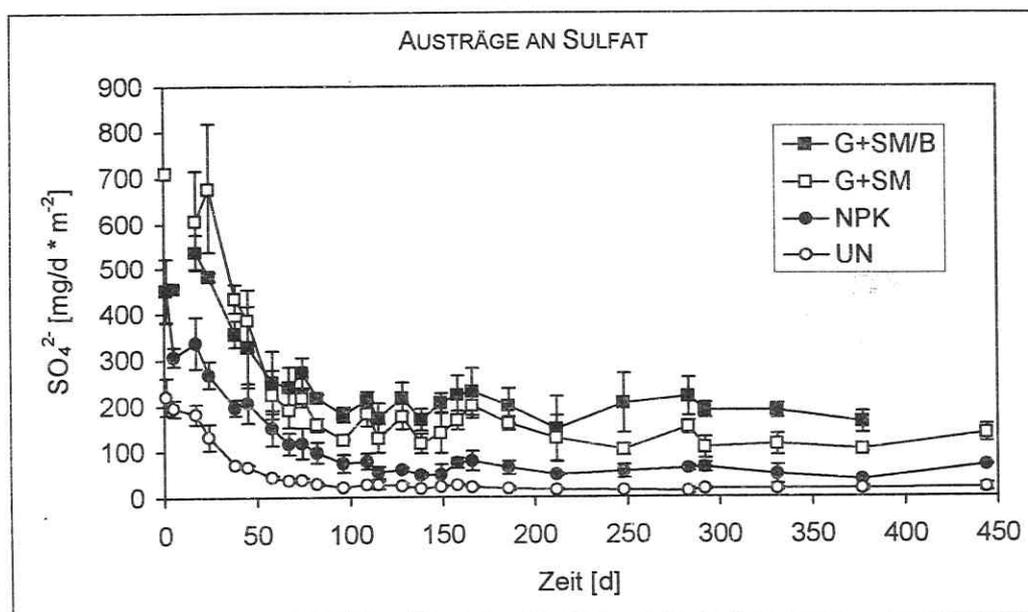


Abb. 6.4: Sulfat-Austräge der vier untersuchten Flächen. In Abhängigkeit von den Gehalten an organischem Schwefel ist die Netto-Sulfatmineralisation in den ehemaligen Güllelastflächen (G+SM/B, G+SM) deutlich höher als in den Flächen NPK und UN (Mittelwerte \pm Standardabweichung, $n = 3$).

Dem Gradienten der S_{org} -Gehalte folgend, war der Austrag an Sulfat, als Nettoprodukt der bodeninternen Immobilisations/Mineralisations-Prozesse, aus den vier untersuchten Flächen unterschiedlich hoch (Abb. 6.4). In den ehemaligen Güllelastflächen G+SM/B und G+SM waren deutlich höhere Mineralisationsraten mit gleichfalls deutlich höherer Streuung zu verzeichnen als in den Flächen NPK und UN. Die Ausbringung von Gülle + Stallmist liegt auf

der Fläche G+SM bereits 13 Jahre und auf der Fläche G+SM/B erst 7 Jahre zurück. Zusätzlich ist der Umsatz der organischen Substanz in der Fläche G+SM durch deren Bewirtschaftung gegenüber der Dauerbrache erhöht. Dadurch waren die Austräge an Sulfat in der Fläche G+SM/B im Vergleich zur Fläche G+SM im Mittel höher. In Abhängigkeit von den niedrigeren organischen Schwefelgehalten war die Sulfatmineralisation in den Fläche NPK deutlich geringer, jedoch höher als in der Fläche UN.

Aufgrund niedriger Wassergehalte und Sickerwasserbewegung vor der Entnahme der Bodenmonolithe wurde Sulfat durch Evaporation in den Böden akkumuliert. Wie in Abb. 6.4 zu erkennen ist, sanken nach dem Austrag des in den Bodenmonolithen akkumulierten Sulfats ab ca. einem durchflossenen wassergefüllten Porenvolumen die Netto-Sulfatmineralisationsraten aller Flächen zunächst relativ stärker ab, gefolgt von einem flacheren Kurvenverlauf. In der Literatur wurden unterschiedliche Angaben über den zeitlichen Verlauf der Mineralisation zu Sulfat gefunden. Während der Versuchsdauer abnehmende Mineralisationsraten wurden von WILLIAMS (1967) ermittelt. Dieser Autor, aber auch TABATABAI & AL-KHAFI (1980), N'DAYEGAMIYE *et al.* (1994) und MACDONALD *et al.* (1995) bestimmten jedoch auch konstante Raten oder eine rapide Sulfatfreisetzung zu Versuchsbeginn, gefolgt von einer niedrigeren, konstanten Mineralisationsrate (WILLIAMS 1967, N'DAYEGAMIYE *et al.* 1994). Eine verstärkte Immobilisation von Sulfat zu Versuchsbeginn wurde von BARROW (1961) und KOWALENKO & LOWE (1975b) registriert. Das Muster der Netto-Sulfatmineralisation konnte von keinem der Autoren einer spezifischen Bodeneigenschaft zugeordnet werden, oftmals bestand jedoch eine Korrelation zum C/S-Verhältnis der Böden.

Tabelle 6.3: S_{org} -Gehalte (= C_0) der vier untersuchten Flächen (04/93) sowie die Abbaukonstanten k der Sulfatmineralisation mit Korrelationskoeffizient r^2 .

Fläche	S_{org} [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$] = C_0	k [d^{-1}] * 10^{-5}	r^2
G+SM/B	1204 ± 38	1,15 ± 0,1	0,88
G+SM	1072 ± 54	1,10 ± 0,1	0,83
NPK	318 ± 6	0,79 ± 0,1	0,88
UN	250 ± 2	0,62 ± 0,1	0,74

Die Netto-Sulfatmineralisation wurde für alle vier Flächen ab Tag 82, nach ca. 2 ausgetauschten Porenwasservolumina bestimmt. Die Sulfatmineralisation wies in allen vier Fläche abnehmende Raten auf (Reaktionskinetik erster Ordnung). Die Anwendung der exponentiellen Kurvenanpassungen unter Verwendung des S_{org} -Gehalts als C_0 ergaben für die untersuchten Flächen in der Reihenfolge G+SM/B > G+SM > NPK > UN abnehmende

Abbaukonstanten k (Tab. 6.3). Wurde gleichfalls C_0 zur Anpassung freigegeben, resultierten hieraus unrealistisch niedrige Ausgangskonzentrationen an S_{org} . Verglichen mit den Netto-Stickstoffmineralisationsraten der Flächen, welche mit einer Reaktionskinetik erster Ordnung beschrieben werden und Bestimmtheitsmaße von $r^2 = 0,95$ bis $r^2 = 0,99$ aufzeigten (RACKWITZ 1996), ergeben die Korrelationskoeffizienten der exponentiellen Kurvenanpassungen für Sulfat in keiner Fläche optimale Bestimmtheitsmaße. Hierdurch wird deutlich, daß die Mineralisation zu Sulfat nicht nur über eine Kinetik erster Ordnung mit einem Abbauterm beschrieben werden kann. Bei der Mineralisation der organischen Substanz zu Sulfat scheinen sich die Abbaukurven einzelner schwefelhaltiger Komponenten zu überlagern, die wiederum unterschiedliche Abbaukonstanten und/oder -kinetiken aufweisen. Diese Entwicklung ist auf die mit zunehmender Versuchszeit abnehmenden Gehalte an leicht verfügbaren Verbindungen, das sinkende Nährstoffangebot an z.B. S, N, P und K und auch auf die damit verbundene Abnahme der mikrobiellen Biomasse zurückzuführen (vgl. RACKWITZ 1996). Zum leichtverfügbaren Nährstoffpool gehört auch die Zellsubstanz abgestorbener Mikroorganismen. Der in der toten Zellmasse gebundene Schwefel wird abgebaut und von Mikroorganismen re-assimiliert oder in Form von stabilisierter, organischer Substanz immobilisiert (u. a. FRENEY 1986). Ein weiterer Teil des zu anorganischem Sulfat abgebauten Zellmaterials kann jedoch auch verlagert und aus den Säulen ausgetragen werden. Ausgehend von dem Anteil an Biomasse-S am organisch gebundenen Schwefel von 2 - 3 % (SAGGAR *et al.* 1981a, GUPTA & GERMIDA 1988, 1989, WU *et al.* 1994) kann Schwefel aus abgestorbener Biomasse einen nicht unerheblichen Anteil am gesamten ausgetragenen Sulfat ausmachen. Das ursprüngliche Niveau, die Verfügbarkeit der schwefelhaltigen Substrate, aber auch die Anpassung der Mikroorganismen an die Versuchsbedingungen steuern daher maßgeblich den Verlauf der Netto-Sulfatmineralisation. Um die Mineralisationsraten der vier Flächen differenzierter zu beschreiben, müßte daher in die Reaktionskinetik erster Ordnung ein zweiter Abbauterm gefügt werden oder der Versuchszeitraum in verschiedene Zeitabschnitte gesplittet werden. Aufgrund der limitierten Datenanzahl während dieser beiden exponentiellen und/oder linearen Phasen wurde in Hinblick auf die Genauigkeit der Anpassung jedoch auf diese Vorgehensweise verzichtet.

In Tabelle 6.4 sind die Raten der Netto-Sulfatmineralisation der vier Flächen an Probenahmezeitpunkten aufgelistet, welche angepaßt auf die unterschiedlichen Verweilzeiten des Sickerwassers etwa 1,0; 1,5; 3,0; 6,0 und 8,0 durchflossenen wassergefüllten Porenvolumina entsprechen. Die S_{org} -Gehalte der vier Flächen am Säulenentnahmezeitpunkt 04/93, sowie das Verhältnis der Mineralisationsraten ($G+SM/B/G+SM/NPK/UN$) der vier Flächen können ebenfalls aus Tabelle 6.4 entnommen werden. Das Verhältnis der Mineralisationsraten änderte sich während des Versuches. Bezogen auf das Verhältnis der S_{org} -Gehalte der vier Flächen von ca. 5/4/1/1 unter Geländebedingungen, entspricht unter Versuchsbedingungen die

Verteilung der Netto-Sulfatmineralisation nach 1,0 durchflossenen wassergefüllten Porenvolumina (ca. 5/5/3/1) diesen am besten. Das Verhältnis G+SM/B/G+SM und NPK/UN verbleibt während des Versuches relativ konstant. Mit fortschreitender Versuchsdauer wird das Verhältnis dieser beiden "Gruppen" zueinander jedoch immer größer, da in den Flächen NPK und UN die Netto-Sulfatmineralisationsraten relativ stärker absinken. Durch das sinkende Sulfatangebot in der Bodenlösung re-assimiliert die Mikroorganismenpopulation dieser Flächen im höheren Maße Sulfat, der S-Umsatz wird effektiver und der Sulfataustrag damit niedriger. Diese Beobachtungen entsprechen Ergebnissen von SCHOENAU & GERMIDA (1992). Die Autoren konnten aufzeigen, daß Böden mit hohen C/S-Verhältnissen, wie die Flächen NPK und UN, niedrige Netto-S-Mineralisationsraten aufweisen. Die Abnahme leicht verfügbarer Substanzen wirkte sich in der Fläche UN besonders stark aus. In dieser wird nach ca. 8,0 durchflossenen wassergefüllten Porenvolumina ca. 80 % weniger Sulfat freigesetzt als zuvor bei ca. 1,5 durchflossenen wassergefüllten Porenvolumina. In den ehemaligen Güllelastflächen G+SM/B und G+SM und der Fläche NPK wird im Vergleich dazu nur ca. 31 %, ca. 47 % und ca. 58 % weniger Sulfat ausgetragen.

Tabelle 6.4: Sulfat-Mineralisationsraten bei 1,0; 1,5; 3,0; 6,0 und 8,0 durchflossenen wassergefüllten Porenvolumina (PV_{H_2O}), das Verhältnisse der Mineralisationsraten der vier Flächen zueinander (G+SM/B/G+SM/NPK/UN), sowie die $S_{org.}$ -Gehalte der Flächen (04/93).

	PV_{H_2O}	G+SM/B	G+SM	NPK	UN
SO_4^{2-} [mg/d * m ⁻²]	ca. 1,0	328 ± 88 5 ± 2	385 ± 66 5 ± 1	197 ± 17 3 ± 0,1	71 ± 2 1 ± 0,1
SO_4^{2-} [mg/d * m ⁻²]	ca. 1,5	272 ± 31 7 ± 2	217 ± 18 6 ± 2	117 ± 23 3 ± 0,5	37 ± 4 1 ± 0,2
SO_4^{2-} [mg/d * m ⁻²]	ca. 3,0	206 ± 21 8 ± 1	139 ± 44 10 ± 1	60 ± 5 2 ± 0,2	25 ± 5 1 ± 0,1
SO_4^{2-} [mg/d * m ⁻²]	ca. 6,0	219 ± 40 14 ± 1	107 ± 21 10 ± 1	56 ± 6 4 ± 0,3	15 ± 1 1 ± 0,2
SO_4^{2-} [mg/d * m ⁻²]	ca. 8,0	183 ± 24 10 ± 2	114 ± 5 8 ± 2	48 ± 8 3 ± 0,1	17 ± 2 1 ± 0,1
$S_{org.}$ [µg/g]	04/93	1204 ± 38 5 ± 0,1	1072 ± 54 4 ± 0,2	318 ± 6 1 ± 0,1	250 ± 2 1 ± 0,1

Mittelwerte ± Standardabweichung (n = 3).

Obwohl die, die Mineralisation von Sulfat hauptsächlich steuernden Parameter Temperatur und Bodenfeuchte während des gesamten Versuches konstant gehalten wurden und trotz der auf den Standort Bad Lauchstädt angepaßten Beregnungshöhen ist eine genaue Übertragung der

Mineralisationsraten auf Freilandbedingungen nicht zulässig, da während des Versuches das Konzentrations-Gleichgewicht zwischen Biomasse-S und gelöstem Sulfat im Boden durch die kontinuierliche Sulfatverlagerung stetig verschoben wurde. Die Abhängigkeit des Sulfataustrages von Gehalt und Zusammensetzung der organischer Substanz der vier untersuchten Flächen kann jedoch auf Freilandbedingungen übertragen werden.

6.1.4. $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}$ im Sulfat

In Abb. 6.5-A bis 6.5-D sind die $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des im Perkolat gesammelten Sulfats dargestellt. Das aus den Säulenmonolithen der Flächen G+SM/B und G+SM ausgetragene Sulfat wies im Mittel geringere ^{34}S -Gehalte auf als das Sulfat der Flächen NPK und UN. Diese Beobachtungen entsprechen den Analysen des anorganischen Sulfats der vier Flächen unter Feldbedingungen (vgl. Tab. 4.5). Das vor der Probenahme im Boden befindliche Sulfat wurde ab ca. Tag 58 aus den Säulen ausgetragen. Bei dem im weiteren Versuchsverlauf analysierten Sulfat handelt es sich um neugebildetes, mineralisiertes Sulfat. Da in den Böden keine signifikanten Mengen an adsorbiertem Sulfat gefunden wurden, ist die Zumischung von durch Desorption gelöstem Sulfat mit abweichenden $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnissen unter Versuchsbedingungen als vernachlässigbar einzustufen. Wie unter 4.4.3. diskutiert, verläuft die Mineralisation der organischen Substanz zum Endprodukt Sulfat als Nettoeffekt mit einer bevorzugten Freisetzung von ^{32}S . Die gegenüber dem organisch gebundenen Schwefel isotopisch leichteren δ -Werte des im Perkolat wiedergefundenen neugebildeten Sulfats bestätigen diese Aussage. In den Sickerwässern der Flächen G+SM/B und G+SM veränderten sich die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des ausgetragenen Sulfats während des gesamten Versuchszeitraumes nicht. In der Fläche NPK war ein leichtes Absinken der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zu verzeichnen. Die zeitliche Änderung der Sulfatmineralisationsraten spiegelt sich in den δ -Werten des neugebildeten Sulfats nicht wider. Die konstanten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von $0,2 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (G+SM/B), $1,1 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (G+SM) und $2,2 \pm 0,4 \text{ ‰}$ (NPK) indizieren, daß der für die Flächen spezifische, potentiell mineralisierbare S-Pool sehr groß ist und sich hinsichtlich seiner Zusammensetzung während des Versuches nicht grundlegend ändert. Dieser an der Mineralisation beteiligte S-Pool muß demnach in den ehemaligen Güllelastflächen geringere ^{34}S -Gehalte aufweisen, als der mineralisierte S-Pool der Fläche NPK. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des neugebildeten Sulfats hängen vom $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des organisch gebundenen Schwefels ab, welcher sich wiederum aus C-S oder Ester-Sulfaten mit unterschiedlichen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten zusammensetzt (SCHOENAU & BETTANY 1989, MAYER 1992). Die einheitlichen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des neugebildeten Sulfats lassen daher den Schluß zu, daß sich die prozentuale Verteilung der am Mineralisationsprozeß beteiligten S-Formen zueinander während des Versuchszeitraumes nicht signifikant ändert. Wäre dies der Fall, müßten sich mit zunehmender Versuchsdauer die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des mineralisierten Sulfats verändern.

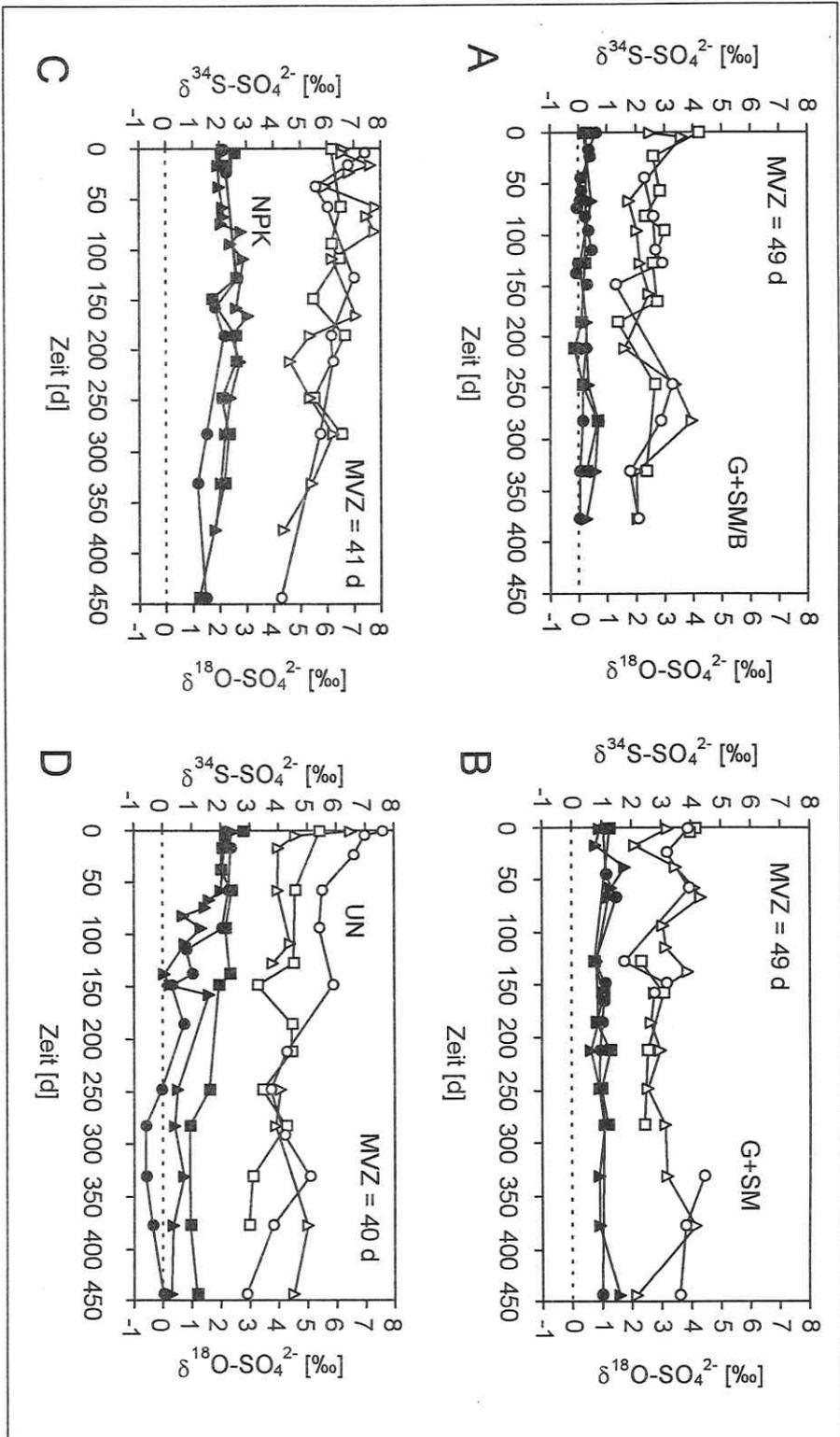


Abb. 6.5: $\delta^{34}\text{S}$ - (dunkle Symbole) und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (helle Symbole) von SO_4^{2-} im Perkolat von jeweils drei Monolithen aus den Flächen G+SM/B (A), G+SM (B), NPK (C) und UN (D). Der Zeitpunkt 0 entspricht dem Start der Beregnung. Für jeden Bodenmonolith sind die Symbole für ^{34}S und ^{18}O jeweils gleich.

In der Fläche UN war mit fortschreitender Versuchszeit eine deutliche Abnahme der ^{34}S -Gehalte im neugebildeten Sulfat zu verzeichnen. Gleichfalls wurden höhere Schwankungsbreiten zwischen den einzelnen Bodensäulen registriert (Abb. 6.5-D). Die Unterschiede der mittleren $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des im Perkolat der Fläche UN gesammelten Sulfats sind zwischen den einzelnen Zeitabschnitten zwar gering, sie zeigen jedoch mit fortschreitender Versuchsdauer einen Trend zu leichteren $\delta^{34}\text{S}$ -Werten an. Aufgrund der schlechteren Ausstattung an organisch gebundenem Schwefel wird angenommen, daß durch die langfristige Mineralisierung ohne äußeren S-Eintrag der zunehmende Mangel an leicht verfügbaren schwefelhaltigen Substanzen unter Umständen dazu führt, daß schwerer abbaubare S-Verbindungen in den Mineralisationszyklus einbezogen werden. Da die Mineralisation zu Sulfat durch eine bevorzugte Reaktion von ^{32}S eine Anreicherung an ^{34}S in den residualen S-Verbindungen bewirkt (vgl. 4.4.3.), wäre aus Mineralisationsprozessen unter Einbeziehung der bereits durch Abbauprozesse modifizierten organischen S-Verbindungen, ein zeitlicher Anstieg der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zu erwarten gewesen. Da dieser nicht eingetreten ist, muß davon ausgegangen werden, daß ein Wechsel der am Mineralisationsprozeß maßgeblich beteiligten S-Formen stattgefunden hat. Diese im weiteren Versuchsverlauf dominierende "neue" oder "zweite" S-Spezies muß gegenüber dem primär mineralisierten S-Pool an ^{32}S angereichert sein.

Im Zusammenhang mit dieser Beobachtung könnte folgender Lösungsansatz diskutiert werden:

Im Vergleich zu den Flächen G+SM/B, G+SM und NPK weist die Fläche UN die geringsten Gehalte an organischer Substanz auf. Mit zunehmender Versuchszeit nimmt die Konzentration an leicht verfügbaren Substanzen in dieser Fläche am stärksten ab, die Netto-Sulfatmineralisation sinkt bis zu 80 % unter ihr Ursprungsniveau. Wie der Verlauf der Sulfatmineralisationsraten zeigte, scheinen sich die Abbauprozesse verschiedener schwefelhaltiger Bestandteile der organischen Substanz (z.B. Ester-Sulfate, C-S, mikrobielle Biomasse) zu anorganischem Sulfat zu überlagern. Das neugebildete Sulfat als Mineralisationsprodukt setzt sich aus diesen zusammen. Nimmt die Konzentration einer an der Mineralisation beteiligten Komponente relativ stärker ab, resultiert hieraus eine Veränderung der Isotopenzusammensetzung des neugebildeten Sulfats. Für die Abnahme der ^{34}S -Gehalte des neugebildeten Sulfats kann eine quantitativ dominierende Mineralisation von kohlenstoff-gebundenem Schwefel verantwortlich sein, da dieser geringere ^{34}S -Gehalte aufweist (vgl. SCHOENAU & BETTANY 1989, MAYER 1992). Über die stetige C-Mineralisation wird Sulfat als "Nebenprodukt" mineralisiert, vermutlich überwiegend aus C-S-Verbindungen (MCGILL & COLE 1981). Gleichfalls werden Ester-Sulfate hydrolysiert. Zu Versuchsbeginn nimmt die Konzentration von Sulfat in der Bodenlösung rapide ab. Wie vergleichende Studien zeigten (PRIETZEL 1992a) reagieren die heterotrophen Mikroorganismen unter S-Mangel mit einer verstärkten

Mineralisation der labilen, als S-Speicher dienenden Ester-Sulfate. Deren Konzentrationen nehmen im weiteren Versuchslauf daher deutlich ab. Gleichzeitig ist anzunehmen, daß das limitierte Nährstoffangebot zu einem Absterben der mikrobiellen Biomasse führt (RACKWITZ 1996). Die mikrobielle Biomasse enthält wiederum überwiegend kohlenstoff-gebundenen Schwefel (DAVID & MITCHELL 1987) und ist nach MEIJBOOM *et al.* (1995) mit der makroorganischen Substanz assoziiert. Wie die Analysen dieser Fraktionen zeigten (vgl. 4.4.3) ist gegenüber der bereits mit dem Mineralboden durch Zerkleinerung- und Abbauprozesse verknüpften organischen Restsubstanz eine Abreicherung an ^{34}S zu verzeichnen. Übertragen auf die vorliegenden Untersuchungen bedeutet dies, daß im weiteren Versuchsverlauf die Mineralisation von C-S relativ höhere Raten aufweist. Da C-S gegenüber den Ester-Sulfaten an ^{32}S angereichert ist, resultiert aus einer vorherrschenden Mineralisation von C-S und der Freisetzung des ursprünglich in der lebenden Biomasse fixierten Schwefels (C-S), isotopisch leichteres Sulfat, welches die δ -Werte des gesamten mineralisierten Sulfats herabsetzt. Unterstützt wird diese Annahme durch eine Studie von GHANI *et al.* (1992). Die Autoren erfaßten am Versuchende von Laborinkubationen ohne C-, N- und S-Applikationen eine erhöhte Abnahme an C-S gegenüber Ester-Sulfaten.

Neben dem ^{34}S -Gehalt des im Perkolat wiedergefundenen Sulfats wurde dessen ^{18}O -Gehalt bestimmt. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des ausgetragenen Sulfats lagen zwischen 1,4 ‰ (G+SM/B) und 7,8 ‰ (NPK). Zu Versuchsbeginn entsprechen die ^{18}O -Gehalte des Sulfats in etwa den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des anorganischen Sulfats unter Feldbedingungen (vgl. Tab. x.10, 04/93). Das vor der Probenahme in den Bodenmonolithen akkumulierte Sulfat stellt noch eine Mischung aus Niederschlagssulfat und mikrobiell gebildetem Sulfat dar. Das im weiteren Versuchsverlauf ausschließlich neugebildete Sulfat ist isotopisch leichter, da wie unter 4.5 diskutiert, aus der Mineralisation der organischen Substanz eine Abreicherung von ^{18}O im neugebildeten Sulfat resultiert. Wie die Modellrechnungen unter 4.5. gleichfalls zeigen, bewirkt die Mineralisation von C-S, im Vergleich zur Hydrolyse der Ester-Sulfate, eine stärkere Abreicherung an ^{18}O im neugebildeten Sulfat.

Das aus den Säulenmonolithen der Flächen G+SM/B und G+SM (Abb. 6.5-A, 6.5-B) ausgetragene Sulfat weist im Mittel geringere ^{18}O -Gehalte auf als das Sulfat in den Perkolaten der Flächen NPK und UN (Abb. 6.5-C, 6.5-D). Da es sich hierbei ausschließlich um neugebildetes Sulfat handelt, wird deutlich, daß in den ehemaligen Güllelastflächen G+SM/B und G+SM die Mineralisation von C-S eine übergeordnete Rolle spielt. Die, gegenüber den Flächen NPK und UN, unter Feldbedingungen ermittelten niedrigeren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des extrahierten, anorganischen Sulfats der ehemaligen Güllelastflächen sind daher neben dem prozentual höheren Anteil an mineralisiertem Sulfat überwiegend auf das isotopisch leichtere, neugebildete Sulfat dieser Flächen zurückzuführen. Die Berechnungslösung wies einen

$\delta^{18}\text{O}$ -Wert von $-11,1 \pm 0,1 \text{ ‰}$ auf. Für die Mineralisation von C-S zu Sulfat ergeben sich in erster Näherung nach Gleichung [4.8] $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im neugebildeten Sulfat von $0,7 \pm 0,1 \text{ ‰}$ bis $-3,3 \pm 0,1 \text{ ‰}$. Da diese niedrigen Werte nicht gemessen wurden, muß die Mineralisation zu Sulfat über C-S als auch Ester-Sulfate verlaufen.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des mit dem Sickerwasser ausgetragenen Sulfats änderten sich für die Flächen G+SM/B ($2,6 \pm 0,9 \text{ ‰}$) und G+SM ($3,2 \pm 0,8 \text{ ‰}$) während des gesamten Versuchszeitraumes nicht. Wie die konstanten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Sulfats indizieren auch die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Sulfats, daß der potentiell leicht mineralisierbare S-Pool dieser Flächen sehr groß ist und die relative Verteilung der am Mineralisationsprozeß beteiligten S-Komponenten im Versuchszeitraum nicht wesentlich verändert wird. In den Flächen NPK und UN war mit fortschreitender Versuchsdauer ein Trend zu leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im neugebildeten Sulfat zu verzeichnen (Abb. 6.5-C, 6.5-D). Diese Beobachtung korreliert sehr gut mit der im Zusammenhang mit den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten entwickelten Vorstellung, daß mit zunehmenden Versuchsverlauf die Mineralisation von C-S relativ höhere Raten aufweist. Aus dieser biotischen Oxidation resultiert Sulfat mit geringeren ^{18}O -Gehalten, welche die δ -Werte des gesamten mineralisierten Sulfats herabsetzen.

6.1.5. Austräge und ^{34}S -Gehalte von DOS

Über die Konzentrationen von gelöstem organischem Schwefel (DOS) in Oberflächenwässern und Sickerwässern von Wald- und Agrarökosystemen sind bis heute nur relativ wenig Studien durchgeführt worden (DAVID & MITCHELL. 1987, MITCHELL *et al.* 1986, HOMANN *et al.* 1991, HOULE *et al.* 1995). Untersuchungen über die isotopische Zusammensetzung von DOS sind nicht bekannt. Eine Studie von GEYER (1993) über die chemische und isotopische Charakterisierung von DOC beinhaltet u. a. die Bestimmung des $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisses einzelner DOC-Fractionen. Hierzu muß jedoch angemerkt werden, daß die Konzentrationen an DOS und DOC mit verschiedenen Methoden bestimmt werden (vgl. 3.3, 3.4). Die über DOS erfaßten, gelösten organischen S-Spezies entsprechen daher nicht zwangsläufig dem S-Bestandteilen von z.B. Humin- und Fulvinsäuren.

Die über das Sickerwasser der Flächen G+SM/B und G+SM ausgetragenen Mengen an DOS, sowie dessen ^{34}S -Gehalte sind in Abb. 6.6 und Abb. 6.7 dargestellt. Da die aufgefangenen Sulfatmengen vielfach nicht für eine Analyse der Konzentrationen und δ -Werte von Sulfat und DOS ausreichen, konnten die Gehalte und die Schwefelisotopenzusammensetzung des DOS nur stichprobenartig analysiert werden. In den Sickerwässern der Flächen NPK und UN wurden keine nachweisbaren Mengen an DOS gefunden.

Die Austräge an DOS (angegeben als SO_4^{2-}) aus den Säulenmonolithen der ehemaligen Güllelastflächen liegen zwischen $40 \text{ mg/d}\cdot\text{m}^{-2}$ (G+SM) und $145 \text{ mg/d}\cdot\text{m}^{-2}$ (G+SM/B) und zeigen methodisch bedingt hohe Schwankungen. Dadurch ist eine Aussage über den zeitlichen Verlauf der DOS-Austräge nur eingeschränkt möglich. Das Bestimmtheitsmaß linearer Kurvenanpassungen auf die kumulativen Austräge an DOS war gegenüber exponentiellen Kurvenanpassungen deutlich verbessert. Der Abbau der organischen Substanz zu DOS scheint während des Versuchszeitraumes daher eher entsprechend konstanter Raten zu verlaufen.

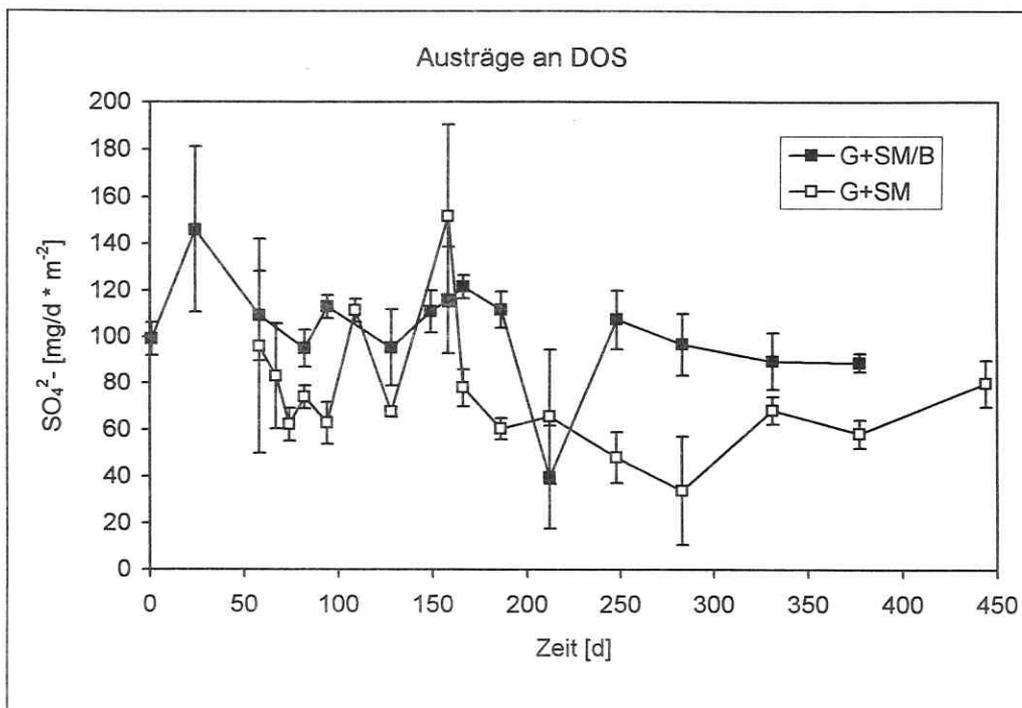


Abb. 6.6: Austräge von DOS (angegeben als SO_4^{2-}) im Perkolat der Flächen G+SM/B und G+SM (Mittelwerte \pm Standardabweichung).

Die prozentualen Anteile von DOS am Gesamtsulfat betragen zwischen 17 % und 49 % (G+SM/B) und 4 % und 40 % (G+SM) und weisen eine Häufung bei 31 % (G+SM/B) und 28 % (G+SM) auf. Dies zeigt, daß zumindest in diesen Flächen die Austräge an DOS für eine vollständige S-Bilanzierung der Böden von Bedeutung sind. Die ermittelten DOS-Konzentrationen liegen im oberen Bereich der Meßwerte, die in aquatischen Kompartimenten verschiedener Ökosysteme gefunden wurden:

In einem Waldeinzugsgebiet des Adirondack wurden von DAVID & MITCHELL (1987) in Bachwässern und Seeabflüssen Anteile von DOS zwischen 1 % bis 18 % am Gesamtsulfat ermittelt. MITCHELL *et al.* (1986) fanden in Wässern des Marmot Creek (Alberta, Canada)

Raten zwischen 12 % bis 21 %. Die Wässer von 59 Seen in Québec (Canada) wiesen 9,2 % bis 22 % DOS am Gesamtssulfat auf (HOULE *et al.* 1995). In den Sickerwässern von Auflagehorizonten bewaldeter Einzugsgebiete wurden höhere Anteile von 13 % bis 33 % (ROLLAND 1990) und 16 % bis 46 % (HOMANN *et al.* 1991) verzeichnet.

DOS entstammt als Abbauprodukt dem mikrobiellen Metabolismus und kann damit, ähnlich wie DOC, relativ resistent gegen einen weiteren Abbau durch Mikroorganismen sein. Zumindest ein Teil dieser Fraktion kann jedoch, vor allem in tieferen Abschnitten der ungesättigten Zone, als Energiequelle für heterotrophe Organismen dienen. Die hohen DOC- und DOS-Austräge aus den ehemaligen Güllelastflächen könnten auf eine geringere Abbaubarkeit der organischen Substanz dieser Flächen hindeuten. Der Zusammenhang zwischen Gehalten an organischer Substanz und den DOC- und DOS-Austrägen der Flächen läßt jedoch eher auf eine hohe Nachlieferungsrate an gelöster organischer Substanz schließen. Zwischen den Konzentrationen von DOC und DOS in den Sickerwässern bestand jedoch keine lineare Korrelation. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch HOULE *et al.* 1995, die zwischen den DOC- und DOS-Konzentrationen der untersuchten Oberflächengewässern nur Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0,55$ ermitteln konnten. Die Autoren schlossen daraus, daß die Nachlieferung der gelösten organischen Substanz, als auch deren heterogene Zusammensetzung, das DOC/DOS-Verhältnis beeinflussen.

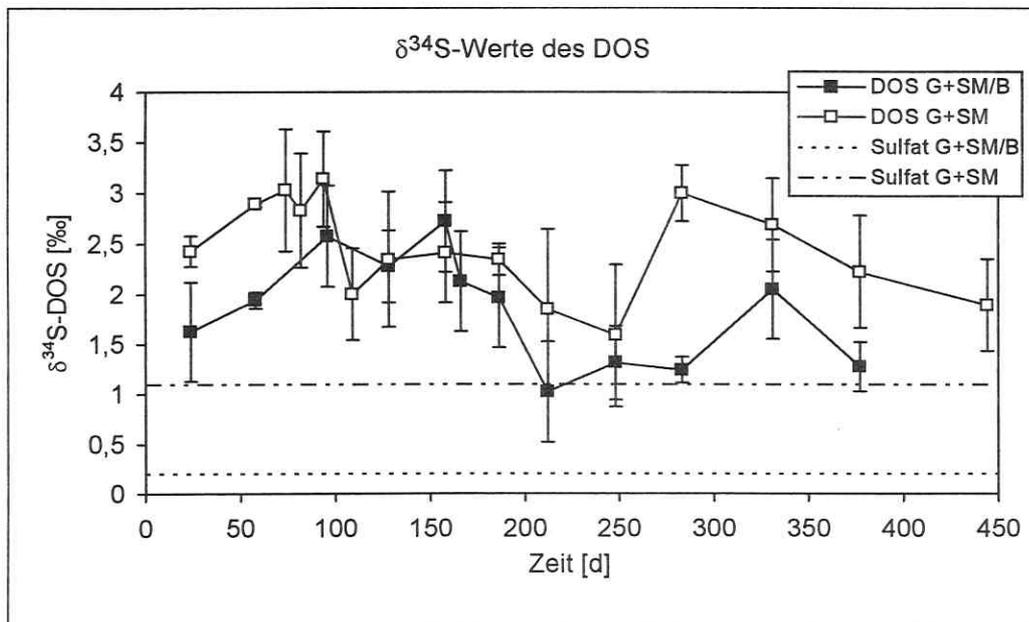


Abb. 6.7: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von DOS im Perkolat der Flächen G+SM/B und G+SM (Mittelwerte \pm Standardabweichung). Die gestrichelten Linien repräsentieren die mittleren $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des ausgetragenen anorganischen Sulfats beider Flächen.

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des ausgetragenen DOS (Abb. 6.7) betragen zwischen 0,5 ‰ (G+SM/B) und 3,1 ‰ (G+SM) und weisen in beiden Flächen beträchtliche Schwankungen auf. Gegenüber den mittleren $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des im Perkolat wiedergefundenen anorganischen Sulfats sind die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten organischen Schwefels im Mittel um $1,4 \pm 0,6$ ‰ (G+SM/B) und $1,9 \pm 0,6$ ‰ (G+SM) angereichert. Hieraus kann die Annahme abgeleitet werden, das DOS als Abbaurest den mikrobiellen Umsetzungen entstammt und als solcher kumulativ an ^{34}S angereichert wurde. Da die chemische und isotopische Zusammensetzung von gelöstem organischem Schwefel bisher jedoch nicht untersucht wurde, bedarf diese erste Auslegung weiterführenden Untersuchungen.

6.1.6. Schwefelbilanz

Die Bestimmung der Schwefelgehalte und -austräge ermöglicht die Bilanzierung des Schwefelumsatzes in den Bodenmonolithen. In Tab. 6.5 sind die Gehalte und die Isotopenzusammensetzung von organischem Schwefel und anorganischem Sulfat zu Versuchsbeginn und am Versuchsende zusammengefaßt. Der Austrag an anorganischem Sulfat und DOS wurde über die summierten Perkolatvolumina berechnet und jeweils als Summe ($\Sigma \text{S-SO}_4^{2-}$ [mg], $\Sigma \text{S-DOS}$ [mg]) notiert. Der Summenaustrag wurde zusätzlich ^{a)} für den gesamten Versuchszeitraum von 444 Tagen und ^{b)} ab dem Versuchstag 149 bis zum Versuchsende, nach vollständiger Auswaschung des vor der Probenahme im Boden akkumulierten Sulfates. Die über anorganisches Sulfat und DOS ausgetragenen S-Mengen wurden addiert und als prozentualer Anteil an den S_t -Gehalten zu Versuchsbeginn angegeben ($\Sigma S_{\text{Austrag}} [\%]$). Die Bilanz gibt die Abnahme der S_t -, S_{org} - und S_{anorg} -Gehalte nach Beendigung des Versuches sowie den Saldo der Bilanzierung an.

In Abhängigkeit von den Netto-Sulfatmineralisationsraten war der absolute Austrag an Schwefel über anorganisches Sulfat und DOS in den Güllelastflächen G+SM/B und G+SM am höchsten und in den mineralisch und ungedüngten Flächen NPK und UN entsprechend geringer (Tab. 6.5). Die prozentualen Anteile des ausgetragenen Schwefels an den S_t -Gehalten zu Versuchsbeginn zeigen, daß im Versuchszeitraum von 444 Tagen im Mittel zwischen $5,3 \pm 0,9$ ‰ (UN) und $9,4 \pm 1,4$ ‰ (NPK) der S-Vorräte aus den Bodenmonolithen ausgetragen wurde. Ab dem Versuchstag 149, nach Auswaschung des vor der Probenahme in den Bodensäulen akkumulierten Sulfats, wurden aus den Bodensäulen der Fläche UN nur $1,8 \pm 0,4$ ‰, aus den Bodensäulen der drei restlichen Flächen jedoch noch zwischen $4,8 \pm 1,2$ und $5,2 \pm 1,0$ ‰ (G+SM/B) der S-Vorräte mineralisiert und ausgetragen (Tab. 6.5).

Tabelle 6.5: Gehalte und Schwefelisotopenverteilung von S_{org} und S_{anorg} zu Versuchsbeginn und am Versuchsende. Die Austräge an Schwefel (SO_4^{2-} , DOS) wurden als Summen als auch als prozentualer Anteil an den S_{t} -Gehalten zu Versuchsbeginn angegeben. Die Werte der Bilanz geben die Abnahme der S_{t} -, S_{org} - und S_{anorg} -Gehalte nach Beendigung des Versuches sowie das Saldo der Bilanzierung wieder (Mittelwerte \pm Standardabweichung).

	G+SM/B	G+SM	NPK	UN
Versuchsbeginn				
S_{org} [$\mu\text{g/g}$]	1204 \pm 38	1072 \pm 54	318 \pm 6	250 \pm 2
S_{anorg} [$\mu\text{g/g}$]	48 \pm 1	43 \pm 1	39 \pm 2	36 \pm 1
$\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$ [‰]	0,4 \pm 0,1	1,7 \pm 0,2	4,8 \pm 0,1	5,0 \pm 0,4
$\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg}}$ [‰]	0,7 \pm 0,1	1,2 \pm 0,1	1,7 \pm 0,2	1,6 \pm 0,3
$\delta^{18}\text{O}_{\text{Sanorg}}$ [‰]	4,3 \pm 0,4	4,6 \pm 0,8	8,7 \pm 0,2	8,7 \pm 1,9
Versuchsende				
S_{org} [$\mu\text{g/g}$]	1011 \pm 19	891 \pm 46	297 \pm 16	245 \pm 3
S_{anorg} [$\mu\text{g/g}$]	30 \pm 3	43 \pm 6	14 \pm 3	6 \pm 2
$\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$ [‰]	0,4 \pm 0,2	1,6 \pm 0,1	5,0 \pm 0,3	4,9 \pm 0,9
$\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg}}$ [‰]	0,0 \pm 0,3	1,5 \pm 0,9	1,8 \pm 0,4	0,9 \pm 0,1
$\delta^{18}\text{O}_{\text{Sanorg}}$ [‰]	3,5 \pm 0,9	4,0 \pm 0,2	6,1 \pm 0,7	4,5 \pm 0,5
Bilanz				
S_{t} [%]	-17 \pm 1	-16 \pm 3	-13 \pm 4	-12 \pm 1
S_{anorg} [%]	-42 \pm 3	-44 \pm 4	-63 \pm 6	-84 \pm 4
S_{org} [%]	-16 \pm 1	-11 \pm 2	-9 \pm 3	-2 \pm 1
Sulfataustrag				
$\Sigma S\text{-SO}_4^{2-}$ [mg]	515 \pm 22	454 \pm 67	204 \pm 23	90 \pm 6
$\Sigma S\text{-DOS}$ [mg]	103 \pm 24	101 \pm 18	n.n.	n.n.
a) $\Sigma S_{\text{Austrag}}$ [%]	8,1 \pm 0,9	8,3 \pm 0,5	9,4 \pm 1,4	5,3 \pm 0,9
b) $\Sigma S_{\text{Austrag}}$ [%]	5,2 \pm 1,0	4,8 \pm 1,2	4,9 \pm 1,7	1,8 \pm 0,4
Saldo [%]	-8 \pm 2	-7 \pm 3	-5 \pm 3	-6 \pm 3

a) 444 Tage, b) ab Tag 149

Der Vergleich der S_{t} -Gehalte der vier Flächen zu Versuchsbeginn und am Versuchsende weist zu Versuchsende eine Abnahme der S_{t} -Gehalte zwischen 17 \pm 1 % (G+SM) und 12 \pm 1 % (UN) auf. Die ermittelten Austräge von Sulfat-S und DOS-S sind jedoch deutlich geringer. Die Bilanzen zeigen daher für alle Bodensäulen ein Defizit an S auf, welches zwischen -8 \pm 2 % (G+SM/B) und -6 \pm 3 % (UN) der S_{t} -Gehalte beträgt. In den Flächen G+SM/B und G+SM können diese Differenzen teils auf die fragmentarische Erfassung der DOS-Austräge zurückgeführt werden, da die DOS-Konzentrationen exemplarisch in nur ca. 60 % der

aufgefangenen Perkolate bestimmt werden konnte. Dadurch ist der über DOS berechnete S-Austrag schätzungsweise um ca. 40 % zu niedrig. In den Flächen NPK und UN konnten keine nachweisbaren Gehalte an DOS im Perkolat ermittelt werden. Die Einflußnahme von DOS-Gehalten auf die Bilanzierung ist damit als gering einzustufen. Die zentrale Fehlerquelle der Bilanz stellt jedoch der Vergleich der S_t -Gehalte an sich dar. Der Bilanzierung liegen die gemessenen S_t -Gehalte und $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte zu "Versuchsbeginn" und am "Versuchsende" zugrunde. Die S-Gehalte der Böden zu Versuchsbeginn beziehen sich jedoch auf Bodenproben, die zeitgleich mit den ungestörten Säulenmonolithen im Gelände entnommen wurden. Die S-Gehalte der Böden zu Versuchsende wiederum auf die Bodenproben in den Säulenmonolithen. Die räumliche Variabilität der S_t - und $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte der Flächen unter Geländebedingungen (vgl. Tab. 4.2) übt daher, vor allem in den ehemaligen Güllelastflächen, einen deutlichen Einfluß auf die Bilanzierung der S-Gehalte aus und stellt zwangsläufig die höchste Fehlerquelle in der S-Bilanz dar.

Die $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte der Böden waren zu Versuchsende zwischen $42 \pm 3 \%$ (G+SM/B) bis $84 \pm 4 \%$ (UN) niedriger als zu Versuchsbeginn, da mit dem Auswaschen des in den Bodenmonolithen akkumulierten Sulfats (vgl. 6.1.3) eine Abnahme der Sulfatkonzentrationen in der Bodenlösung, und damit eine Abnahme des $S_{\text{anorg.}}$ -Gehaltes, verbunden ist. Entsprechend dem prozentual höheren Rückgang des Sulfataustrages unter Versuchsbedingungen war in den Bodenmonolithen der Flächen NPK und UN zu Versuchsende eine höhere Abnahme der $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte zu verzeichnen als in den Bodenmonolithen der Flächen G+SM/B und G+SM.

Verglichen mit der Abnahme der $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte war der Verlust an organisch gebundenem Schwefel zu Versuchsende in allen Flächen deutlich geringer. In den Bodenmonolithen der ehemaligen Güllelastflächen G+SM/B und G+SM wurden $16 \pm 1 \%$ bzw. $11 \pm 1 \%$ des organischen Schwefels zu Sulfat abgebaut, während in den Bodenmonolithen der Fläche NPK im Mittel nur $9 \pm 3 \%$ und in den Bodenmonolithen der Fläche UN sogar nur $2 \pm 1 \%$ des organisch gebundenen Schwefels mineralisiert wurde. Hierdurch, wie auch bereits im Zusammenhang mit den S-Austrägen angemerkt, wird deutlich, daß durch das mangelnde Nährstoffangebot der Umsatz der organischen Substanz in den Flächen NPK und UN gehemmt wird, wohingegen in den hoch mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen G+SM/B und G+SM der Abbau der organischen Substanz durch den fehlenden S-Eintrag nicht limitiert wird.

Weitere wichtige Bestandteile der Bilanzierung stellen die zu Versuchsbeginn und -ende ermittelten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von $S_{\text{anorg.}}$ und $S_{\text{org.}}$ dar (Tab. 6.5). Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ -Werte der Böden zu Versuchsende entsprechen in allen Flächen sehr gut den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des gegen Ende des Versuches im Perkolat wiedergefundenen Sulfats (vgl. Abb. 6.5). Im Vergleich zu den

$\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ -Werten zu Versuchsbeginn werden zu Versuchsende nur geringe Abweichungen $< 1\%$ gefunden. Diese geringen Unterschiede zeigen, daß unter Feldbedingungen der weitaus höchste Anteil des Bodensulfats aus Mineralisationsprozessen entstammt. Die Anteile des aus Mineralisationsprozessen stammenden Sulfats wurden über die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des ausgetragenen Sulfats und den mittleren $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Niederschlagssulfats abgeschätzt. Diese Berechnungen ergaben, daß unter Feldbedingungen in allen Flächen über 85 % des gesamten anorganischen Sulfats aus der Mineralisation der organischen Substanz entstammt.

Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$ -Werte der Böden zeigen zwischen Versuchsbeginn und -ende gleichfalls nur geringe Abweichungen $< 1\%$ auf. Obwohl über den Sulfataustrag stetig isotopisch leichtes Sulfat aus den Bodenmonolithen entzogen wurde, konnte keine signifikante Anreicherung an ^{34}S im residualen organischen Schwefel vermerkt werden. Eine Überprüfung dieser Beobachtung über Isotopenbilanzen bestätigte jedoch die ermittelten $\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$ -Werte. Die S-Verluste von maximal 16 % unter Versuchsbedingungen und die gleichfalls geringen Fraktionierungseffekte sind zu niedrig, um eine signifikante Anreicherung an ^{34}S im organisch gebundenem Schwefel zu bewirken. Da der organisch gebundene Schwefel unter Feldbedingungen jedoch deutlich an ^{34}S angereichert ist, zeigt der Säulenversuch weiterhin, daß zumindest ein großer Teil der organischen Substanz der Böden sehr lange Halbwertszeiten aufweisen muß, da selbst bei reduziertem S-Eintrag über einen Zeitraum von über einem Jahr keine signifikante Anreicherung an ^{34}S im organisch gebundenen Schwefel registriert werden konnte.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des anorganischen Sulfats (Tab. 6.5) liegen am Versuchsende zwischen $3,5 \pm 0,9\text{‰}$ (G+SM/B) und $4,5 \pm 0,5\text{‰}$ (UN) und sind erwartungsgemäß niedriger als zu Versuchsbeginn. Dieses Ergebnis resultiert aus der Abnahme der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des mineralisierten Sulfats während des Versuchsverlaufes und kann durch die Abreicherung von ^{18}O im neugebildeten Sulfat während Mineralisationsprozessen erklärt werden.

6.2. MIKROKOSMEN-VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Im zweiten Laborversuch wurden neben den Flächen G+SM/B, G+SM, NPK und UN des Standortes Bad Lauchstädt zusätzlich die Flächen FAM/S und FAM/T des Standortes Scheyern in die Untersuchungen einbezogen. Aus allen Versuchsvarianten wurden im Gelände in Plexiglaszylindern ($\text{Ø } 14,4\text{ cm}$, Höhe 30 cm) ungestörte Bodensäulen entnommen (vgl. Kap. 3.1) und in eine automatisierte Mikrokosmenanlage am Institut für Bodenökologie der GSF eingebaut (Abb. 6.8).

Eine detaillierte Beschreibung dieser Anlage ist aus HANTSCHÉL *et al.* (1994) zu entnehmen. Während des gesamten Versuches wurden Temperatur (14°C) und Wasserregime konstant gehalten. Die Bodensäulen wurden achtmal täglich mit insgesamt 4 mm einer isotopisch angereicherten 5 mM CaSO₄²⁻-Lsg. beregnet (Tab. 6.6). Das Sulfat der künstlichen Beregnung wurde von der FA. KALI & SALZ AG bezogen und entstammt Gipsen der silurischen Salina-Formation in Ontario, Canada. FRITZ *et al.* (1988) geben für diese Formation δ-Werte von δ³⁴S = +28,0 ‰ [CDT] und δ¹⁸O = +14,7 ‰ [SMOW] an. Dieses Sulfat unterscheidet sich damit an beiden Standorten bis zu ≈ 25 ‰ (³⁴S) und bis zu ≈ 10 ‰ (¹⁸O) von den δ-Werten der atmosphärischen Deposition und den δ-Werten der Böden. Da das Sulfat als K₂SO₄ geliefert wurde, mußte es im Labor über CaCl₂ wieder zu CaSO₄ umgefällt werden. Messungen der δ-Werte dieses CaSO₄ ergaben leicht von FRITZ *et al.* (1988) abweichende Werte von δ³⁴S = 26,1 ± 0,15 ‰ und δ¹⁸O = 14,5 ± 0,15 ‰.

Tabelle 6.6: Versuchsdurchführung und Meßgrößen des Mikrokosmenversuches.

VERSUCHSBEDINGUNGEN:		
Experimentalzeit:	225 Tage bei 14°C	
Beregnungsmenge:	4 mm d ⁻¹	
Beregnungslösung:	5 mM CaSO ₄ -Lsg.	δ ³⁴ S = 26,1 ‰, δ ¹⁸ O = 14,5 ‰
Meßgrößen im Perkolat:	Konzentrationen SO ₄ ²⁻	Isotopenverhältnisse δ ³⁴ S im Sulfat δ ¹⁸ O im Sulfat
.....		
Meßgrößen zu Beginn und am Ende des Versuches		
Bodenparameter:	S _t	δ ³⁴ S in S _t
	S _{anorg.}	δ ³⁴ S in S _{anorg.}
	*S _{org.}	*δ ³⁴ S in S _{org.}
		*δ ¹⁸ O in S _{anorg.}

* berechnet

Am Säulenboden wurde ein permanenter Unterdruck von 100 mbar angelegt, um während des gesamten Versuches ungesättigte Bedingungen in den Bodensäulen zu gewährleisten. Nach Einstellung eines stationären Wasserflusses wurde zur Ermittlung der Transporteigenschaften der Bodensäulen über eine NH₄Cl-Düngung Cl⁻ als nicht reaktiver, anionischer Tracer eingesetzt (vgl. RACKWITZ 1996). Die Sickerwässer wurden durch einen Polyamidfilter (Porengröße 0,45 µm, FA. SARTORIUS) gefiltert und in 6tägigen Intervallen entnommen und

die SO_4^{2-} -Konzentration, sowie die ^{34}S - und ^{18}O -Gehalte des ausgetragenen Sulfats gemessen. Nach Beendigung der 7-monatigen Inkubation wurden die Gehalte von S_t , S_{org} und S_{anorg} sowie die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der drei Fraktionen ermittelt. Ferner wurde der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des S_{anorg} gemessen (Tab. 6.6).

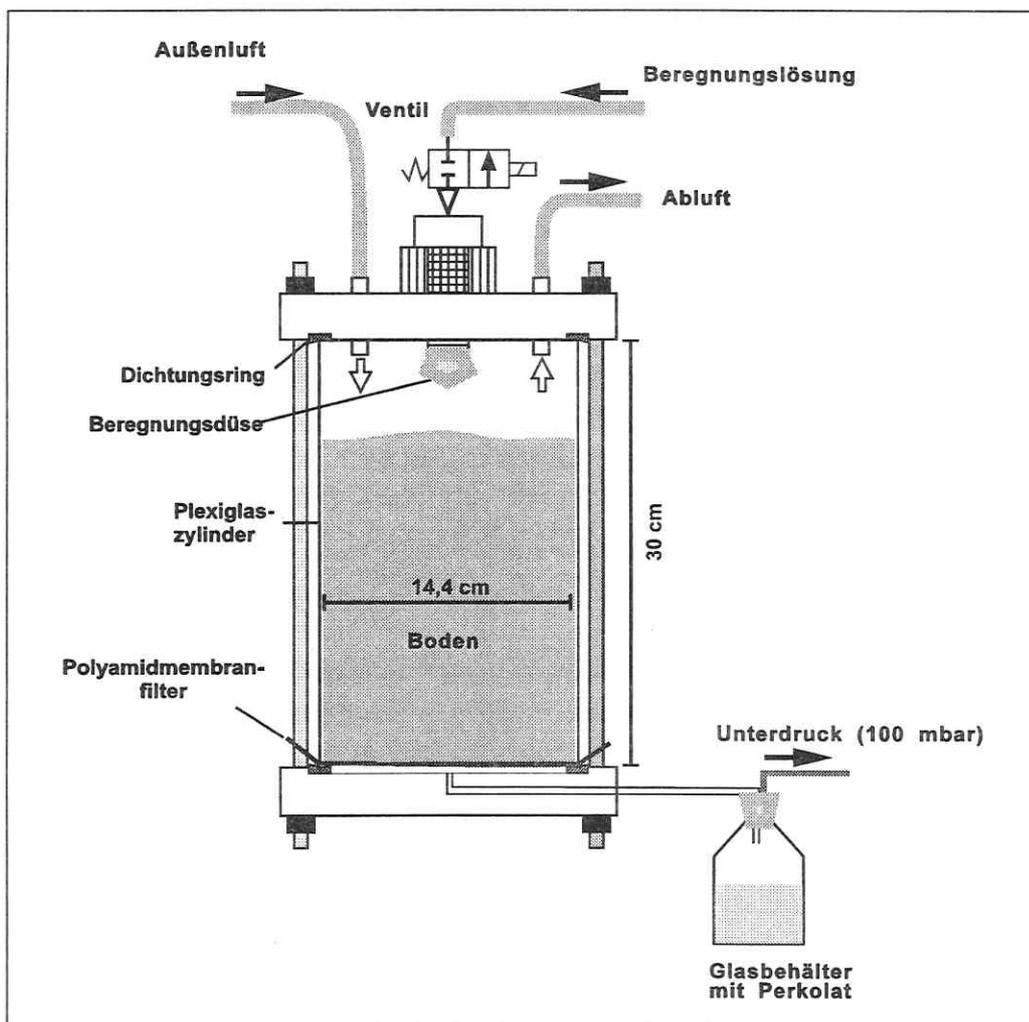


Abb. 6.8: Aufbau einer Mikrokosmensäule. Insgesamt wurden 3*4 Mikrokosmen eingesetzt.

6.2.1. Sickerwasserbewegung in den Mikrokosmensäulen

Einige physikalische Bodeneigenschaften der im Mikrokosmenversuch verwendeten Bodensäulen des Standortes Bad Lauchstädt unterschieden sich von denen des ersten Labor-

versuches (Tab. 6.7). Verglichen mit den im Rahmen des ersten Versuches am Säulenentnahmezeitpunkt 04/93 entnommenen Bodenmonolithen waren die Lagerungsdichten ρ_b der am Säulenentnahmezeitpunkt 09/92 entnommenen Mikrokosmensäulen der Flächen G+SM/B und G+SM verringert und demzufolge das Porenvolumen V_p vergrößert (Tab. 6.7). Die Flächen NPK und UN weisen am Säulenentnahmezeitpunkt 09/92 höhere Dichten ρ_b auf, das Porenvolumen V_p dieser beiden Flächen ist dementsprechend kleiner. Aufgrund der höheren Berechnungsmenge von 4 mm/d während dieses zweiten Versuches waren die gravimetrischen und volumetrischen Wassergehalte der vier Flächen höher. In Abhängigkeit von der Lagerungsdichte variierten die volumetrischen Wassergehalte W_{vol} der sechs Versuchsvarianten bei einem Matrixpotential von $\psi = -100$ mbar zwischen 44 ± 2 Vol.-% (G+SM) und 35 ± 1 Vol.-% (UN). Die mittlere Verweilzeit (MVZ) des Sickerwassers in den Bodensäulen, sowie die Durchflußgeschwindigkeit V_D wurden nach Gleichung [6.1] und Gleichung [6.2] berechnet. Bedingt durch die geringeren Porenvolumina und die geringeren volumetrischen Wassergehalten wurden für die Flächen NPK, UN und FAM/S kürzere Verweilzeiten und damit höhere Durchflußgeschwindigkeiten ermittelt als für die Flächen G+SM/B, G+SM und FAM/T (Tab. 6.7).

Tabelle 6.7: Lagerungsdichte (ρ_b), gravimetrischer Wassergehalt (W_{grav}), volumetrischer Wassergehalt (W_{vol}), Säulenfüllhöhe, Porenvolumen (V_p), mittlere Verweilzeit (MVZ) und Durchflußgeschwindigkeit (V_D) unter Versuchsbedingungen ($\psi = -100$ hPa), sowie der effektive Dispersionskoeffizient (D) und Redardartionsfaktor (R).

Fläche	G+SM/B	G+SM	NPK	UN	FAM/S	FAM/T
ρ_b [g/cm ³]	1,08±0,03	1,15±0,04	1,38±0,10	1,53±0,06	1,49±0,02	1,42±0,013
W_{grav} [Gew.-%]	39±2	38±2	25±0,1	23±2	25±0,8	31±0,4
W_{vol} [Vol.-%]	42±4	44±2	35±1	35±1	37±1	44±1
Säulenlänge [cm]	24,8±0,8	25,2±0,5	25,3±0,5	24,9±1,1	23,5±0,1	23,4±0,5
V_p [Vol.-%]	56±1	54±1	46±4	41±2	43±1	46±1
MVZ [d]	27±1	28±1	22±1	22±1	22±1	26±1
V_D [cm * d ⁻¹]	0,92±0,04	0,89±0,02	1,13±0,05	1,12±0,05	1,06±0,02	0,90±0,02
$\diamond R$	0,79±0,04	0,74±0,05	0,85±0,05	0,80±0,18	n.b.	n.b.
$\diamond D$	1,48±0,40	0,74±0,05	0,85±0,05	0,80±0,18	n.b.	n.b.

Mittelwerte ± Standardabweichung

\diamond Quelle: RACKWITZ (1996)

Für die Bodensäulen der Standorte Bad Lauchstädt wurden über deren individuellen Durchbruchkurven der Cl^- -Konzentration im Sickerwasser der Dispersionskoeffizient D und der Retardationsfaktor R für jede Bodensäule bestimmt (Tab. 6.7). Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise und der Ergebnisse kann aus RACKWITZ (1996) entnommen werden. Der Retardationsfaktor R als dimensionsloses Maß für die relative Geschwindigkeit des Tracers im Vergleich zum Wasser war in den ehemaligen Güllelastflächen $G+SM/B$ und $G+SM$ etwas niedriger als in den Flächen NPK und UN (Tab. 6.7). Da Anionen von den negativ geladenen Oberflächen der Bodenpartikel abgestoßen werden, wird für anionische Tracer ein Vorseilen gegenüber dem Wasser beobachtet, welches als Anionenausschluß bezeichnet wird (BEESE 1982). Die etwas niedrigeren Retardationsfaktoren der Güllelastflächen sind auf die höhere Kationenaustauschkapazität dieser Böden zurückzuführen (RACKWITZ 1996).

6.2.2. Bilanzierung des Sulfataustrages über Konzentrationen und Isotopengehalte

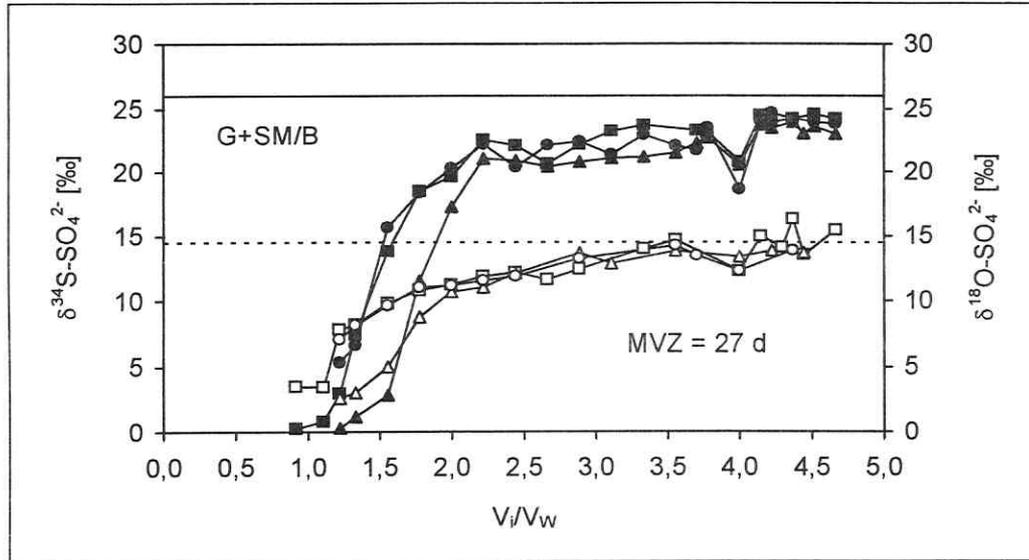
Um zu beobachten, wie sich die unterschiedlichen Gehalte der Böden mit organischer Substanz auf den Umsatz des kontinuierlich applizierten S-Düngers auswirken, wurden die Konzentrationen des über das Sickerwasser ausgetragenen Sulfats, sowie dessen ^{34}S - und ^{18}O -Gehalte gemessen und über Massen- und Isotopenbilanzen bewertet. Die Ergebnisse sind im Folgenden in den Abb. 6.9 bis 6.20 dargestellt. Die mittlere Verweilzeit MVZ des Sickerwassers in den Bodensäulen wurde über das wassergefüllte Porenvolumen beschrieben. Die Porenvolumina sind ausgedrückt als das summierte Perkolatvolumen V_i pro gesamtes Lösungsvolumen V_w . Für alle Flächen sind 5 mittlere Verweilzeiten ab Beginn des Versuches abgebildet.

Die ersten Sickerwasserspenden traten nach 0,6 (NPK) bis 0,9 ($G+SM/B$) durchflossenen wassergefüllten Porenvolumina auf. Zu diesem Zeitpunkt entsprechen die $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des ausgetragenen Sulfats der Flächen $G+SM/B$, $G+SM$, NPK und UN den δ -Werten des anorganischen Sulfats unter Feldbedingungen und zeigen keine Zumischung des isotopisch markierten Berechnungssulfats auf (Abb. 6.9. bis Abb. 6.12). In den Sickerwässern der Flächen FAM/S und FAM/T dagegen sind die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte dieses anfänglich ausgetragenen Sulfats bereits durch die isotopisch markierte Berechnungslösung geprägt und weisen gegenüber Feldbedingungen bis zu 7 ‰ höherer $\delta^{34}\text{S}$ -Werte und bis zu 5 ‰ höherer $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf (Abb. 6.13, Abb. 6.14).

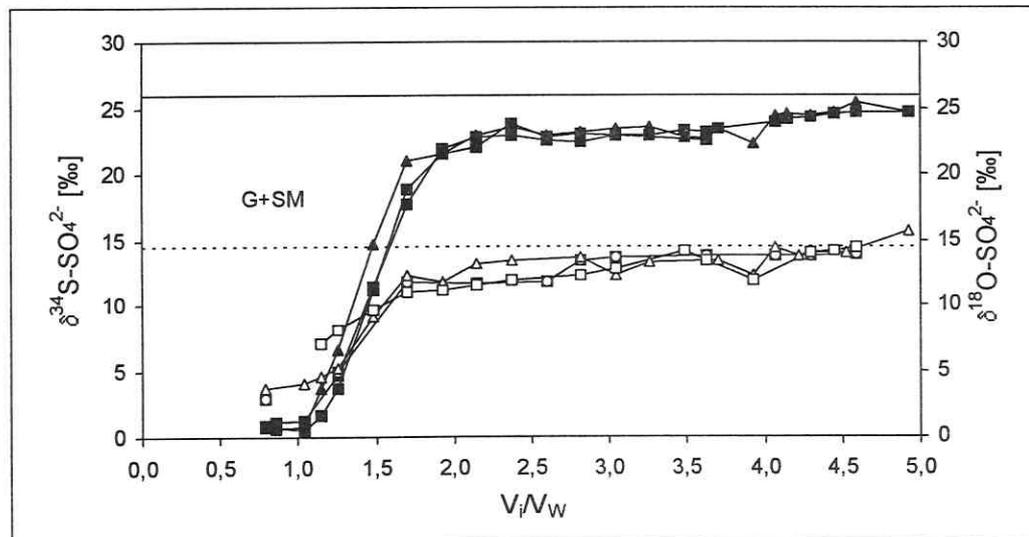
Nach ca. einem ausgetauschten Wasservolumen steigen die im Perkolat gemessenen Sulfatkonzentrationen (ohne Abb.) und die $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des ausgetragenen Sulfats aller Bodensäulen steil an (Abb. 6.9. bis Abb. 6.14). Im weiteren Versuchsverlauf entwickeln

sich die $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des ausgetragenen Sulfats zum Teil sehr unterschiedlich. In den Flächen FAM/S und FAM/T (Abb. 6.13, Abb. 6.14) entspricht der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des ausgetragenen Sulfats bereits nach ca. 2,0 durchflossenen wassergefüllten Porenvolumina exakt den δ -Werten des kontinuierlich applizierten Berechnungssulfats von $\delta^{34}\text{S} = 26,1 \pm 1,5 \text{ ‰}$ und $\delta^{18}\text{O} = 14,5 \pm 1,5 \text{ ‰}$. In der Fläche UN trifft diese Beobachtung gleichfalls auf den $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des ausgetragenen Sulfats zu, dessen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert hingegen erreicht zeitlich etwas verzögert den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Berechnungssulfats (Abb. 6.12). In der mineralisch gedüngten Fläche NPK entspricht der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des ausgetragenen Sulfats etwas später, nach ca. 2,7 durchflossenen wassergefüllten Porenvolumina, dem $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Berechnungssulfats (Abb. 6.11). In den Perkolaten der Flächen G+SM/B und G+SM dagegen stimmen die $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des ausgetragenen Sulfats auch nach 5 ausgetauschten wassergefüllten Porenvolumina nicht mit den $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der applizierten CaSO_4 -Lösung überein (Abb. 6.9, Abb. 6.10). Da eine Retention von Sulfat in den Bodensäulen über Adsorptions- oder Immobilisierungsprozesse die Isotopenzusammensetzung des ausgetragenen Sulfats nicht verändern würde, wird deutlich, daß das aus diesen Bodensäulen ausgetragene Sulfat eine Mischung aus Berechnungssulfat sowie neugebildetem Mineralisationssulfat darstellt. Dieses bodenbürtige, mineralisierte Sulfat weist ein geringeres Isotopenverhältnis von $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ auf. In den Flächen G+SM/B und G+SM ist bei ca. 4 durchflossenen Porenvolumina ein kurzfristiges Absinken der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des ausgetragenen Sulfats zu verzeichnen. Diese wird auf eine äußere Störung des Systems zurückgeführt und könnte entweder auf einen Mineralisationsschub oder auf ein geringere Ausbringung der Berechnungslösung zurückgeführt werden. Während des in Frage kommenden Zeitraumes wurden in den Laboraufzeichnungen jedoch keine Anomalien des Versuchsablaufes erfaßt, sodaß nicht geklärt werden kann, wann und welche Art von Störung für das kurzfristige Absinken der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte verantwortlich ist.

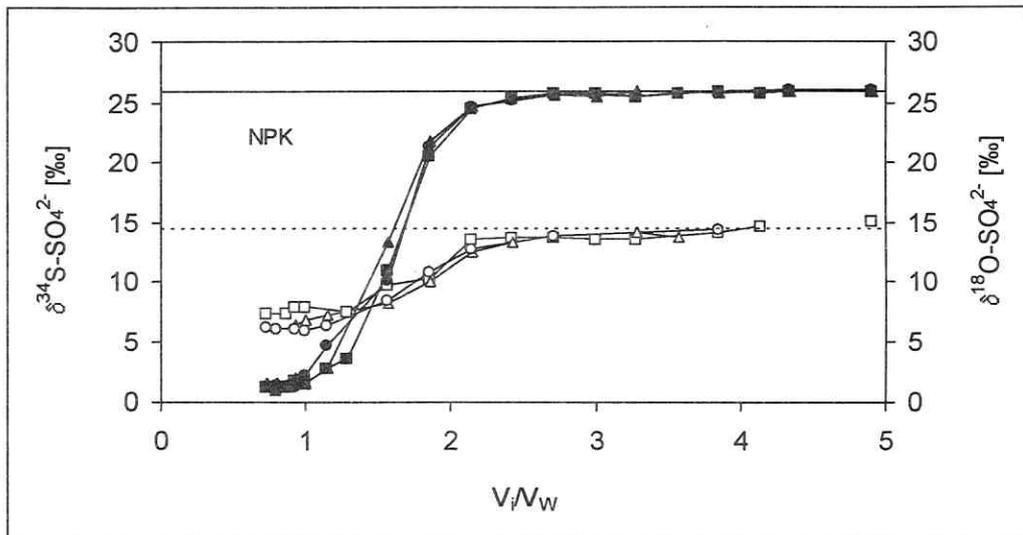
Nach dem abgebildeten Versuchszeitraum von 5 durchflossenen wassergefüllten Porenvolumina wurden bis zum Versuchsende noch ca. 3,0 (G+SM) bis ca. 5,2 (FAM/S) Wasservolumina ausgetauscht. Die $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des in diesem Zeitraum ausgetragenen Sulfats wurden nur noch stichprobenartig gemessen. Im Vergleich zu den Werten des ersten Versuchsabschnittes ergeben sich für alle Bodensäulen während des zweiten Zeitabschnittes keine Abweichungen der δ -Werte. In den Perkolaten der Flächen NPK, UN, FAM/S und FAM/T entsprechen die δ -Werte des Sulfats weiterhin denen der Berechnungslösung. Die δ -Werte des ausgetragenen Sulfats der Flächen G+SM/B und G+SM waren weiterhin niedriger als die δ -Werte der Berechnungslösung und lagen im Mittel bei $\delta^{34}\text{S} = 24,3 \pm 0,2 \text{ ‰}$ und $\delta^{18}\text{O} = 13,9 \pm 0,5 \text{ ‰}$ (G+SM/B) und $\delta^{34}\text{S} = 24,4 \pm 0,3 \text{ ‰}$ und $\delta^{18}\text{O} = 13,8 \pm 0,6 \text{ ‰}$ (G+SM).



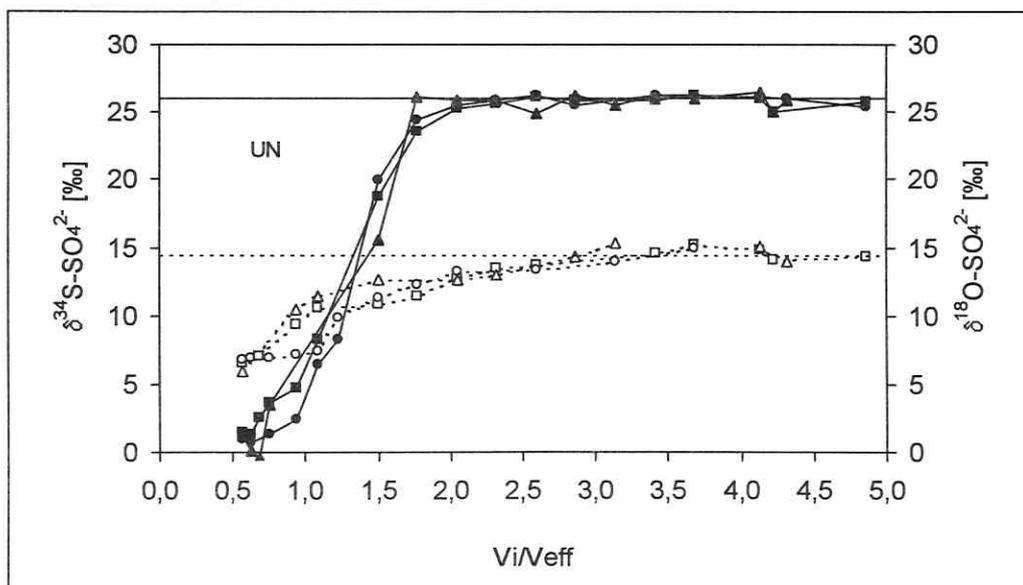
Tab. 6.9: $\delta^{34}\text{S}$ - (dunkle Symbole) und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (helle Symbole) von SO_4^{2-} im Perkolat der Fläche G+SM/B gegen V_i/V_W . Die durchgezogene Linie kennzeichnet den $\delta^{34}\text{S}$ -, die gestrichelte Linie den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der kontinuierlich applizierten CaSO_4 -Lsg. $V_i/V_W = 0$ entspricht dem Startpunkt der Markierung. Für jede Bodensäule sind die Symbole für ^{34}S und ^{18}O jeweils gleich.



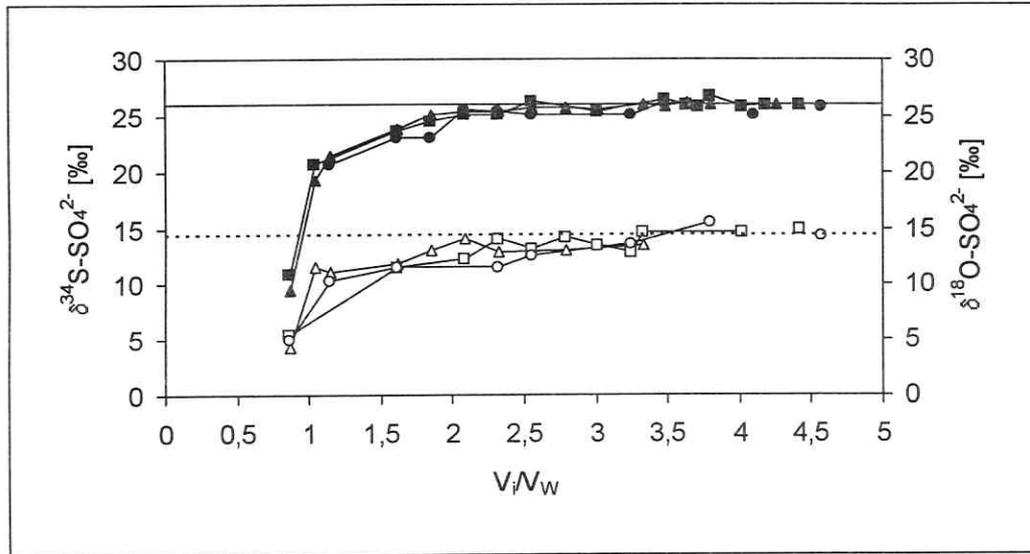
Tab. 6.10: $\delta^{34}\text{S}$ - (dunkle Symbole) und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (helle Symbole) von SO_4^{2-} im Perkolat der Fläche G+SM gegen V_i/V_W . Die durchgezogene Linie kennzeichnet den $\delta^{34}\text{S}$ -, die gestrichelte Linie den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der kontinuierlich applizierten CaSO_4 -Lsg. $V_i/V_W = 0$ entspricht dem Startpunkt der Markierung. Für jede Bodensäule sind die Symbole für ^{34}S und ^{18}O jeweils gleich.



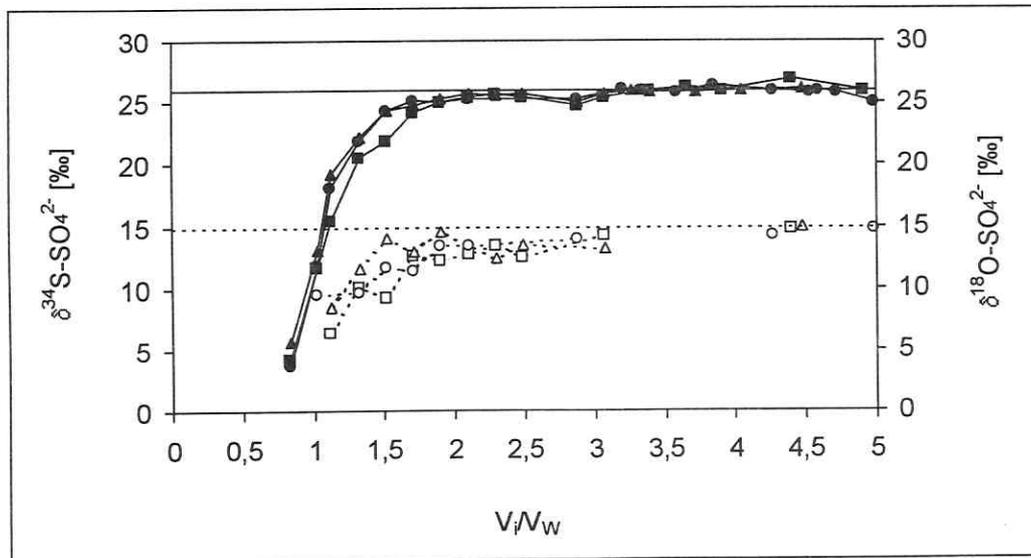
Tab. 6.11: $\delta^{34}\text{S}$ - (dunkle Symbole) und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (helle Symbole) von SO_4^{2-} im Perkolat der Fläche NPK gegen V_i/V_W . Die durchgezogene Linie kennzeichnet den $\delta^{34}\text{S}$ -, die gestrichelte Linie den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der kontinuierlich applizierten CaSO_4 -Lsg. $V_i/V_W = 0$ entspricht dem Startpunkt der Markierung. Für jede Bodensäule sind die Symbole für ^{34}S und ^{18}O jeweils gleich.



Tab. 6.12: $\delta^{34}\text{S}$ - (dunkle Symbole) und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (helle Symbole) von SO_4^{2-} im Perkolat der Fläche UN gegen V_i/V_{eff} . Die durchgezogene Linie kennzeichnet den $\delta^{34}\text{S}$ -, die gestrichelte Linie den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der kontinuierlich applizierten CaSO_4 -Lsg. $V_i/V_W = 0$ entspricht dem Startpunkt der Markierung. Für jede Bodensäule sind die Symbole für ^{34}S und ^{18}O jeweils gleich.



Tab. 4.13: $\delta^{34}\text{S}$ - (dunkle Symbole) und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (helle Symbole) von SO_4^{2-} im Perkolat der Fläche FAM/S gegen V_i/V_W . Die durchgezogene Linie kennzeichnet den $\delta^{34}\text{S}$ -, die gestrichelte Linie den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der kontinuierlich applizierten CaSO_4 -Lsg. $V_i/V_W = 0$ entspricht dem Startpunkt der Markierung. Für jede Bodensäule sind die Symbole für ^{34}S und ^{18}O jeweils gleich.



Tab. 4.14: $\delta^{34}\text{S}$ - (dunkle Symbole) und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (helle Symbole) von SO_4^{2-} im Perkolat der Fläche FAM/T gegen V_i/V_W . Die durchgezogene Linie kennzeichnet den $\delta^{34}\text{S}$ -, die gestrichelte Linie den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der kontinuierlich applizierten CaSO_4 -Lsg. $V_i/V_W = 0$ entspricht dem Startpunkt der Markierung. Für jede Bodensäule sind die Symbole für ^{34}S und ^{18}O jeweils gleich.

Um den Anteil des mineralisierten Sulfats an den gesamten Sulfatausträgen zu quantifizieren, wurde der prozentuale Anteil des aus der Beregnung stammenden Sulfats und der prozentuale Anteil des aus Mineralisationsprozessen stammenden Sulfats im ausgetragenen Sickerwasser über Massen- und Isotopenbilanzen nach Gleichung [6.5] und [6.6] berechnet und über die gesammelten Perkolatmengen in Sulfatraten [$\text{mg/d} \cdot \text{m}^{-2}$] umgerechnet (Abb. 6.15 bis 6.20). Zur Überprüfung wurden die Massen- und Isotopenbilanzen sowohl über den ^{34}S -Gehalt als auch über den ^{18}O -Gehalt des ausgetragenen Sulfats berechnet. Für beide Isotope ergab sich bei allen Flächen das gleiche Verteilungsmuster. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Bilanzierung am Beispiel der ^{34}S -Gehalte diskutiert.

Der Anteil X des Beregnungssulfats im Perkolat wurde über eine Bilanzierung des Schwefel-isotopenverhältnisses des ausgetragenen Sulfats nach Formel [6.5] berechnet. Die isotopische Zusammensetzung der Beregnungslösung ist mit 26,1 ‰ bekannt. Die Konzentration (cSO_4^{2-}) und der $\delta^{34}\text{S}$ -Wert ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$) von Sulfat im Perkolat wurde gemessen. Als $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des aus Mineralisationsprozessen der organischen Substanz stammenden Sulfats ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}(\text{M})}$) wurden die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des anfänglich ausgetragenen Sickerwassersulfats angenommen. Diese Vorgehensweise ist erlaubt, da diese anfänglich gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte sehr gut mit den im Gelände und den im ersten Säulenversuch ermittelten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte übereinstimmen. In den Flächen FAM/S und FAM/T waren die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des ersten Sickerwassersulfats bereits durch die isotopisch angereicherte Beregnungslösung beeinflusst. Daher wurden für die Berechnungen die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des anorganischen Sulfats unter Feldbedingungen herangezogen.

$$X = \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}(\text{M})}}{26,1 \text{ ‰} - \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}(\text{M})}} * 100 \quad [6.5]$$

X:	Anteil des Beregnungssulfats im Perkolat [%]
$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$:	$\delta^{34}\text{S}$ -Wert des ausgetragenen Sulfats [%]
$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}(\text{M})}$:	$\delta^{34}\text{S}$ -Wert des mineralisierten Sulfats [%]
+26,1 ± 0,2:	$\delta^{34}\text{S}$ -Wert der Beregnungslösung [%]

Dieses Mischungsmodell kann jedoch nur angewendet werden, wenn die isotopische Zusammensetzung des mineralisierten Sulfats während des erfaßten Versuchszeitraumes annähernd konstant ist. Die Ergebnisse der Säulenversuche zeigen, daß dies zumindest für die Flächen G+SM/B, G+SM der Fall ist. In der Fläche NPK und UN war während des ersten Säulenversuches mit zunehmender Versuchszeit ein Trend zu leichteren $\delta^{34}\text{S}$ -Werten zu verzeichnen. Diese Entwicklung wurde jedoch auf das limitierte Nährstoffangebot während des Versuches zurückgeführt. Im Rahmen des Mikrokosmenversuches wurde mineralischer S- als

auch N-Dünger appliziert, ein Nährstoffmangel trat voraussichtlich nicht ein. Gleiches gilt daher auch für die Flächen FAM/S und FAM/T.

Weiterhin wurde über die Sulfatkonzentration der Beregnungslösung ($c\text{SO}_4^{2-}(\text{B})$), die Sulfatkonzentration im Perkolat ($c\text{SO}_4^{2-}$) und den über Gleichung [6.5] bestimmten Anteil X des Beregnungssulfats im Perkolat, die Konzentration des aus Mineralisationsprozessen stammenden Sulfats ($c\text{SO}_4^{2-}(\text{M})$) nach Gleichung [6.6] berechnet.

$$c\text{SO}_4^{2-}(\text{M}) = c\text{SO}_4^{2-}(\text{B}) - \frac{c\text{SO}_4^{2-}}{100} * X \quad [6.6]$$

$c\text{SO}_4^{2-}(\text{M})$:	Konzentration des mineralisierten Sulfats [$\text{mg/d} * \text{m}^{-2}$]
$c\text{SO}_4^{2-}(\text{B})$:	Sulfatkonzentration der Beregnungslösung [$\text{mg/d} * \text{m}^{-2}$]
$c\text{SO}_4^{2-}$:	Sulfatkonzentration im Perkolat [$\text{mg/d} * \text{m}^{-2}$]
X:	Anteil des Beregnungssulfats im Perkolat [%] aus Formel [6.5]

Die Ergebnisse der Bilanzen sind in den Abbildungen 6.15 bis Abb. 6.20 dargestellt.

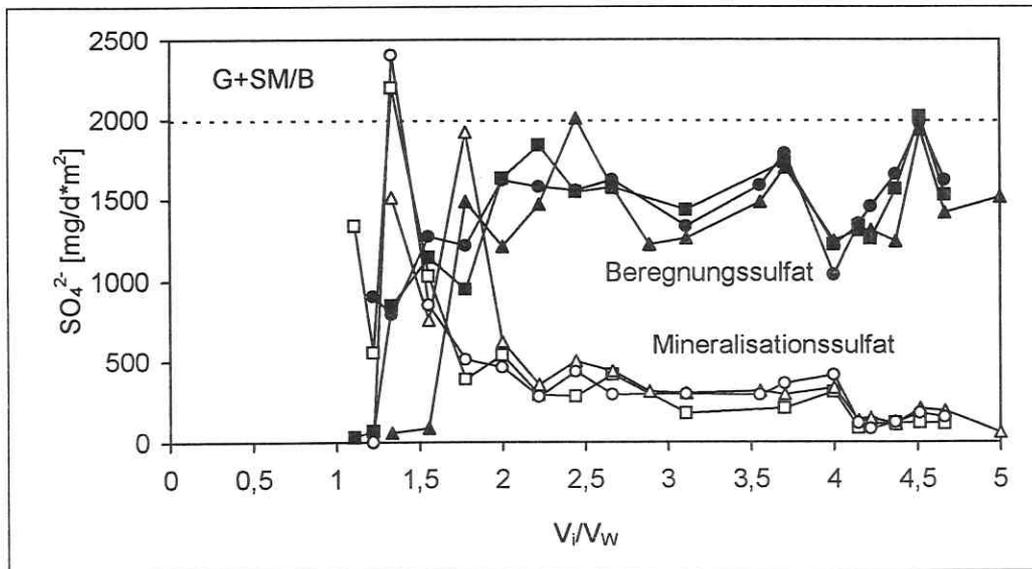
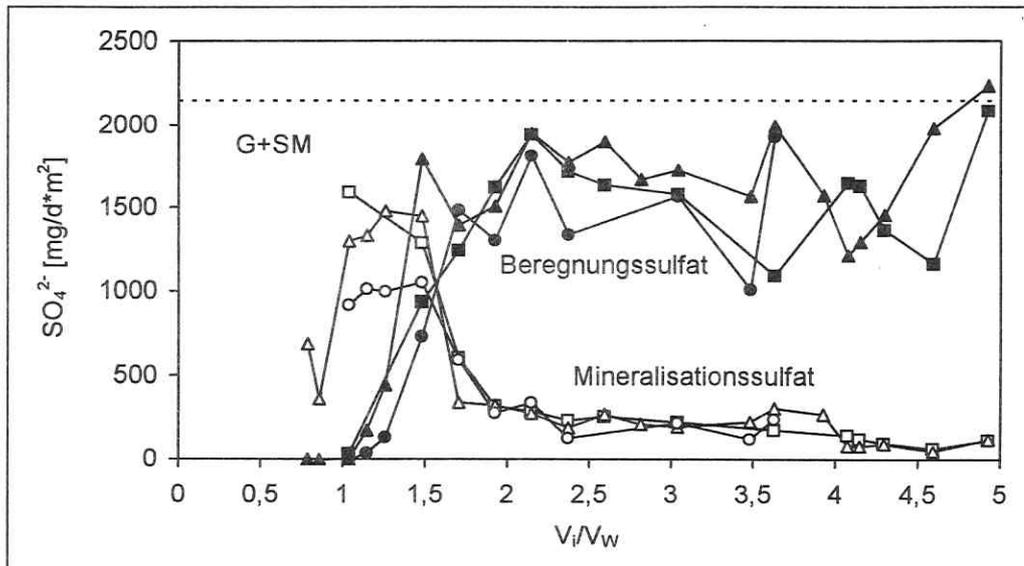
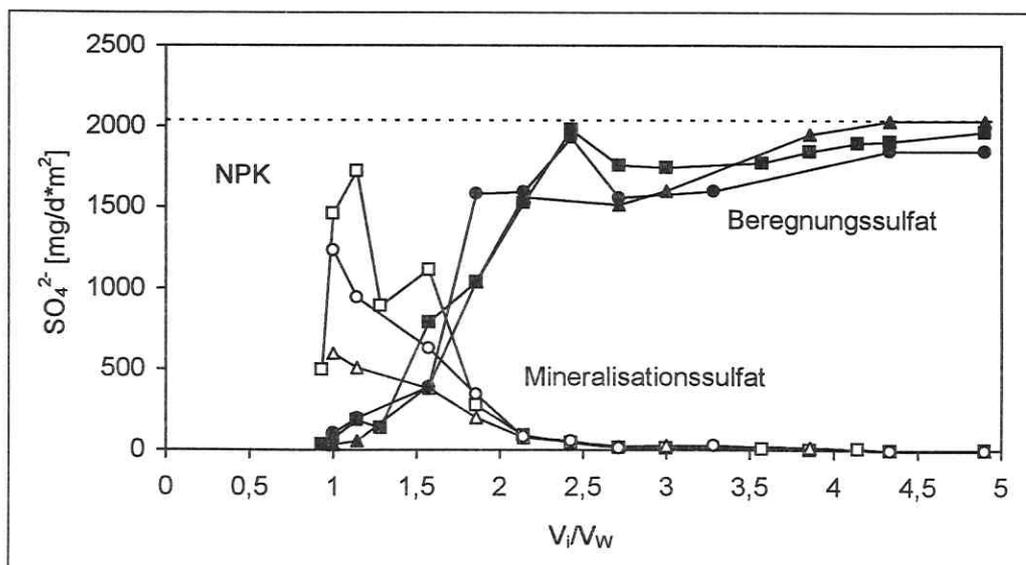


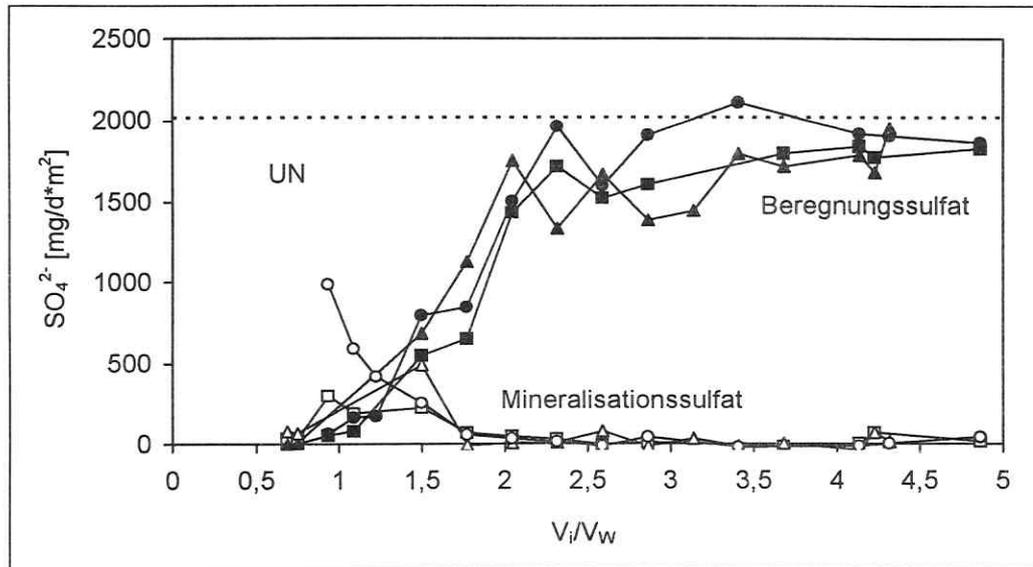
Abb. 6.15: Austrag an Beregnungssulfat (dunkle Symbole) und Austrag von Mineralisationsulfat (helle Symbole) der Fläche G+SM/B gegen V_i/V_W . Die gestrichelte Linie kennzeichnet die SO_4^{2-} -Konzentration der kontinuierlich applizierten CaSO_4 -Lsg. $V_i/V_W = 0$ entspricht dem Startpunkt der Markierung. Für jede Bodensäule sind die Symbole für die Sulfatquellen jeweils gleich.



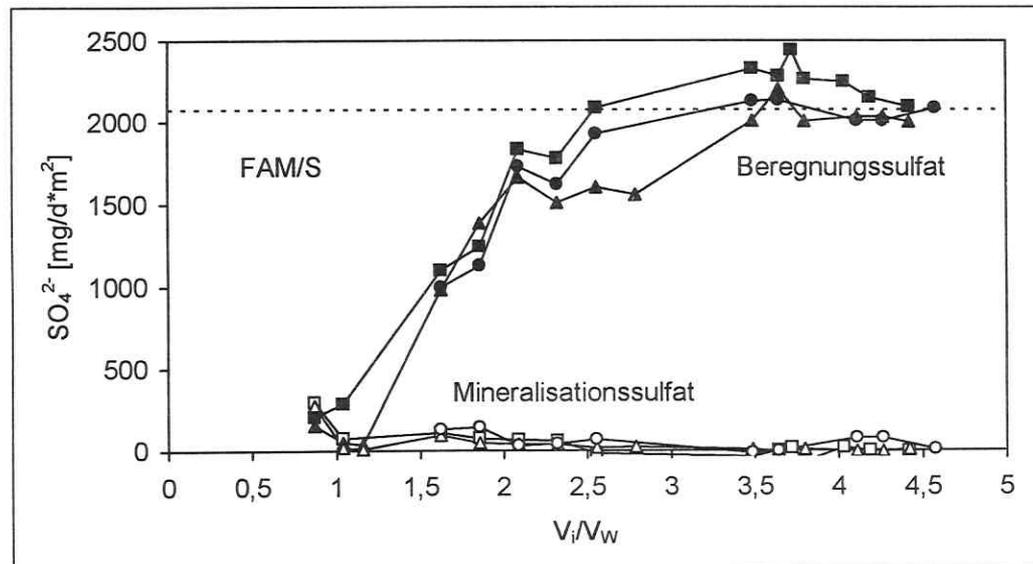
Tab. 6.16: Austrag an Beregnungssulfat (dunkle Symbole) und Austrag von Mineralisationsulfat (helle Symbole) der Fläche G+SM gegen V_i/V_W . Die gestrichelte Linie kennzeichnet die SO_4^{2-} -Konzentration der kontinuierlich applizierten CaSO_4 -Lsg. $V_i/V_W = 0$ entspricht dem Startpunkt der Markierung. Für jede Bodensäule sind die Symbole für die Sulfatquellen jeweils gleich.



Tab. 6.17: Austrag an Beregnungssulfat (dunkle Symbole) und Austrag von Mineralisationsulfat (helle Symbole) der Fläche NPK gegen V_i/V_W . Die gestrichelte Linie kennzeichnet die SO_4^{2-} -Konzentration der kontinuierlich applizierten CaSO_4 -Lsg. $V_i/V_W = 0$ entspricht dem Startpunkt der Markierung. Für jede Bodensäule sind die Symbole für die Sulfatquellen jeweils gleich.



Tab. 6.18: Austrag an Beregnungssulfat (dunkle Symbole) und Austrag von Mineralisationsulfat (helle Symbole) der Fläche UN gegen V_i/V_w . Die gestrichelte Linie kennzeichnet die SO_4^{2-} -Konzentration der kontinuierlich applizierten CaSO_4 -Lsg. $V_i/V_w = 0$ entspricht dem Startpunkt der Markierung. Für jede Bodensäule sind die Symbole für die Sulfatquellen jeweils gleich.



Tab. 6.19: Austrag an Beregnungssulfat (dunkle Symbole) und Austrag von Mineralisationsulfat (helle Symbole) der Fläche FAM/S gegen V_i/V_w . Die gestrichelte Linie kennzeichnet die SO_4^{2-} -Konzentration der kontinuierlich applizierten CaSO_4 -Lsg. $V_i/V_w = 0$ entspricht dem Startpunkt der Markierung. Für jede Bodensäule sind die Symbole für die Sulfatquellen jeweils gleich.

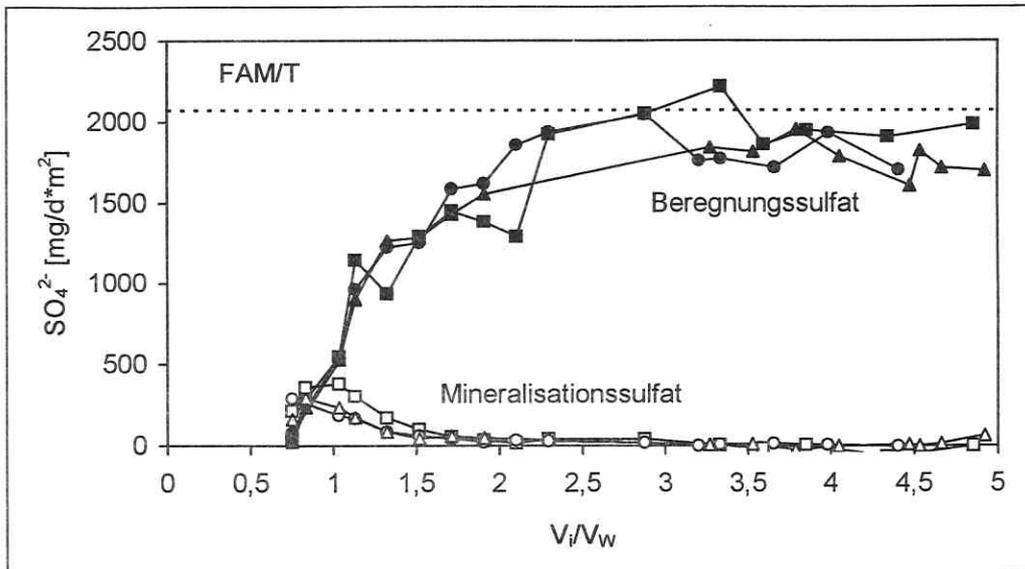


Abb. 6.20: Austrag an Beregnungssulfat (dunkle Symbole) und Austrag von Mineralisationsulfat (helle Symbole) der Fläche FAM/T gegen V_i/V_w . Die gestrichelte Linie kennzeichnet die SO_4^{2-} -Konzentration der kontinuierlich applizierten CaSO_4 -Lsg. $V_i/V_w = 0$ entspricht dem Startpunkt der Markierung. Für jede Bodensäule sind die Symbole für die Sulfatquellen jeweils gleich.

Die beprobten Flächen reagieren unter Versuchsbedingungen unterschiedlich auf die Applikation des S-Düngers. Zu Versuchsbeginn steigen in allen Flächen die Konzentrationen des aus der Beregnung stammenden Sulfats an. Das bereits vor der Probenahme im Boden akkumulierte Sulfat wird ausgewaschen. In den schlechter mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen NPK, UN, FAM/S und FAM/T sinken die Netto-Sulfatmineralisationsraten nach 2 durchflossenen wassergefüllten Porenvolumina rasch ab. Aufgrund der hohen Sulfatkonzentration der ausgetragenen Beregnungslösung können im Rahmen der Meßgenauigkeit vor diesem Hintergrund keine relevanten Sulfatmineralisationsraten erfaßt (Abb. 6.17 bis 6.20) und mit den im ersten Versuch ermittelten Netto-Sulfatmineralisationsraten (Tab. 6.4) in Vergleich gesetzt werden.

In den Flächen G+SM/B und G+SM wird dagegen während des dargestellten Versuchszeitraumes von 5 wassergefüllten Porenvolumina trotz der kontinuierlichen Sulfatapplikation stetig aus Mineralisationsprozessen stammendes Sulfat verlagert (Abb. 6.15, Abb. 6.16). Die Netto-Sulfatmineralisationsraten sinken mit zunehmender Versuchszeit, ein deutliche Abnahme ist nach ca. 4 durchflossenen wassergefüllten Porenvolumina zu verzeichnen. Die Netto-Sulfatmineralisationsraten, sowie deren prozentualer Anteil an den Gesamtsulfatausträgen dieser beiden Flächen sind in Tab. 6.8 zusammengefaßt. Die während dieses zweiten

Säulenversuches ermittelten Mineralisationsraten entsprechen sehr gut den Mineralisationsraten, die für diese beiden Flächen während des ersten Säulenversuch bestimmt wurden (Tab. 6.4). Die reduzierten S-Einträge während des ersten Laborversuches und auch die erhöhten S-Einträge während dieses zweiten Laborversuches scheinen demnach keinen sehr hohen Einfluß auf die Netto-Sulfatmineralisationsraten auszuüben. In diesen Flächen bestimmt das hohe Niveau an organischer Substanz und deren Verfügbarkeit maßgeblich den S-Umsatz. Ableiten läßt sich über diese Beobachtung, daß das mineralisierte Sulfat dieser Flächen als Nebenprodukt des C-Metabolismus anzusehen ist und äußere S-Einträge sowie die Sulfatkonzentration der Bodenlösung keine wesentlichen Steuergrößen des S-Umsatzes dieser Flächen darstellen.

Tabelle 6.8: Netto-Sulfatmineralisationsraten der Flächen G+SM/B und G+SM, sowie deren Anteil an den Gesamtsulfatausträgen ($\text{SO}_4^{2-}(\text{t})$) während zwei Zeitabschnitten des Versuches.

	G+SM/B		G+SM	
	2,0 bis 3,9 PV	4,0 bis 5,0 PV	2,1 bis 4,0 PV	4,1 bis 5,0 PV
SO_4^{2-} [mg/d * m ⁻²]	318 ± 124	148 ± 55	236 ± 37	108 ± 27
%-Anteil am $\text{SO}_4^{2-}(\text{t})$	15 ± 5	9 ± 3	13 ± 1	6 ± 1

Bei weiterer Betrachtung der Austräge an Sulfat wird deutlich, daß die Konzentrationen des aus der Berechnung stammenden Sulfats im Sickerwasser aller Bodensäulen niedriger sind als die Sulfatkonzentrationen der applizierten Berechnungslösung (Abb. 6.17 bis 6.20), obwohl zumindest in den Flächen der NPK, UN, FAM/S und FAM/T ab ca. 2 PV nur Sulfat der Berechnung ausgetragen wurde. Hierdurch wird deutlich, daß neben der in sehr unterschiedlich Raten verlaufenden Sulfatmineralisation, zeitgleich Sulfat in den Bodensäulen immobilisiert wird. Die Immobilisationsraten entsprechen der Differenz zwischen den Konzentrationen der applizierten und ausgetragenen Berechnungslösung. Der Konzentrationsverlauf der ausgetragenen Berechnungslösung ist in allen Flächen zum Teil sehr hohen Schwankungen unterworfen. Gegen Ende des abgebildeten Versuchszeitraumes scheinen zumindest in den Perkolaten der Flächen NPK, UN und FAM/S die Konzentrationen des ausgetragenen Berechnungssulfats annähernd denen der Berechnungslösung zu entsprechen. In den Bodensäulen der Flächen G+SM/B, G+SM und FAM/T werden hingegen auch zu diesem Zeitpunkt noch nennenswerte Mengen an Berechnungssulfat immobilisiert. In allen Bodensäulen überschreiten die Immobilisationsraten die Netto-Sulfatmineralisationsraten, d. h. im abgebildeten Versuchszeitraum von 5 PV wird in allen Flächen quantitativ mehr Sulfat immobilisiert als mineralisiert.

Um eine vollständige Bilanzierung des S-Umsatzes zu ermöglichen, wurden die ab 5 PV gesammelten Perkolate zu 14tägigen Mischproben vereinigt und die Sulfatkonzentration bestimmt. In den Flächen NPK, UN, FAM/S und FAM/T entsprechen in diesem Zeitabschnitt die ausgetragenen Sulfatmengen annähernd denen des applizierten Sulfats. In den Flächen G+SM/B und G+SM entstammt während dieses Versuchsabschnittes noch $6,3 \pm 0,9\%$ (G+SM/B) und $6,3 \pm 1,0\%$ (G+SM) des ausgetragenen Sulfats aus Mineralisationsprozessen.

6.2.3. Bilanzierung des Schwefelumsatzes

Nach Abschluß des Versuches wurden die Gehalte, sowie die Isotopenverhältnisse von S_t , $S_{org.}$ und $S_{anorg.}$ ermittelt. Über die Bestimmung der Sulfatein- und -austräge während des Mikrokosmenversuches wurde der S-Umsatz in den Bodensäulen bilanziert (Tab. 6.9). Die Auswirkungen der experimentellen S-Düngung auf die S-Gehalte sind in den sechs untersuchten Flächen unterschiedlich. Während die Varianten G+SM/B und G+SM zu Versuchsende zum Teil erhebliche Verluste von $13 \pm 5\%$ und $4 \pm 1\%$ des Ausgangsvorrats an S_t aufweisen, wurde in den Versuchsvarianten NPK, UN, FAM/S und FAM/T ein beträchtlicher Anteil des applizierten Sulfats immobilisiert. Hieraus resultiert ein Anstieg der S_t -Gehalte von $10 \pm 1\%$ (NPK) bis $23 \pm 5\%$ (FAM/T).

Tabelle 6.9: Gehalte von $S_{org.}$ und $S_{anorg.}$ zu Beginn und am Ende des Versuches, sowie Ein- und Austrag an Sulfat. Die Bilanz gibt die Abnahme der $S_{org.}$ - und $S_{anorg.}$ -Gehalte nach Beendigung des Versuches sowie das Saldo der Bilanzierung an.

	G+SM/B	G+SM	NPK	UN	FAM/S	FAM/T
Versuchsbeginn						
$S_{org.}$ [$\mu\text{g/g}$]	1386 ± 250	1093 ± 43	313 ± 16	227 ± 6	128 ± 2	156 ± 3
$S_{anorg.}$ [$\mu\text{g/g}$]	51 ± 6	49 ± 2	43 ± 3	53 ± 1	45 ± 3	45 ± 3
Versuchsende						
$S_{org.}$ [$\mu\text{g/g}$]	1092 ± 62	1045 ± 43	337 ± 14	273 ± 4	165 ± 7	194 ± 7
$S_{anorg.}$ [$\mu\text{g/g}$]	57 ± 5	54 ± 5	54 ± 3	53 ± 2	56 ± 2	55 ± 1
Bilanz						
ΣSO_4^{2-} [g] ^{a)E}	$2,26 \pm 0,0$	$2,44 \pm 0,0$	$2,48 \pm 0,001$	$2,48 \pm 0,001$	$2,44 \pm 0,001$	$2,44 \pm 0,001$
ΣSO_4^{2-} [g] ^{b)A}	$2,54 \pm 0,02$	$2,49 \pm 0,01$	$2,37 \pm 0,02$	$2,14 \pm 0,01$	$2,00 \pm 0,02$	$1,95 \pm 0,02$
$S_{org.}$ [%]	-16 ± 6	-4 ± 1	8 ± 4	19 ± 2	24 ± 3	25 ± 3
$S_{anorg.}$ [%]	12 ± 6	10 ± 5	27 ± 5	24 ± 7	25 ± 8	22 ± 5
Saldo [%]	-3 ± 3	-2 ± 1	-5 ± 2	$-3 \pm$	-5 ± 2	3 ± 1

a) E = Eintrag, b) A = Austrag

Trotz der kontinuierlichen Sulfatapplikation wurden in den Flächen G+SM/B und G+SM organische Schwefelverbindungen mineralisiert und in Form von anorganischem Sulfat mit dem Sickerwasser ausgetragen. Zu Versuchsende waren die $S_{\text{org.}}$ -Gehalte dieser Flächen um $16 \pm 6\%$ (G+SM/B) und $4 \pm 1\%$ (G+SM) niedriger als zu Versuchsbeginn (Tab. 6.9, Abb. 6.21). Hierdurch wird deutlich, daß der S-Umsatz dieser Flächen nur unwesentlich über das Angebot an anorganischem Sulfat in der Bodenlösung kontrolliert wird. Maßgebliche Steuergröße sind die Gehalte und die Zusammensetzung der organischen Substanz aus deren Abbau Sulfat als Nebenprodukt entstammt. In den schlechter mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen NPK, UN, FAM/S und FAM/T wurde ein Teil des applizierten Sulfat von Mikroorganismen aufgenommen und in der lebenden und toten Biomasse fixiert. Aus dieser Fixierung resultiert zu Versuchsende ein Anstieg der $S_{\text{org.}}$ -Gehalte von $8 \pm 4\%$ (NPK) bis $25 \pm 3\%$ (FAM/T) (Tab. 6.9, Abb. 6.21). Das Ausmaß der S-Retention folgt in allen Flächen dem Gradienten der Gehalte an organisch gebundenem Schwefel, d. h. in den Flächen mit den geringsten $S_{\text{org.}}$ -Gehalten (FAM/S, FAM/T) wird prozentual mehr Sulfat immobilisiert, als in den Flächen (NPK, UN), die relativ höhere $S_{\text{org.}}$ -Gehalte aufweisen. Die prozentuale Verteilung des im Boden verbliebenen Schwefels war in allen Flächen etwas unterschiedlich. In den Bodensäulen der Flächen NPK und UN wurden $75 \pm 8\%$ bzw. $89 \pm 6\%$ des im Boden verbliebenen Schwefels in der organischen Schwefelfraktion des Bodens wiedergefunden. In den Flächen FAM/S und FAM/T lagen diese Anteile bei $75 \pm 5\%$ bzw. $81 \pm 5\%$.

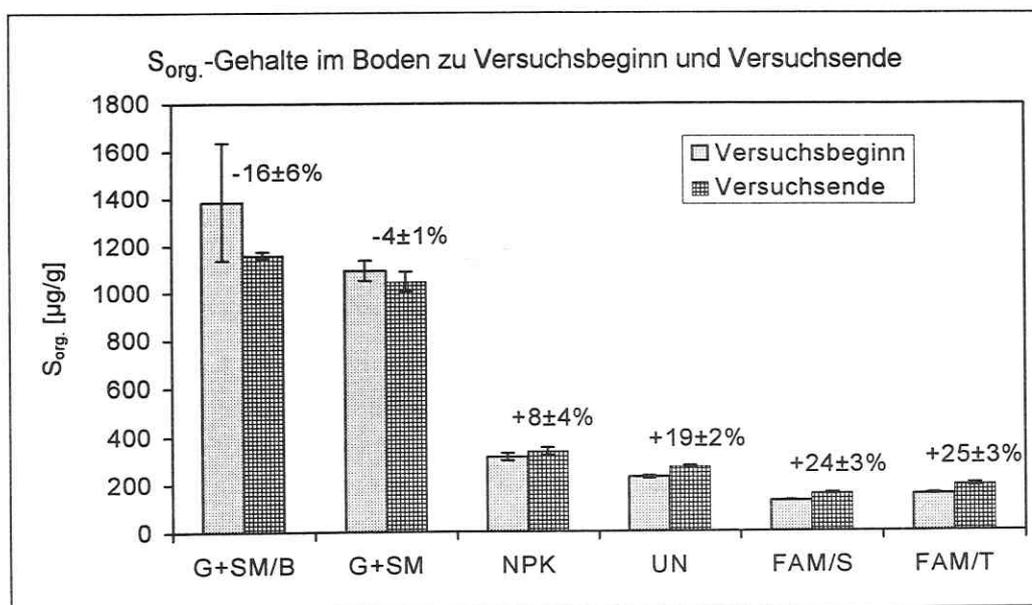


Abb. 6.21: Absolute und prozentuale Veränderungen der $S_{\text{org.}}$ -Gehalte zwischen Versuchsbeginn und Versuchsende.

Infolge der Immobilisierung des applizierten Sulfats sind die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des organisch gebundenen Schwefels aller Flächen nach Beendigung des Versuches gegenüber dem Versuchsbeginn um $0,5 \pm 0,2 \text{ ‰}$ bis $1,7 \pm 0,4 \text{ ‰}$ erhöht (Tab. 6.10). In den schlechter mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen sind aufgrund der höheren Immobilisationsraten die höchsten Anstiege von $1,6 \pm 0,5 \text{ ‰}$ (NPK), $1,4 \pm 1,0 \text{ ‰}$ (UN), $1,7 \pm 0,8 \text{ ‰}$ (FAM/S) und $0,9 \pm 0,6 \text{ ‰}$ (FAM/T) gegenüber den natürlichen Ausgangswerten (Tab. 6.9) zu verzeichnen.

Tabelle 6.10: $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von $S_{\text{org.}}$ und $S_{\text{anorg.}}$ zu Beginn und am Ende des Versuches.

	G+SM/B	G+SM	NPK	UN	FAM/S	FAM/T
Versuchsbeginn						
$\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$ [‰]	$0,3 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,8$	$5,0 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,6$	$4,2 \pm 0,3$
$\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ [‰]	$0,9 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$
$\delta^{18}\text{O}_{\text{anorg.}}$ [‰]	$4,7 \pm 0,9$	$5,5 \pm 1,9$	$8,1 \pm 0,6$	$7,6 \pm 1,0$	$4,4 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,4$
Versuchsende						
$\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$ [‰]	$0,9 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,3$	$6,4 \pm 1,2$	$6,2 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,6$
$\delta^{34}\text{S}_{\text{anorg.}}$ [‰]	$16,4 \pm 1$	$17,4 \pm 0,6$	$19,5 \pm 0,5$	$18,9 \pm 0,7$	$22,6 \pm 1,2$	$21,3 \pm 1,2$
$\delta^{18}\text{O}_{\text{anorg.}}$ [‰]	$10,6 \pm 0,6$	$11,8 \pm 0,9$	$13,2 \pm 0,2$	$12,9 \pm 0,3$	$14,4 \pm 1,0$	$13,3 \pm 0,2$

In den Bodensäulen der Flächen G+SM/B und G+SM ist neben dem Verlust an organisch gebundenem Schwefel gleichzeitig eine Immobilisierung des isotopisch markierten Sulfats zu verzeichnen. Die Anstiege der $^{34}\text{S}_{\text{org.}}$ -Gehalte betragen in diesen beiden Flächen jedoch nur $0,7 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (G+SM/B) und $0,5 \pm 0,3 \text{ ‰}$ (G+SM). Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des organischen Schwefels wurden über die S_{t} - und $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte, sowie deren Isotopenverhältnissen ermittelt. Zur Überprüfung wurden die $\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$ -Werte der Flächen NPK, UN, FAM/S und FAM/T zusätzlich über den prozentualen Anstieg der $S_{\text{org.}}$ -Gehalte und den $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des applizierten Sulfats über Massen- und Isotopenbilanzen berechnet. Der Vergleich beider Berechnungen zeigt, daß aufgrund der Immobilisierung der isotopisch angereicherten Beregnungslösung und deren Rate zu Versuchsende höhere $\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$ -Werte zu erwarten gewesen wären. Die Unterschiede zwischen beiden Berechnungsmethoden sind jedoch gering und betragen in den Flächen NPK $0,4 \pm 1,2 \text{ ‰}$. Für die Flächen UN, FAM/S und FAM/T wurden höhere Differenzen von $2,2 \pm 1,4 \text{ ‰}$ (UN), $2,5 \pm 0,5 \text{ ‰}$ (FAM/S) und $3,4 \pm 0,4 \text{ ‰}$ (FAM/T) ermittelt. Hierdurch wird deutlich, daß der Anstieg der $S_{\text{org.}}$ -Gehalte nicht nur auf eine Immobilisation der isotopisch markierten Beregnungslösung, sondern auch auf eine re-Assimilation von neugebildetem Sulfat zurückzuführen ist. Diese Feststellung deckt sich mit den registrierten Austrägen an Beregnungssulfat und auch Mineralisationssulfat während der ersten 5 durchflossenen

Wasservolumina (Abb. 6.17 bis Abb. 6.20). Diese Beobachtungen verdeutlichen, daß Sulfat einem raschen Metabolismus unterliegt, der durch vielfältige, wechselwirkende und teilweise gleichzeitig ablaufenden Umsetzungsprozesse zwischen der lebenden und toten organischen Substanz, sowie des im Bodenwasser gelösten Sulfats charakterisiert ist.

Bedingt durch die hohen Sulfatkonzentration der Beregnungslösung sind die $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte im Boden nach Beendigung des Versuches deutlich erhöht. Die prozentualen Anstiege liegen zwischen $10 \pm 5 \%$ (G+SM) und $27 \pm 5 \%$ (NPK) (Tab. 6.9). Die isotopische Zusammensetzung der applizierten Sulfatlösung prägt gleichfalls die $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des anorganischen Sulfats. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte sind nach Beendigung des Versuches zwischen $15,5 \pm 0,8 \text{‰}$ (G+SM/B) und $20,6 \pm 1,5 \text{‰}$ (FAM/S) erhöht. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen zwischen $5,7 \pm 1,1 \text{‰}$ (NPK) und $10,0 \pm 0,8 \text{‰}$ (FAM/S) über den natürlichen Ausgangswerten. In allen Flächen entsprechen die $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des extrahierten, anorganischen Sulfats nicht den $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des über die letzten Perkolate ausgetragenen Sulfats. Bei der Extraktion von Sulfat wurde daher auch isotopisch leichteres anorganisches Sulfat erfaßt, welches während des Versuchszeitraumes nicht an der Wasserbewegung teilgenommen hat (z.B. Haftwasser). Nennenswerte Gehalte an adsorbiertem Sulfat wurden jedoch nicht gefunden. Obwohl die Hydrolyse von organischen Sulfaten in der Extraktionslösung über die Zugabe von CHCl_3 unterbunden werden sollte (PRIETZEL 1992a), ist nicht auszuschließen, daß die Zumischung von leicht mineralisierbarem Sulfat zu einer Verfälschung der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des anorganischen Sulfats führt. Sofern jedoch bei der Extraktion des anorganischen Sulfats auch mineralisiertes Sulfat erfaßt wird, bedeutet dies zwangsläufig, daß die ermittelten $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte quantitativ zu hoch sind. Über den prozentualen Anstieg der $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte und den $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des zu Versuchsende ausgetragenen Sulfats wurde der Anteil des unter Umständen aus Mineralisationsprozessen stammenden Sulfats am gesamten extrahierten Sulfat bestimmt. Diese Berechnungen ergeben, daß zwischen $33 \pm 4 \%$ (G+SM/B) und $14 \pm 5 \%$ (FAM/S) des über Extraktionsverfahren erfassten Sulfats nicht aus der Beregnungslösung stammen. Da die Anteile an Beregnungssulfat in der Extraktionslösung der ehemaligen Güllelastflächen mit hohen Gehalten an organischer Substanz besonders hoch waren, erscheint eine Verfälschung der Meßergebnisse durch eine Zumischung von Mineralisationssulfat vorstellbar. Anzunehmen ist jedoch auch, daß schwach sorbiertes Sulfat erfaßt wurde. In den schlechter mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen war die Zumischung von Mineralisationssulfat bzw. schwach sorbiertem Sulfat geringer und betrug $27 \pm 2 \%$ (NPK), $29 \pm 3 \%$ (UN), $14 \pm 5 \%$ (FAM/S) und $19 \pm 5 \%$. Auf die rechnerisch ermittelten $S_{\text{org.}}$ -Gehalte und $\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$ -Werte hat diese Verfälschung gleichfalls Einfluß. Der Fehler ist jedoch $< 1\%$, da die prozentualen Anteile des anorganischen Sulfats an den S_{t} -Gehalten in allen Flächen $< 20\%$ sind.

7. Zusammenfassende Betrachtung

Die in der vorliegenden Studie untersuchten Versuchsflächen der landwirtschaftlich genutzten Standorte Bad Lauchstädt und Scheyern weisen aufgrund ungleich hoher atmosphärischer S-Depositionen, Niederschlagsmengen und Versickerungsraten sowie verschiedener Bodentypen und erfolgter anorganischer bzw. organischer Düngung deutliche Unterschiede hinsichtlich der Schwefelgehalte, deren Isotopenzusammensetzung sowie der Sulfatausträge über das Sickerwasser auf.

Der Standort Bad Lauchstädt, südöstlich des Harzes und in dessen Windschatten gelegen, ist charakterisiert durch geringe Niederschlagsmengen von 450 - 500 mm und damit sehr geringe Versickerungsraten von 38 mm/a (KREISCHE *et al.* 1995). Als Reliktböden des älteren Holozän treten nährstoff- und huminstoffreiche Schwarzerden auf, welche sich auf Lößsedimenten der Weichselvereisung ausbildeten. Das Spektrum der an diesem Standort beprobten Flächen umfaßt ungedüngte, mineralisch gedüngte oder organisch gedüngte Versuchspartzellen. Einige Flächen wurden als Dauerbrachen belassen. Aufgrund der langfristig einheitlichen Düngung von zum Teil mehr als 90 Jahren können die Gehalte von anorganisch und organisch gebundenem Schwefel sowie deren Isotopenzusammensetzung als Funktion der Düngung angesehen werden.

Am Standort Scheyern, am Westrand der Hallertau gelegen, bildeten sich auf den tonig-mergeligen bis kiesigen Sedimenten der Oberen Süßwassermolasse und den mit unterschiedlicher Mächtigkeit überdeckenden pleistozänen Lößaufwehungen überwiegend Braunerden sowie stellenweise Kolluvien, Pseudogleye und Auengleye aus (SCHWERTMANN *et al.* 1993). Das langjährige Niederschlagsmittel liegt bei 833 mm. Der Standort wurde in der Vergangenheit gemäß konventioneller Landwirtschaft ohne Viehhaltung bewirtschaftet. Die Gehalte der S-Formen sowie deren Isotopenzusammensetzung sind daher im wesentlichen von der S-Deposition, der jeweiligen Düngung sowie von der Versickerung des gelösten Sulfats abhängig.

Als relevante S-Eintragsgröße für Agrarflächen wurde in beiden Untersuchungsgebieten der Niederschlag quantitativ erfaßt und die Sulfatkonzentrationen und das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ - und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis des Niederschlagssulfats analysiert. Am Standort Bad Lauchstädt sind die Sulfatkonzentrationen in den Niederschlägen sowie die feuchte und trockene S-Deposition im Untersuchungszeitraum von 3 Jahren durch Emissionen aus dem Industriedreieck Halle/Leipzig/Bitterfeld und erhöhten Hausbrand während der Wintermonate gegenüber dem nicht exponiert gelegenen Standort Scheyern um das ca. 1,5-fache erhöht. An beiden

Standorten stellen die ermittelten Einträge jedoch Minimalwerte dar, da über die gebräuchliche Niederschlagsregistrierung in "Bulk"- und "Wet-only"-Sammlern die Interzeptionsdeposition auf Blattoberflächen und die direkte SO_2 -Adsorption an der Bodenoberfläche nicht erfaßt werden konnten. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Niederschlagssulfats liegen mit $0,3 \pm 0,3 \text{ ‰}$ bis $6,9 \pm 0,3 \text{ ‰}$ im Wertebereich der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte ($0,5 \text{ ‰}$ bis $4,4 \text{ ‰}$) die von ROLLAND (1991) und MAYER (1995b) an Waldstandorten in Süddeutschland ermittelt wurden. Am Standort Bad Lauchstädt beträgt der gewichtete Mittelwert von $\delta^{34}\text{S}$ im Niederschlagssulfat $3,1 \text{ ‰}$, am Standort Scheyern $1,3 \text{ ‰}$. Jahreszeitliche Schwankungen der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten Sulfats wurden am Standort Scheyern nicht registriert, auch am Standort Bad Lauchstädt waren diese nur schwach ausgeprägt. Für beide Standorte gilt, daß abhängig von der vorherrschenden Windrichtung verschiedene Emittenten im Nah- und Fernbereich die S-Depositionsmenge und deren $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis bestimmen. Im Gegensatz zu den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten werden die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlagssulfats nicht durch verschiedene S-Quellen sondern durch Oxidationsprozesse in der Atmosphäre bestimmt. Aufgrund der linearen Korrelation zwischen den ^{18}O -Gehalten des Niederschlagswassers und denen des Niederschlagssulfats treten an beiden Standorten deutliche saisonale Schwankungen mit niedrigen $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}}$ -Werten in den Wintermonaten und hohen $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}}$ -Werten in den Sommermonaten auf. Die mittleren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Eintragungssulfates liegen bei $11,3 \text{ ‰}$ (Bad Lauchstädt) und $10,6 \text{ ‰}$ (Scheyern).

Aufgrund der pH-Werte > 6 der Flächen wurden in allen untersuchten Flächen keine signifikanten Gehalte an adsorbiertem Sulfat erfaßt. Das als anorganisches Sulfat bezeichnete, über KH_2PO_4 -Lösung extrahierte Sulfat setzt sich aus überwiegend frei in der Bodenlösung vorliegendem Sulfat, löslichen Sulfatsalzen und auch schwach sorbiertem Sulfat zusammen. Die Gehalte an anorganischem Sulfat der beprobten Flächen liegen zwischen ca. 7 µg S/g Boden und ca. 72 µg S/g Boden und zeigen nur eine geringe Abhängigkeit zur erfolgten Düngung. Infolge der Variabilität der Einflußfaktoren Bodenfeuchte, mikrobielle Aktivität, Sulfatentzug, Versickerung etc. stellen die $S_{\text{anorg.}}$ -Gehalte jeweilige Momentaufnahmen dar.

Von den gesamten S-Vorräten sind im A_p -Horizont zwischen ca. 74 ‰ bis 96 ‰ in organischer Form gebunden. Die Spannweite der $S_{\text{org.}}$ -Gehalte liegt am Standort Bad Lauchstädt zwischen ca. 220 µg S/g Boden und $1700 \text{ µg S/g Boden}$ und am Standort Scheyern zwischen ca. 100 µg S/g Boden und 200 µg S/g Boden . Diese Konzentrationen entsprechen $S_{\text{org.}}$ -Vorräten von ca. $0,5 \text{ t S/ha}$ bis $4,2 \text{ t S/ha}$. In allen Flächen nehmen mit sinkender organischer Düngierzufuhr gleichfalls die Gehalte an organisch gebundenem Schwefel ab. Die lineare Korrelation ($r^2 = 0,96$, $n = 24$) zwischen den $C_{\text{org.}}$ - und $S_{\text{org.}}$ -Gehalten aller in Bad Lauchstädt und Scheyern am Probennahmezeitpunkt 09/92 beprobten Flächen belegt die enge Beziehung zwischen der organischen Substanz und den $S_{\text{org.}}$ -Gehalten. Wesentliche Quelle der

organischen Substanz der Versuchspartzele in Bad Lauchstädt ist neben der organischen Düngung auch der durch die Pedogenese bedingte hohe Humusgehalt der Schwarzerden, da selbst die 100-jährig ungedüngte Versuchsfläche UN in Bad Lauchstädt höher $S_{\text{org.}}$ -Gehalte aufweist als die in Scheyern beprobten Flächen. Analog zu den abnehmenden Gehalten an organischer Substanz im A_h -Horizont nehmen auch die $S_{\text{org.}}$ -Gehalte im Tiefenabschnitt 30 - 60 cm zwischen 24 % und 81 % ab.

Die C/S- bzw. die $C_{\text{org.}}/S_{\text{org.}}$ -Verhältnisse der Versuchspartzellen zeigen, daß nicht nur die Düngerezufuhr, sondern auch unterschiedliche Umsetzungsprozesse die $S_{\text{org.}}$ -Gehalte und die Zusammensetzung des organischen S-Pools beeinflussen. Während das C/N-Verhältnis der Böden sehr stabil ist (RACKWITZ 1996, HOEVE mündl. Mitteil.), wird dagegen das $C_{\text{org.}}/S_{\text{org.}}$ -Verhältnis der untersuchten Flächen mit abnehmenden $S_{\text{org.}}$ -Gehalten zunehmend größer. Hierüber wird deutlich, daß unter bestimmten Milieubedingungen das neugebildete Sulfat nicht immer als Nebenprodukt des C-Metabolismus anzusehen ist, sondern die S-Mineralisation mitunter vom S-Bedarf der Mikroorganismen gesteuert wird (MCGILL & COLE 1981) und überwiegend die als S-Speicher dienenden labilen Ester-Sulfate mineralisiert werden. Das unterschiedliche Ausmaß beider Abbauprozesse führt dann letztendlich zu unterschiedlichen $C_{\text{org.}}/S_{\text{org.}}$ -Verhältnissen. Eine Abgrenzung der beiden Mineralisationsprozesse z. B. über die Gehaltsbestimmung der zum heutigen Zeitpunkt analytisch differenzierbaren organischen S-Fractionen C-S und Ester-Sulfaten wäre nur stark eingeschränkt zur näheren Betrachtung der verschiedenen Mineralisationsprozesse nützlich, da, wie die Analyse der makroorganischen Substanz zeigt, nur ein geringer Prozentsatz der organischen Substanz aktiv an Abbauprozessen teilnimmt. Die makroorganische Substanz, welche sich nach der Definition von MEIJBOOM *et al.* (1995) aus nur leicht zersetztem und wenig mit der Bodenmatrix verbundenem organischen Material zusammensetzt und welcher daher hohe Umsatzraten zugeschrieben werden, stellt in den untersuchten Flächen maximal 16,4 % (G+SM/B) oder nur 4,7 % (NPK) und 3,0 % (UN) an Substanzmenge dar. In dieser sind damit umgerechnet insgesamt maximal 19,7 % (G+SM/B) oder nur 6,3 % (NPK) und 2,2 % (UN) der $S_{\text{org.}}$ -Vorräte der jeweiligen Fläche gespeichert. Nur die in dieser aktiven Fraktion gebundenen Schwefelspezies nehmen im hohen Maße an Umsetzungsprozessen teil und bilden die relevante S-Quelle des mikrobiellen Metabolismus.

Die natürlichen Variationen der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der untersuchten Versuchspartzellen reflektieren die ^{34}S -Gehalte der atmosphärischen S-Einträge und der erfolgten Düngung. In erster Linie verändern jedoch Fraktionierungseffekte während mikrobieller Umsetzungsprozesse das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis des organisch gebundenen Schwefels und des anorganischen Sulfats signifikant. Abbildung 7.1 gibt eine Zusammenstellung über die $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisse der S-Vorräte einiger Flächen und der für die Standorte Bad Lauchstädt und Scheyern relevanten

S-Quellen wider. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des organisch gebundenen Schwefels liegen zwischen $-0,4 \pm 0,1 \text{ ‰}$ (G+SM/B) und $5,0 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (UN) und folgen sehr anschaulich dem Gradienten der S_{org} -Gehalte der Versuchspartellen, d. h. mit sinkender organischer Düngierzufuhr bzw. Gehalten an organischer Substanz werden in den verschiedenen Flächen zunehmend höhere $\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$ -Werte ermittelt.

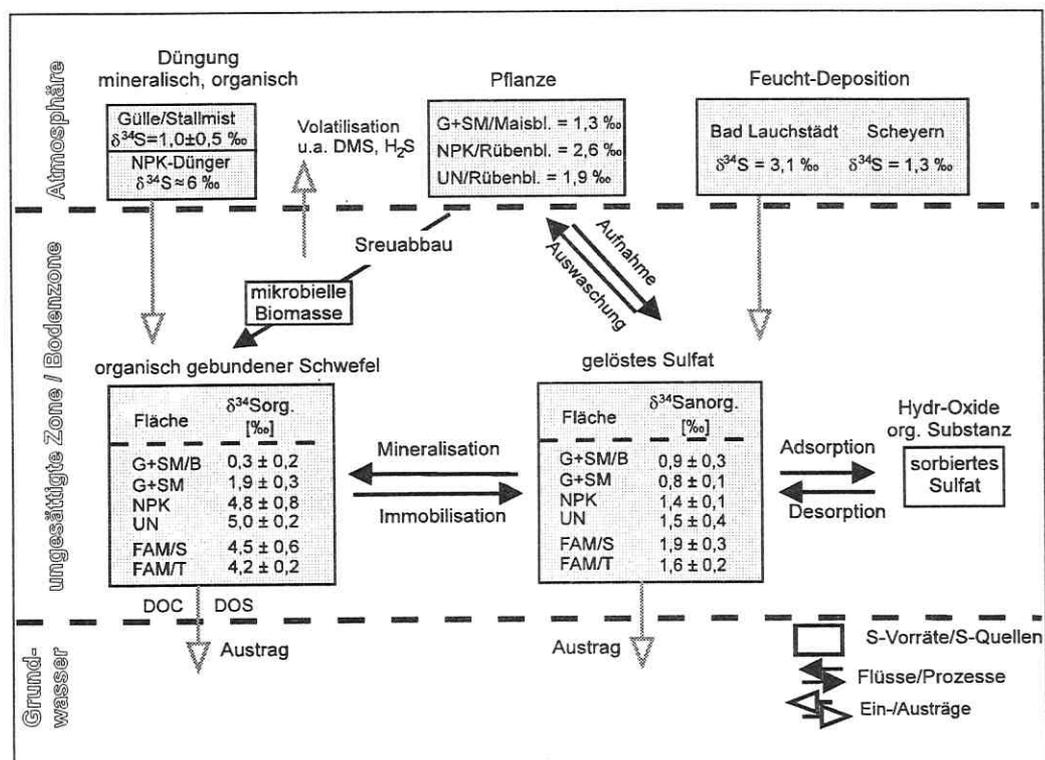


Abb. 7.1: Schematische Darstellung des Schwefelkreislaufes in Agrarökosystemen ergänzt durch die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des organisch und anorganisch gebundenen Schwefels einiger repräsentativer Flächen sowie Angaben der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von Pflanzenmaterial und den relevanten S-Quellen Niederschlagssulfat und Dünger.

Die geringen $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisse der ehemaligen Güllelastflächen G+SM/B, G+SM/Ba und G+SM ($-0,4 \pm 0,1 \text{ ‰}$ bis $1,9 \pm 0,3 \text{ ‰}$) sind auf die hohen Anteile an Stallmist- und Gülleerückständen und im Fall der Dauerbrachen zusätzlich durch frische Pflanzenstreu zurückzuführen. Zum Vergleich wurde der ^{34}S -Gehalt einer Stallmist+Gülledeponie bestimmt, welche mit einem $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von $1,0 \pm 0,5 \text{ ‰}$ einen klaren Bezug zu den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des organisch gebundenen Schwefels herstellt. Über frisches Pflanzenmaterial ($\delta^{34}\text{S} = 0,7 \pm 0,2 \text{ ‰}$ bis $1,6 \pm 0,3 \text{ ‰}$) wird ebenfalls organische Substanz mit geringen ^{34}S -Gehalten eingetragen. Es wird deutlich, daß in diesen Flächen der $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des quantitativ dominierenden

Quellmaterials die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des organisch gebundenen Schwefels kontrollieren. Wie für die ehemaligen Güllelastflächen zutreffend, wurden in der Literatur die Variationen natürlicher $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von Böden meist den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des vorherrschenden Quellmaterials zugeschrieben (u. a. CASE & KROUSE 1980, KROUSE & EVERDINGEN VAN 1984).

In allen weiteren in Bad Lauchstädt und Scheyern beprobten Flächen, mit geringeren Gehalten an organischer Substanz, sind die $\delta^{34}\text{S}_{\text{org.}}$ -Werte jedoch signifikant höher als die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der für diese Flächen relevanten S-Quellen, Niederschlagssulfat und Mineralisationssulfat. Solche Differenzen zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten $\text{S}_{\text{anorg.}}$ und $\text{S}_{\text{org.}}$ wurden bisher nur in vereinzelten Arbeiten beschrieben (CHAE & KROUSE 1986, SCHOENAU & BETTANY 1989, MAYER 1992). Da physikalisch/chemische Umsetzungsprozesse ohne signifikante Isotopenfraktionierungen verlaufen (VAN STEMPOORT *et al.* 1990, MAYER *et al.* 1991) wird über die im Rahmen dieser Studie erhobenen Daten ersichtlich, daß bodeninterne, mikrobielle Umsetzungsprozesse isotopenselektiv verlaufen und eine Anreicherung von ^{34}S im organisch gebundenen S-Pool bewirken. Da die isotopische Zusammensetzung des organisch gebundenen Schwefels durch die beiden gegenläufigen Prozesse Mineralisation und Immobilisation bestimmt wird und theoretisch beide Prozesse mit einer Isotopendiskriminierung verlaufen können, ist nicht ohne weiteres zu definieren, welcher dieser Prozesse für die Anreicherung von ^{34}S in der organischen Substanz verantwortlich ist. Da Böden durch den Pflanzenentzug und den Verlust von Sulfat über das Sickerwasser jedoch Netto eine Senke für den S-Nährstoffkreislauf darstellen, wird angenommen, daß Mineralisations- gegenüber Immobilisationsprozessen quantitativ überwiegen und daher maßgeblich für die Anreicherung von ^{34}S in organischen S-Fractionen verantwortlich sind. Demnach wird bei der Mineralisation der organischen S-Verbindungen zu anorganischem Sulfat vorzugsweise ^{32}S freigesetzt. Dies führt zu einer Erhöhung des ^{34}S -Gehaltes in den residualen S-Fractionen des Abbauprozesses und zu einer Anreicherung an ^{32}S im neugebildeten anorganischen Sulfat. Diese Vorstellung wird belegt durch die Tatsache, daß überwiegend in allen Flächen anorganisches Sulfat gegenüber dem Niederschlagssulfat und dem organisch gebundenen Schwefel an ^{32}S angereichert ist. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des anorganischen Sulfats variieren in Abhängigkeit von den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des Ausgangssubstrates organische Substanz. Massen- und Isotopenbilanzen ergaben, daß über 85 % des anorganischen Sulfats aus Mineralisationsprozessen entstammt.

In den ehemaligen Güllelastflächen wird die Anreicherung von ^{34}S in der organischen Substanz durch die prozentual hohen Anteile von Stallmist-, Güllerrückständen und frischem Pflanzenmaterial überlagert. Hierdurch wird auch deutlich, das nicht die Höhe der Mineralisationsraten, sondern in erster Linie das Ausmaß, in welchem die organische Substanz in den Abbauprozess einbezogen ist, für die Anreicherung an ^{34}S verantwortlich ist. Wie die Analysen der makroorganischen Substanz als Kennzeichen für die Zusammensetzung der

organisch Substanz zeigen, weisen besonders die ehemaligen Güllelastflächen höhere Anteile an erst leicht zersetzter organischer Substanz mit geringen ^{34}S -Gehalten auf. In den Flächen NPK und UN ist nur ein geringer Prozentsatz des organischen Schwefels in der makroorganischen Substanz gebunden und nimmt damit aktiv am S-Umsatz teil. Der weitaus höchste Anteil des organischen Ausgangsmaterials ist in diesen Flächen bereits als schwer zersetzbar, an ^{34}S angereicherte Substanz, zurückgeblieben, welche den $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des gesamten organischen S-Pools bestimmt. Die deutlichste Auswirkung der Isotopenfraktionierung ist in den Flächen des Statischen Dauerdüngungsversuches zu beobachten, in welchen sich ein Fließgleichgewicht zwischen Aufbau und Abbau der organischen Substanz ausgebildet hat. Hieraus resultieren sehr einheitliche Differenzen Δ zwischen den $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnissen von anorganisch und organisch gebundenem Schwefel.

Aus der Gesamtheit der vorliegenden Daten kann folgender Trend abgeleitet werden: Frische Pflanzenrückstände und organischer Stallmist+Gülle weisen hohe ^{32}S -Gehalte auf, wohingegen residuale Verbindungen aus Abbauprozessen an ^{34}S angereichert sind und das Produkt, anorganisches Sulfat, an ^{32}S angereichert ist. Der aus den vorliegenden Daten abgeleitete mittlere kinetische Anreicherungsfaktor ϵ für ^{34}S bei der Mineralisation der organischen Substanz beträgt $-3,4 \pm 0,5 \%$. Die organische Substanz an sich stellt eine heterogene Mischung verschiedener organischer Verbindungen dar, welche sich auch hinsichtlich ihrer Schwefelisotopenzusammensetzung unterscheidet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich neben den differierenden ^{34}S -Gehalten des anorganisch und organisch gebundenen Schwefels, die leichten, mittleren und schweren Fraktionen der makroorganischen Substanz von denen des in Ton-Humuskomplexen gebundenen Schwefels unterscheiden. Gleichfalls wiesen gelöster organischer Schwefel sowie aquatische Fulvin- und Huminsäure abweichende $\delta^{34}\text{S}$ -Werte auf. Die geringe Meßdichte der letztgenannten S-Fractionen erlaubt keine repräsentativen Aussagen, zeigt jedoch, daß sich der organische S-Pool aufgrund isotopenselektiver Prozesse aus mannigfaltigen S-Verbindungen mit verschiedenen $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnissen zusammensetzt, die weiterer Untersuchungen bedürfen.

Während die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des anorganischen Sulfats überwiegend durch die Zusammensetzung der organischen Substanz kontrolliert werden, wird das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis des anorganischen Sulfats maßgeblich über die Sulfatmineralisationsraten der Böden und die organische S-Quelle des Mineralisationsprozesses bestimmt. Bezogen auf das Niederschlagssulfat sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des anorganischen Sulfats bis zu 7 ‰ an ^{18}O abgereichert. Der Gradient der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zeigt sehr deutlich, daß Flächen mit hohen Sulfatmineralisationsraten niedrigere $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse aufweisen als Flächen mit geringeren Sulfatmineralisationsraten. Da jedoch auch Hydrolyse und Oxidationsprozesse die isotopische Zusammensetzung des neugebildeten Sulfats bestimmen, sind nur semi-quantitative Angaben über das Ausmaß der

Mineralisationsprozesse möglich. Es läßt sich jedoch über Abschätzungen darlegen, daß das neugebildete Sulfat aller Flächen immer über die Mineralisation beider S-Spezies, C-S und Ester-Sulfate, freigesetzt wurde, wobei bei der Mineralisation von C-S mit niedrigeren ^{18}O -Gehalten zu rechnen ist.

Die Austräge an Sulfat über das Sickerwasser wurden über ungesättigte Bodensäulen einiger repräsentativen Flächen in einem Laborversuch untersucht. Die Berechnungshöhe von 2 mm/d wurde auf die Freilandbedingungen angepaßt. Die ermittelten Sulfatmineralisationsraten, als Nettoprodukt der bodeninternen Immobilisations/Mineralisations-Prozesse, steigen analog den steigenden Gehalten an organischem Schwefel an und sind in den organisch hoch belasteten ehemaligen Güllelastflächen G+SM/B und G+SM um das bis zu 10-fache höher als in den mineralisch bzw. ungedüngten Flächen NPK und UN. Die Beschreibung der Netto-Sulfatmineralisationsraten über Abbaukinetiken erster oder zweiter Ordnung ergab deutlich schlechtere Korrelationskoeffizienten, als die der Stickstoffmineralisationsraten (RACKWITZ 1996), da sich Abbaukurven einzelner schwefelhaltiger Komponenten (z.B. C-S, Ester-Sulfate) überlagern, welche wiederum unterschiedliche Abbaukonstanten und/oder -kinetiken aufweisen. Hier besteht eine deutliche Differenz zum Austragsverhalten des Nitrats dieser Flächen. Die Netto-N-Mineralisationsraten entsprechen in ihrer Größenordnung in etwa den Netto-Sulfatmineralisationsraten, lassen sich jedoch sehr gut über eine Abbaukinetik erster Ordnung beschreiben und verlaufen auch über längere Zeiträume konstant (RACKWITZ 1996).

In den ehemaligen Güllelastflächen konnte neben Sulfat ein Austrag von gelöstem organischem Schwefel (DOS) registriert werden, welcher einen prozentualen Anteil von ca. 30 % an den gesamten S-Austrägen einnimmt. Der S-Verlust über gelösten organischen Schwefel ist daher zumindest in Agrarflächen mit hohen Gehalten an organischer Substanz bei einer Bilanz der S-Ein- und -Austräge nicht zu vernachlässigen. Über die Quellen und Zusammensetzung von DOS ist zum heutigen Stand der Forschung nur sehr wenig bekannt. Der Zusammenhang zwischen den hohen S_{org} -Gehalten der Flächen und den gleichfalls hohen Austrägen an DOC über das Sickerwasser dieser Flächen läßt auf eine hohe Nachlieferungsrate an DOC als auch DOS schließen. Zwischen den DOC und DOS-Konzentrationen bestand jedoch keine Korrelation. Gegenüber dem Sickerwassersulfat ist DOS im Mittel um ca. 1,6 ‰ an ^{34}S angereichert. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß DOS als Abbauprodukt dem mikrobiellen Metabolismus entstammt und daher an ^{34}S angereichert wurde. Aufgrund der unbekanntenen chemischen Zusammensetzung von DOS bedarf diese erste Auslegung weiterführender Untersuchungen.

Die $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des ausgetragenen Sulfats sind, entsprechend dem dominierenden Einfluß des Mineralisationssulfats auch unter Geländebedingungen, vergleichbar mit den

δ -Werten des anorganischen Sulfats der Böden. Die S-Isotopenzusammensetzung des Sickerwassersulfats ändert sich über den gesamten Versuchszeitraum von 444 d nicht signifikant, da der potentiell leicht mineralisierbare S-Pool der Flächen für eine ständige Nachlieferung sorgte und sich die relative Verteilung der am Mineralisationsprozess beteiligten S-Spezies zueinander nicht änderte. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des ausgetragenen Sulfats bleiben zumindest im Fall der ehemaligen Güllelastflächen während des Versuchszeitraumes konstant. In den schlechter mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen ist mit zunehmender Versuchszeit ein Trend zu leichteren Werten zu verzeichnen. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Sickerwassersulfats der ehemaligen Güllelastflächen weisen gegenüber den Flächen NPK und UN um ca. 4 % niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf. Da es sich hierbei um ausschließlich neugebildetes Sulfat handelt, wird deutlich, daß in den ehemaligen Güllelastflächen die Mineralisation von C-S quantitativ einen höheren Anteil einnimmt als in den Flächen NPK und UN. Diese Tatsache deutete sich bereits bei der Diskussion der C/S-Verhältnisse und der $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sanorg.}}$ -Werte an und ist insofern überzeugend, da der organische S-Pool dieser Fläche u.a. durch Streufall und Stallmistrückstände bestimmt wird, welche letztlich auch pflanzlicher Natur sind und in Pflanzenmaterial organischer Schwefel nur in Kohlenstoff-gebundener Form vorliegt.

In einem weiteren Laborversuch wurde, ebenfalls unter ungesättigten Bedingungen, über eine Beregnungslösung (4 mm/d) isotopisch angereichertes Sulfat appliziert und eine künstliche S-Düngung simuliert.

Der ^{34}S -Gehalt des isotopisch markierten Sulfats dominiert bereits nach einer mittleren Verweilzeit von ca. 22 d bis 28 d die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Sickerwassersulfats. Aus Isotopen- und Massenbilanzen über die Konzentrationen und die Gehalte an ^{34}S und ^{18}O im Sickerwassersulfat konnte berechnet werden, daß in den Flächen mit hohen Gehalten an organischer Substanz, trotz des hohen Angebotes an mineralischem Sulfat über Mineralisationsprozesse stetig erhebliche Mengen an Sulfat neugebildet werden. Externe S-Einträge üben demnach einen äußerst geringen Einfluß auf die Netto-Sulfatmineralisationsraten aus. Maßgebliche Steuergrößen den S-Umsatzes über das "Nebenprodukt" Sulfat sind die Gehalte und die Zusammensetzung der organischen Substanz. In beiden Laborversuchen weisen, trotz des unterschiedlichen S-Angebotes, die Netto-Sulfatmineralisationsraten der Flächen vergleichbar hohe Raten auf. Infolge der stetigen Mineralisation haben die $S_{\text{org.}}$ -Gehalte zu Versuchsende um ca. 4 % und 16 % gegenüber dem Ursprungsniveau abgenommen.

Aufgrund der geringeren Mineralisationsraten der weiteren beprobten, schlechter mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen konnten vor dem Hintergrund der hohen Sulfatkonzentrationen der Beregnungslösung keine signifikanten Mengen an mineralisiertem

Sulfat nachgewiesen werden. Während in den Flächen G+SM/B und G+SM ein Verlust an organisch gebundenem Schwefel zu verzeichnen war, wurde in den Flächen NPK, UN, FAM/S und FAM/T ein erheblicher Teil des applizierten Sulfats in der organischen Substanz festgelegt und bewirkte einen Anstieg der S_{org} -Gehalte um ca. 8 % bis ca. 25 %. Für die Immobilisation käme die mikrobielle Biomasse in Frage. Aufgrund deren raschen Umsatzes erhebt sich hier jedoch die Frage wie stabil der applizierte Schwefel während dieses Versuches in den organischen S-Formen festgelegt wurde. Die prozentuale Sulfat-Retention war gering. Aus den schlechter mit organischer Substanz ausgestatteten Flächen wurde ca. 80 % bis ca. 95 % des S-Düngers wieder über das Sickerwasser ausgetragen. Im Vergleich zum Sulfat war die Retention von Stickstoff während dieses Versuches vergleichbar hoch. Von einer NH_4^+ -Düngung wurde zwischen ca. 4 % und ca. 10 % des applizierten Düngers in den Fraktionen N_b , N_{min} und N der mikrobiellen Biomasse wiedergefunden (RACKWITZ 1996). Wie vergleichende Studien in Waldökosystemen zeigten (MAYER 1992, PRIETZEL 1992a) stellt dort die Adsorption von gelöstem Sulfat einen wesentlichen Retentionsmechanismus dar. In Agrarökosystemen übt diese, aufgrund der zu hohen pH-Werte der Böden, einen geringen Einfluß auf.

Ähnliche Ergebnisse ergaben sich aus einem ^{34}S -Markierungsversuch unter Geländebedingungen am Standort Scheyern. Während des Zeitraum von ca. 4 Monaten konnte über eine quantitative Bestimmung der S_{org} -Gehalte keine Retention der applizierten S-Menge von 50 kg/ha nachgewiesen werden. Die S_{anorg} -Werte wiesen quantitativ ebenfalls nur einen geringen Anstieg auf. Nur über die Bestimmung der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von S_{org} und S_{anorg} konnte ein Verbleib des applizierten Sulfates im Bodenprofil identifiziert werden. Eine Bilanzierung über die ^{34}S -Gehalte ergab, daß zwischen ca. 9 % bis ca. 30 % des extrahierten anorganischen Sulfats dem ^{34}S -markierten Sulfat entstammen. Ein Anteil des applizierten Sulfates wurden über den Pflanzenbewuchs der Fläche, zu dieser Zeit Winterweizen, aufgenommen. Bilanzen ergaben, daß ca. 11 % (Ähren) und ca. 16 % (Halme) des im Pflanzenmaterial gebundenen Schwefels dem angereicherten Sulfat entstammen. Dies unterstützt die wichtige Rolle der Pflanzen für die Konservierung des Schwefels in Agrarökosystemen.

Die vorliegende Studie belegt, daß der Einsatz der stabilen Isotope ^{34}S und ^{18}O eine geeignete Methode darstellt, die S-Dynamik in Agrarökosystemen differenzierter zu beschreiben. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der verschiedenen bodeninternen S-Spezies reflektieren zum einen die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Quellmaterials und spiegeln zum anderen den Einfluß isotopenselektiver Umsetzungsprozesse wider. Die Bestimmung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Sickerwassersulfats lassen Abschätzungen zum Ausmaß von Mineralisationsraten zu. Besonders über die Kombination beider Isotope ^{34}S und ^{18}O kann die Verteilung verschiedener Sulfatquellen im Sickerwasser

verfolgt werden. Unterscheiden sich ferner die δ -Werte eines isotopisch markierten Sulfats deutlich von den natürlichen δ -Werten der Böden, stellt Sulfat einen brauchbaren Tracer dar, über den der Transport und die Retention von Sulfat im mikrobiell aktiven Bodenhorizont oder auch in Pflanzenmaterial verfolgt und quantifiziert werden kann. Eine bessere Kenntnis der schwefelumsetzenden Prozesse ist vor allem im Hinblick auf den Boden- und Grundwasserschutz von hohem Interesse.

8. Literaturverzeichnis

- ANDREAE, M.O. & JAESCHKE, W.A. (1992): Exchange of Sulphur between Biosphere and Atmosphere over Temperate and Tropical Regions. - In: Howarth, R.W., Stewart, J.W.B., Ivanov, M.V. [eds.]: Sulphur cycling on the continents, SCOPE 48: 27-43; Chichester (J. Wiley & Sons).
- ASTM AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1984): Standard test methods for total sulfur in the sample analysis of coal and coke. - Annual Book of ASTM Standards, 05.05, D 3177-84: 413-417; Philadelphia.
- AUERSWALD, K. & KAINZ, M. (1990): Standortkundlicher Überblick über das Klostergut Scheyern. - TU München Lehrstuhl für Bodenkunde (München).
- AUTRY, A.R. & FITZGERALD, J.W. (1990): Sulfonate S: A major form of forest soil organic sulfur. - Biol. Fertil. Soils, 10: 50-56; New York.
- BAILY, L.D. (1985): The sulphur status of Eastern Canada Prairie soils: The relationship of sulphur, nitrogen and organic carbon. - Can. J. Soil. Sci., 65: 179-186; Oxford.
- BARROW, N.J. (1961): Studies on mineralization of sulphur from soil organic matter. - Austr. J. agric. Res., 12: 306-319; Melbourne.
- BEESE, F. (1982): Gesetzmäßigkeiten beim Transport gelöster Stoffe im Boden. - Beiträge zur Hydrologie, Sonderheft 4: 267-300; Kirchzarten.
- BETTANY, J.R., STEWART, J.W.B., HALSTEAD, E.H. (1973): Sulfur fractions and carbon, nitrogen and sulphur relationships in grassland, forest, and associated transitional soils. - Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 37: 915-918; Madison.
- BETTANY, J.R., STEWART, J.W.B., HALSTEAD, E.H. (1974): Assessment of available soil sulphur in an ³⁵S growth chamber experiment. - Can. J. Soil. Sci., 54: 309-315; Oxford.
- BETTANY, J.R., SAGGAR, S., STEWART, J.W.B. (1980): Comparison of the amounts and forms of sulphur in soil organic matter fractions after 65 years of cultivation. - Soil Sci. Soc. Am. J., 44: 70-75; Madison.
- BIEDERBECK, V.O. (1978): Soil organic sulfur and fertility. - In: Schnitzer, M. & Khan, S. U. [eds.]: Soil organic matter: 273-310; New York (Elsevier).
- BOHN, H.L., BARROW, N.J., RAJAN, S.S.S., PARFITT, R.L. (1986): Reactions of inorganic sulfur in soils. - In: Tabatabai, M. A. [ed.]: Sulfur in agriculture, Agronomy Monograph, 27: 233-249; New York (Academic Press).
- BREMNER, J.M. & STEELE, C.G. (1978): Role of microorganisms in the atmospheric sulphur cycle. - Adv. Microb. Ecol., 2: 155-201; New York.
- CARON, F. & TESSIER, A. (1986): Sulfur and oxygen isotopes of sulphate in precipitation and lakewater, Quebec, Canada. - Appl. Geochem., 1: 601-606; New York.
- CASE, J.W. & KROUSE, H.R. (1980): Variations in sulphur content and stable sulphur isotope composition of vegetation near a SO₂ source at Fox Creek, Alberta, Canada. - Oecologia, 44: 248-257; New York.

- CHAE, Y.M. & KROUSE, H.R. (1986): Alteration of sulfur-34 natural abundance in soil by application of feedlot manure. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50: 1425-1430; Madison.
- CHAMBERS, L.A. & TRUDINGER, P.A. (1979): Microbiological fractionation of stable sulphur isotopes: A review and critique. - *Geomicrobiol. J.*, 1: 249-293; New York.
- CHAO, T.T., HARWARD, M.E., FANG, S.C. (1962): Adsorption and desorption phenomena of sulfate ions in soils. - *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26: 234-237; Madison.
- CHIBA, H. & SAKAI, H. (1985): Oxygen isotope exchange rate between dissolved sulfate and water at hydrothermal temperatures. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 993-1000; London.
- CLAYPOOL, G.E., HOLSER, W.T., KAPLAN, I.R., SAKAI, H., ZAK, I. (1980): The age curve of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. - *Chem. Geol.*, 28: 199-260; Amsterdam.
- CLOVES, J. M., DODGSON, K.S., GAMES, D.E., SHAW, D.J., WHITE, G.F. (1977): The mechanism of action of primary alkylsulphohydrolase and arylsulphohydrolase from a detergent-degrading micro-organism. - *Biochem. J.*, 167: 843-846; Cambridge.
- CRAIG, H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters. - *Science*, 133: 1702-1703; Washington.
- DAVID, M.B., SCHINDLER, S.C., MITCHELL, M.J., STRICK J.E. (1983): Importance of organic and inorganic sulfur to mineralization processes in a forest soil. - *Soil Biol. Biochem.*, 15/6: 671-677; Oxford.
- DAVID, M.B. & MITCHELL, M.J. (1987): Transformations of organic and inorganic sulfur: Importance to sulfate flux in an Adirondack forest soil. - *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, 37: 39-44; Pittsburgh.
- DAVID, M.B., MITCHELL, M.J., ALDCORN, D., HARRISON, R.B. (1989): Analysis of sulfur in soil, plant and sediment materials: sample handling and use of an automated analyzer. - *Soil Biol. Biochem.*, 21/1: 119-123; Oxford.
- DHAMALA, B.R. & MITCHELL, M.J. (1995): Sulfur speciation, vertical distribution, and seasonal variation in a northern hardwood forest soil, USA. - *Can. J. For. Res.*, 25: 234-243; Ottawa.
- DÖRING, J., MÜLLER, J., JÖRN, M., NEUBERT, S., PANNICKE, I., WEDEKIND, G., SCHURIGT, J. (1995): Klimatische Kennzeichnung des mitteldeutschen Schwarzerdegebietes. - In: Körschens, M. & Mahn, E.-G. [Hrsg.]: Strategien zur Regeneration belasteter Agrarökosysteme des mitteldeutschen Schwarzerdegebietes: 533-568; Leipzig (Teubner).
- ELLERT, B.H. & BETTANY, J.R. (1988): Comparison of kinetic models for describing net sulfur and nitrogen mineralization. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52: 1692-1702; Oxford.
- FAM-BERICHT 3 (1993): Hantschel, R. & Kainz, M. [Hrsg.]. - Abschlußbericht 1990-1992; Neuherberg (GSF).
- FAM-Bericht 5 (1995): Lützow, M.v., Filser, J., Kainz, M [Hrsg.]. - Jahresbericht 1994; Neuherberg (GSF).
- FAURE, G. (1986): Principles of Isotope Geology. - Chichester (J. Wiley & Sons).

- FEGER, K.-H. (1990): Bewertung experimentell erhöhter Stickstoff- und Schwefel-Einträge in zwei Fichtenökosysteme im Schwarzwald. - VDI Berichte, 837: 1209-1229; Düsseldorf.
- FINK, A. (1989): Dünger und Düngung: Grundlagen und Anleitung zur Düngung der Kulturpflanzen. - Weinheim (VCH).
- FISCHER, M. (1989): Schwefel-Vorräte und -Bindungsformen süddeutscher Waldböden in Abhängigkeit von Gestein und atmogener Schwefel-Deposition. - Forstl. Forschungsber. München, 100; München.
- FITZGERALD, J.W. (1976): Sulfate ester formation and hydrolysis: a potentially important yet often ignored aspect of the sulfur cycle of aerobic soils. - Bact. Rev., 40: 698-721; Baltimore.
- FITZGERALD, J.W. (1978): Naturally occurring organosulfur compounds in soils. - In: Nriagu, J. O. [ed.]: Sulfur in the environment Part 2: 391-443; Chichester (J. Wiley & Sons).
- FITZGERALD, J.W. & ANDREW, T.L. (1984): Mineralization of methionine sulphur in soils and forest floor layers. - Soil Biol. Biochem., 16/6: 565-570; Oxford.
- FITZGERALD, J. W., ANDREW, T. L., SWANK, W. T. (1984): Availability of carbon-bonded sulfur for mineralization in forest soils. - Can. J. For. Res., 14: 839-843; Ottawa.
- FITZGERALD, J.W. & HALE, D.D. (1988): Sulphur-containing amino acid metabolism in surface horizons of a hardwood forest. - Soil Biol. Biochem., 20/6: 825-831; Oxford.
- FRENEY, J.R. (1961): Some observations on the nature of organic sulphur compounds in soil. - Aust. J. agric. Res., 12: 424-432; Melbourne.
- FRENEY, J.R. (1967): Sulfur-containing organics. - In: McLaren, A. D. & Peterson, G. H. [eds.]: Soil Biochemistry, 1: 229-259; New York (Marcel Dekker).
- FRENEY, J. R., MELVILLE, G. E., WILLIAMS, C. H. (1971): Organic S fractions labeled by addition of ³⁵S-sulfate to soil. - Soil Biol. Biochem., 3: 113-141; Oxford.
- FRENEY, J.R., MELVILLE, G.E., WILLIAMS, C.H. (1975): Soil organic matter fractions as sources of plant-available sulphur. - Soil Biol. Biochem.; 7: 217-221; Oxford.
- FRENEY, J.R. (1986): Forms and reactions of organic sulfur compounds in soils. - In: Tabatabai, M. A. [ed.]: Sulfur in agriculture, Agronomy Monograph, 27: 207-232; New York (Academic Press).
- FRITZ, P. & FONTES, J.CH. [eds.] (1980): Handbook of environmental isotope geochemistry, Vol. 1: The terrestrial environment A. - New York (Elsevier).
- FRITZ, P., JEZEK, P., MORGENSTERN, M., LOEWENSTERN, S., KLOSS, R., SEILER, K.-P. (1993): Ermittlung der hydrologischen Parameter und Funktionen in der ungesättigten und gesättigten Zone. - In: Hantschel, R. & Kainz, M. [Hrsg.]: FAM-Bericht 3: Abschlußbericht Aufbauphase 1990-1992: 19-35; Neuherberg (GSF).
- FRITZ, P., LAPCEVIC, P., MILES, M., LAWSON, D., O'SHEA, K. (1988): Stable isotopes in sulfate minerals from the Salina formation in southwestern Ontario. - Can. J. Earth Sci., 25: 195-205; Ottawa.

- FULLER, R.D., MITCHELL, M.J., KROUSE, H.R., WYSKOWSKI, B.J., DRISCOLL, C.T. (1986a): Stable sulfur isotope ratios as a tool for interpreting ecosystem sulfur dynamics. - *Water, Air, Soil Pollut.*, 28: 163-171; Dordrecht.
- FULLER, R.D., DRISCOLL, C.T., SCHINDLER, S.C., MITCHELL, M.J. (1986b): A simulation model of sulfur transformations in forested spodosols. - *Biogeochemistry*, 2: 313-328; Dordrecht.
- GÉLINEAU, M., CARIGNAN, R., TESSIER, A. (1989): Study of the transit of sulfate in a Canadian Shield lake watershed with stable oxygen isotope ratios. - *Appl. Geochem.*, 4: 195-201; New York.
- GEORGI, H.-W. (1989): Schwefelverbindungen in der Atmosphäre. - *Promet*, 3/4: 65-72; Offenbach.
- GEYER, S. (1994): Isotopengeochemische Untersuchungen an Fraktionen von gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) zur Bestimmung der Herkunft und Evolution des DOC im Hinblick auf die Datierung von Grundwasser. - *GSF-Bericht 4/94*; Neuherberg (GSF).
- GHANI, A., MCLAREN, R.G., SWIFT, R.S. (1992): Sulphur mineralization and transformations in soils as influenced by additions of carbon, nitrogen and sulphur. - *Soil Biol. Biochem.*, 24/4: 331-341; Oxford.
- GIESEMANN, A., WEIGEL, H.J., JÄGER, H.-J. (1995): Stable S-isotope analysis as a tool to assess sulphur turnover in agro-ecosystems. - *Z. Pflanzenernährung. Bodenk.*, 158: 97-99; Weinheim.
- GRINENKO, V.A. & IVANOV, M.V. (1983): Principal reactions of the global biogeochemical cycle of sulphur. - In: Ivanov, M. V. & Freney, J. R. [eds.] *The global biogeochemical sulfur cycle*, SCOPE 19: 1-23; Chichester (J. Wiley & Sons).
- GUPTA, V.V.S.R. & GERMIDA, J.J. (1988): Distribution of microbial biomass and its activity in different soil aggregate size classes as affected by cultivation. - *Soil Biol. Biochem.*, 20/6: 777-786; Oxford.
- GUPTA, V.V.S.R. & GERMIDA, J.J. (1989): Microbial biomass and extractable sulfate levels in native and cultivated soils as influenced by air-drying and rewetting. - *Can. J. Soil Sci.*, 69: 889-894; Ottawa.
- HANTSCHHEL, R.E., LENZ, R.J.M., KAINZ, M., BEESE, F. (1993): Ziele, Hypothesen und Arbeitsschritte des Forschungsverbundes Agrarökosysteme München. - In: Hantschel, R. & Kainz, M. [Hrsg.]: *FAM-Bericht 3: Abschlußbericht 1990-1992*: 37 - 59; Neuherberg (GSF).
- HANTSCHHEL, R.E., FLESSA, H., BEESE, F. (1994): An automated microcosm system for studying ecological processes. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58: 401-404; Madison.
- HARRISON, A.G. & THODE, H.G. (1958): Mechanism of bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. - *Trans. Faraday Soc.*, 54: 84-92; Aberdeen.
- HARRISON, R.B., JOHNSON, D.W., TODD, D.E. (1989): Sulfate adsorption and desorption reversibility in a variety of forest soils. - *J. Environ. Qual.*, 18: 419-426; Madison.
- HASSINK, J. (1995): Density fractions of macro-organic matter and microbial biomass as predictors of C and N mineralization. - *Soil Biol. Biochem.*, 27: 1099-1108; Oxford.
- HÖLTING, B. (1989): *Hydrogeologie*. 3. Auflage; - Stuttgart (Enke).

- HOLT, B.D., KUMAR, R.; CUNNINGHAM, P.T. (1981): Oxygen-18 study of the aqueous-phase oxidation of sulphur dioxide. - *Atmos. Environ.*, 15: 557-566; Oxford.
- HOLT, B.D., KUMAR, R.; CUNNINGHAM, P.T. (1982): Primary sulfates in atmospheric sulfates: Estimation by oxygen isotope ratio measurements. - *Science*, 217: 51-52; Washington.
- HOLT, B.D., CUNNINGHAM, P.T., ENGELKEMEIR, A.G., GRACZYK, D.G. KUMAR, R. (1983): Oxygen-18 study of nonaqueous-phase oxidation of sulfur dioxide. - *Atmos. Environ.*; 17: 625-632; Oxford.
- HOLT, B.D. & KUMAR, R. (1991): Oxygen isotope fractionation for understanding the sulphur cycle. - In: Krouse, H. R. & Grinenko, V. A. [eds.]: *Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulphur in the environment*, SCOPE 43: 27-41; Chichester (J. Wiley & Sons).
- HOMANN, P.S. & COLE, D.W. (1990): Sulfur dynamics in decomposing forest litter: relationship to initial concentration, ambient sulfate and nitrogen. - *Soil Biol. Biochem.*, 22/5: 621-628; Oxford.
- HOMANN, P.S., MITCHELL, M.J., MIEGROET VAN, H. (1991): Organic sulfur in throughfall, stem flow, and soil solutions from temperate forests. - *Can. J. For. Res.*, 20; Ottawa.
- HOUGHTON, C. & ROSE, F.A. (1976): Liberation of sulfate from sulfate esters by soils. - *Appl. Env. Microbiol.*, 31: 969-976; Baltimore.
- HOULE, D., CARIGNAN, R., LACHANCE, M. (1995): Dissolved organic carbon and sulfur in southwestern Québec lakes: Relationships with catchment and lake properties. - *Limnol. Oceanogr.*, 40 (4): 710-717; Oxford.
- JOHNSON, D.W., COLE, D.W., MIEGROET VAN, H., HORNG, F.W. (1986): Factors affecting anion movement and retention in four forest soils. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50: 776-783; Madison.
- KAPLAN, I.R., EMERY, K.O., RITTENBERG, S.C. (1963): The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments of Southern California. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27: 297-331; London.
- KAPLAN, I.R. & RITTENBERG, S.C. (1964): Microbiological fractionation of sulphur isotopes. - *J. Gen. Microbiol.*, 34: 195-212; London.
- KEMP, A.L. W. & THODE, H.G. (1968): The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32: 71-91; London.
- KEPPLER, A. (1996): Hydrogeologische, hydrochemische und isotopehydrologische Untersuchungen an den Oberflächen- und Stollenwässern im Grimselgebiet, Schweiz. - *GSF-Bericht 4/96*; Neuherberg (GSF).
- KHANNA, P.K., PRENZEL, J., MEIWES, K.J., ULRICH, B., MATZNER, E. (1987): Dynamics of sulfate retention by acid forest soils in an acidic deposition environment. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 446-452; Madison.
- KLOTZ, D. (1992): Erfahrungen mit Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffmigration. - *GSF-Bericht 7/91*; Neuherberg (GSF).

- KNIEF, K. & FRITZ, P. (1992): An oxygen and sulphur isotope study on sulphate mineralization in organic soil horizons. - In: Proceedings Sulphur transformations in soil ecosystems 1992: 253-260; Saskatoon (NHRI Saskatoon).
- KONOPKA, A.E., MILLER, R.H., SOMMERS, L.E. (1986): Microbiology of the Sulfur Cycle. - In: Tabatabai, M. A. [ed.]: Sulfur in agriculture, Agronomy Monograph, 27: 23-56; New York (Academic Press).
- KÖRSCHENS, M., STEGEMANN, K., PFEFFERKORN, A., WEISE, V., MÜLLER, A. (1994): Der Statische Düngungsversuch Bad Lauchstädt nach 90 Jahren: Einfluß der Düngung auf Boden, Pflanze und Umwelt. - Leipzig (Teubner).
- KÖRSCHENS, M., MÜLLER, A., KUNSCHKE, A., SCHULZ, E., KLIMANEK, E.-M., PFEFFERKORN, A., WALDSCHMIDT, U. (1995): Aufklärung und quantitative Erfassung der C- und N-Dynamik auf Löß-Schwarzerde als Voraussetzung für eine ökologisch begründete N-Düngung und -Ausnutzung unter Vermeidung von Umweltbelastungen. - In: Körschens, M. & Mahn, E.-G. [Hrsg.]: Strategien zur Regeneration belasteter Agrarökosysteme des mitteldeutschen Schwarzerdegebietes: 167-202; Leipzig (Teubner).
- KOWALENKO, C.G. & LOWE, L.E. (1975a): Mineralisation of sulfur from four soils and its relationship to soil carbon, nitrogen and phosphorus. *Can. J. Soil Sci.*; 55: 9-14; Ottawa.
- KOWALENKO, C.G. & LOWE, L.E. (1975b): Evaluation of several extraction methods and of closed incubation method for soil sulfur mineralization. *Can. J. Soil Science*; 55: 1-8; Ottawa.
- KREISCHE, E., MARX, F., KÖRSCHENS, F., KÄRGLING, F. (1995): Auswirkung unterschiedlicher Nutzungsintensität auf wichtige Bodengefügemerkmale, den Wasserhaushalt und das Temperaturregime im Boden. - In: Körschens, M. & Mahn, E.-G. [Hrsg.]: Strategien zur Regeneration belasteter Agrarökosysteme des mitteldeutschen Schwarzerdegebietes: 97-130; Leipzig (Teubner).
- KROOPNICK, P. & CRAIG, H. (1972): Atmospheric oxygen: Isotopic composition and solubility fractionation. - *Science*, 175: 54-55; Washington.
- KROUSE, H.R. (1980): Sulphur isotopes in our environment. - In: Fritz, P. & Fontes, J. Ch. [eds.]: Handbook of environmental isotope geochemistry, Vol 1: The terrestrial environment A: 435-471; New York (Elsevier).
- KROUSE, H.R. & CASE, J.W. (1983): Sulphur isotope ratios in water, air, soil and vegetation near Teepee Creek gas plant, Alberta. - *Water, Air, Soil Pollut.*, 15: 11-28; Dordrecht.
- KROUSE, H.R. & EVERDINGEN VAN, R.O. (1984): $\delta^{34}\text{S}$ variations in vegetation and soil exposed to intense biogenic sulphide emissions near Paige Mountain, N.W.T. Canada. - *Water, Air, Soil, Pollut.*, 23: 61-67; Dordrecht.
- KROUSE, H.R., LEGGE, A.H., BROWN, H.M. (1984): Sulphur gas emissions in the boreal forest: the West Whitecourt case study: V. Stable sulphur isotopes. - *Water, Air, Soil, Pollut.*, 22: 321-347; Dordrecht.
- KROUSE, H.R. & GRINENKO, V.A. [eds.] (1991): Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulphur in the environment, SCOPE 43; Chichester (J. Wiley & Sons).

- KROUSE, H.R., STEWART, J.W.B., GRINENKO, V.A. (1991): Pedosphere and biosphere. - In: Krouse, H.R. & Grinenko, V.A. [eds.]: Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulphur in the environment, SCOPE 43: 267-306; Chichester (J. Wiley & Sons).
- KUSAKABE, M., RAFTER, T.A., STOUT, J.D., COLLIE, T.W. (1976): Sulphur isotopic variations in nature: 12. Isotopic ratios of sulphur extracted from some plants, soils and related materials. - N. Z. J. Sci., 19: 433-440; Wellington.
- LEE, R. & SPEIR, T.W. (1979): Sulfur uptake by ryegrass and its relationships to inorganic and organic sulfur levels and sulfatase activity in soil. - Plant and Soil, 53: 407-425; Den Haag.
- LLOYD, R. M. (1967): Oxygen-18 composition of oceanic sulfate. - Science, 156: 1228-1231; Washington.
- LLOYD, R.M. (1968): Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. - J. Geophys. Res., 73: 6099-6110; Washington.
- LOWE, L.E. & DE LONG, W.A. (1963): Carbon bonded sulfur in selected Quebec soils. - Can. J. Soil Sci.; 43: 151-155; Ottawa.
- MACDONALD, N.W., ZAK, D.R., PREGITZER, K.S. (1995): Temperature effects on kinetics of microbial respiration and net nitrogen and sulfur mineralization. - Soil Sci. Soc. Am. J., 59: 233-240; Madison.
- MATTHESS, G (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers. - Lehrbuch der Hydrogeologie, 2: 2. Auflage; Berlin (Bornträger).
- MAYER, B., FRITZ, P., KNIEF, K., LI, G. (1991): Evaluating pathways of sulphate between atmosphere and hydrosphere using stable sulphur and oxygen isotope data. - Proceedings International Symposium on isotope techniques in water resources development: 3-17; Vienna (IAEA).
- MAYER, B. (1993): Untersuchungen zur Isotopengeochemie des Schwefels in Waldböden und neu gebildetem Grundwasser unter Wald. - GSF-Bericht 2/93; Neuherberg (GSF).
- MAYER, B., FRITZ, P., PRIETZEL J., KROUSE, H.R. (1995a): The use of stable sulfur and oxygen isotope ratios for interpreting the mobility of sulfate in aerobic forest soils. - Appl. Geochem., 10: 161-173; New York.
- MAYER, B., FEGER, K.H., GIESEMANN, A., JÄGER H.J. (1995b): Interpretation of sulfur cycling in two catchments in the Black Forest (Germany) using stable sulfur and oxygen isotope data. - Biogeochemistry, 30: 31-58; Dordrecht.
- MAYER, B., KROUSE, H.R., LEGGE, A.H. (1995c): The fate of sulfur of industrial origin in the pedosphere and hydrosphere near a sour gas plant in Alberta, Canada.
- MAYNARD, D.G., STEWART, J.W.B., BETTANY, J.R. (1984): Sulfur cycling in grassland and parkland soils. - Biogeochemistry, 1: 97-111; Dordrecht.
- MAYNARD, D. G., STEWART, J. W. B., BETTANY, J. R. (1985): The effect of plants on soil sulphur transformations. - Soil Biol. Biochem., 17: 127-134; Oxford.
- MCCREADY, R.G.L., KAPLAN, I.R., DIN, G.A. (1974): Fractionation of sulphur isotopes by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. - Geochim. Cosmochim. Acta, 38: 1239-1253; London.

- MC GILL, W.B. & COLE, C.V. (1981): Comparative aspects of cycling of organic C, N, S and P through soil organic matter. - *Geoderma*, 26: 267-286; Amsterdam.
- MEIJBOOM, F.W., HASSINK, J., VAN NOORDWIJK, M. (1995): Density fractionation of soil macroorganic matter using silica suspensions. - *Soil Biol. Biochem.*, 27: 1109-1111; Oxford.
- MEIWES, K.J. & KHANNA, P.K. (1981): Distribution and cycling of sulphur in the vegetation of two forest ecosystems in an acid rain environment. - *Plant and Soil*, 60: 369-675; Den Haag.
- MITCHELL, M.J., DAVID, M.B., MAYNARD, D.G., TELANG, S.A. (1986): Sulfur constituents in soils and streams of a watershed in the Rocky Mountains of Alberta. - *Can. J. For. Res.*, 16: 315-320; Ottawa.
- MÖRTH, C.M. & TORSSANDER, P. (1995): Sulfur and oxygen isotope ratios in sulphate during an acidification reversal study at Lake Gardsjon, western Sweden. - *Water, Air, Soil Pollut.*, 79: 261-278; Dordrecht.
- MOSER, H. & RAUERT, W. (1980): Isotopenmethoden in der Hydrogeologie. - *Lehrbuch der Hydrogeologie*, 8; Berlin (Bornträger).
- NAKAI, N. & JENSEN, M.L. (1964): The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28: 1893-1912; London.
- NEWMAN, L., KROUSE, H.R. GRINENKO, V.A. (1991): Sulphur isotope variations in the atmosphere. - In: Krouse, H.R. & Grinenko, V.A. [eds.]: *Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulphur in the environment*, SCOPE 43: 133-176; Chichester (J. Wiley & Sons).
- N'DAYEGAMIYE, A., SIMARD, R.R., DELISLE, F. (1994): Evaluation of sulphur mineralisation potential of meadows soils and availability to Alfalfa. - *Can. J. Soil Sci.*, 74/3: 259-265; Ottawa.
- PAGE, A.L., MILLER, R.H., KEENEY, D.R. (1982) : *Methods of soil Analysis, Part II: Chemical and microbial properties*, Agronomy Monograph, 9; Madison.
- PAUL, E.A. & CLARK, F.E. (1989): *Soil Microbiology and Biochemistry*. - New York (Academic Press)
- PFEFFERKORN, A. (1990): Einfluß extrem hoher C_t - und N_t -Gehalte im Boden auf N-Entzug, N-Verlagerung und Bodeneigenschaften auf Löß-Schwazerde. - *Diss. Univ. Halle; Halle/Saale*.
- PRIETZEL, J. (1992a): Auswirkungen definierter Schwefel-Belastung auf die chemischen Eigenschaften von Waldböden. - *Diss. Univ. München; München*.
- PRIETZEL, J., REHFUESS, K.-E. & FISCHER, M. (1992b): Über die Reaktion bayerischer Waldbodenformen auf erhöhte S-Deposition in einem Monolithenexperiment. - *Freiburger bodenkundl. Abh.*, 30: 83-102; Freiburg.
- PRINZ, H. (1982): *Abriß der Ingenieurgeologie*. - Stuttgart (Enke).
- QUENTIN, K.-E. (1988): *Trinkwasser*. - Heidelberg (Springer).
- RACKWITZ, R. (1996): Modelluntersuchungen zur Stickstoffdynamik in Schwarzerden mit unterschiedlicher Düngungsgeschichte. - *Diss. TU München; München*.

- REES, C.E. (1973): A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. - *Geochim. Cosmochim. Acta*: 37, 1141-1162; London.
- RICKE, W. (1964): Präparation von Schwefeldioxid zur massenspektrometrischen Bestimmung des Schwefel-Isotopen-Verhältnisses $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ in natürlichen Schwefelverbindungen. - *Z. Anal. Chem.*, 199: 401-413; Berlin.
- RITZ, K., DIGHTON, J., GILLER, K.E. (1994): *Beyond the biomass*. - Chichester (J. Wiley & Sons).
- ROLLAND, W. (1990): Schwefelvorräte und -Umsätze in Fichtenökosystemen/Einzugsgebieten des Schwarzwaldes unter Berücksichtigung stabiler S-Isotope. - Diplomarbeit Univ. Freiburg; Freiburg i. Br.
- ROLLAND, W., GIESEMANN, A., FEGER, K.-H., JÄGER, H.-J. (1991): Use of stable S isotopes in the assessment of S turnover in experimental forested watersheds in the Black Forest, Southwest Federal Republic of Germany. - *Proceedings International Symposium on the use of stable isotopes in plant nutrition, soil fertility and environmental studies*: 593-598; Wien (IAEA).
- ROY, A.B. & TRUDINGER, R.A. (1970): *The biochemistry of inorganic compounds of sulphur*. - Cambridge (Univ. Press).
- SAGGAR, S., BETTANY, J.R., STEWART, J.W.B. (1981a): Measurement of microbial sulfur in soil. - *Soil Biol. Biochem.*, 13: 493-498; Oxford.
- SAGGAR, S., BETTANY, J.R., STEWART, J.W.B. (1981b): Sulfur transformations in relation to carbon and nitrogen in incubated soils. - *Soil Biol. Biochem.*, 13: 499-511; Oxford.
- SAKADEVAN, K. & HEDLEY, M.J. (1993): Mineralisation and fate of sulphur and nitrogen in hill pastures. - *New Zealand J. of Agr. Res.*, 36: 271-281; Victoria.
- SAKAI, H. & YAMAMOTO, M. (1966): Fractionation of sulfur isotopes in the preparation of sulfur dioxide: An improved technique for the precision analysis of stable sulfur isotopes. - *Geochem. J.*, 1: 35-42; Tokyo.
- SAKAI, H. & KROUSE, H.R. (1971): Elimination of memory effects in $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ determinations in sulphates. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, 11: 369-373; Amsterdam.
- SCHARPENSEEL, H.W., RONZANI, C., PIETIG, F. (1968): ?. - *Proceedings International Symposium on ?*: S.67.?; Vienna (IAEA).
- SCHIEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1989): *Lehrbuch der Bodenkunde*. 12. Auflage; - Stuttgart (Enke).
- SCHLEGEL, H.G. (1992): *Allgemeine Mikrobiologie*. - Stuttgart (Thieme).
- SCHOENAU, J.J. & BETTANY, J.R. (1987): Organic matter leaching as a component of carbon, nitrogen, phosphorus and sulfur cycles in a forest, grassland, an gleyed soil. - *Soil Sci. Am. J.*, 51:646-651; Madison.
- SCHOENAU, J. J. & BETTANY, J. R. (1989): ^{34}S natural abundance variations in prairie and boreal forest soils. - *J. Soil Sci.*, 40: 397-413; Oxford.

- SCHOENAU, J.J. & GERMIDA, J.J. (1992): Sulphur cycling in upland agricultural systems. - In: Howarth, R.W., Stewart, J.W.B., Ivanov, M.V. [eds.]: Sulphur cycling on the continents, SCOPE 48: 261-277; Chichester (J. Wiley & Sons).
- SCHWARCZ, H.P. & CORTECCI, G. (1974): Isotopic analyses of spring and stream water sulfate from the Italian Alps and Apennines. - Chem. Geol., 13: 285-294; Amsterdam.
- SCHWERTMANN, U., AUERSWALD, K., SCHEINOST, A., SINOWSKI, W. (1993): Flächenhafte und punktverdichtete Erfassung von Bodenparametern. - In: Hantschel, R. & Kainz, M. [Hrsg.]: FAM-Bericht 3: Abschlußbericht 1990-1992: 37 - 59; Neuherberg (GSF).
- SEILER, K.P., KLOSS, R., KNIEF, K., LOEWENSTERN V., S., MORGENSTERN, M., VÖLKER, G. (1995): Erfassung, Modellierung und Prognose des Wasser- und Stoffhaushalts des Agrarökosystems Scheyern. - In: Hantschel, R. & Kainz, M. [Hrsg.]: FAM-Bericht 5: Jahresbericht 1995: 225-250; Neuherberg (GSF).
- SINGH, B.R. (1984a): Sulfate sorption by acid forest soils: 2. Sulfate adsorption isotherms with and without organic matter and oxides of aluminium and iron. - Soil Sci., 138: 294-297; Baltimore.
- SINGH, B.R. (1984b): Sulfate sorption by acid forest soils: 3. Desorption of sulfate from adsorbed surfaces as a function of time, desorbing ion, pH and amount of adsorption. - Soil Sci., 138: 346-353; Baltimore.
- SIMON, B., FEGER, K.H., ZÖTTL, H.W. (1988): Mikrobielle N- und S-Umsetzungen im Auflagehumus und oberen Mineralbodenhorizonten von Schwarzwaldböden. - DVWK-Mitteilungen, 17: 159-165; Bonn.
- STEVENSON, F.J. [eds.] (1982): Humus chemistry. - Chichester (J. Wiley & Sons).
- STRAS-BERICHT (1995): Körschens, M. & Mahn, E.-G. [Hrsg.]: Strategien zur Regeneration belasteter Agrarökosysteme des mitteldeutschen Schwarzerdegebietes; Leipzig (Teubner).
- STRICKLAND, T.C. & FITZGERALD, J.W. (1984): Formation and mineralization of organic sulfur in forest soils. - Biogeochemistry, 1: 79-95; Dordrecht.
- STRICKLAND, T.C., FITZGERALD, J.W., SWANK, W.T. (1984): Mobilization of recently formed forest soil organic sulfur. - Can. J. For. Res., 14: 63-67; Ottawa.
- STRICKLAND, T.C. & FITZGERALD, J.W. (1985): Incorporation of sulphate-sulphur into organic matter extracts of litter and soil: Involvement of ATP sulphurylase. - Soil Biol. Biochem., 17/6: 779-784; Oxford.
- STRICKLAND, T.C., FITZGERALD, J.W., SWANK, W.T. (1986): In situ measurements of sulfate incorporation into forest floor and soil organic matter. - Can. J. For. Res., 16: 549-553; Ottawa.
- STRICKLAND, T.C., FITZGERALD, J.W., ASH, J.T., SWANK, W.T. (1987): Organic sulfur transformations and sulfur pool sizes in soil and litter from a Southern Appalachian hardwood forest. - Soil Sci., 143: 453-458; Baltimore.
- TABATABAI, M.A. & BREMNER, J.M. (1970a): Arylsulfatase activity of soil. - Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 34: 225-229; Madison.

- TABATABAI, M.A. & BREMNER, J.M. (1970b): Factors affecting soil arylsulfatase activity. - *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 34: 427-429; Madison.
- TABATABAI, M.A. & BREMNER, J.M. (1972): Forms of sulfur and carbon, nitrogen and sulfur relationships in Iowa soils. - *Soil Sci.*, 114: 380-386; Baltimore.
- TABATABAI, M.A. & AL-KHAFAJI, A.A. (1980): Comparison of nitrogen and sulfur mineralization in soils. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44: 1000-1006; Madison.
- TABATABAI, M.A. (1986): Sulfur in Agriculture. - *Agronomy Monograph*, 27; New York (Academic Press).
- TAN, Z., MCLAREN, R.G., CAMERON, K.C. (1994): Seasonal Variations in Forms of Extractable Sulfur in Some New Zealand Soils. - *Australian J. of Soil Research*; 32: 5: 985-993; Victoria.
- THOMPSON, J.F., SMITH, I.K., MADISON, J.T. (1986): Sulfur metabolism in plants. - In: Tabatabai, M. A. [ed.]: Sulfur in agriculture, *Agronomy Monograph*, 27: 57-122; New York (Academic Press).
- TRIMBORN, P. (1996): Messungen des Deuterium- und Sauerstoff-18-Gehalts von Niederschlagswasser. - In: Jahresbericht 1995. Institut für Hydrologie, GSF-HY 1/96: 187-190; Neuherberg (GSF).
- TRUDINGER, P.A. (1986): Chemistry of the sulfur cycle. - In: Tabatabai, M. A. [ed.]: Sulfur in agriculture, *Agronomy Monograph*, 27: 1-22; New York (Academic Press).
- ULRICH, B., MAYER, R., KHANNA, P.K. (1980): Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen im Solling. - *Schriften Forstl. Fak. Univ. Göttingen*, 58; Univ. Göttingen (Göttingen).
- UMWELTBUNDESAMT (1993): Daten zur Umwelt 1992/1993. - Berlin (E. Schmidt).
- UNTERWEGER, M.P., COURSEY, B.M., SCHIMA, F.J., MANN, W.B. (1980): Preparation and Calibration of the 1987 National Bureau of Standards Tritiated-water Standards. - *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, 31: 611-614; New York.
- VAN EVERDINGEN, R.O. & KROUSE, H.R. (1985): The isotopic composition of sulphate generated by bacterial and abiological oxidation. - *Nature*, 315: 395-396; London.
- VAN STEMPVOORT, D.R., REARDON, E.J., FRITZ, P. (1990): Fractionation of sulfur and oxygen isotopes in sulfate by soil sorption. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 2817-2826; London.
- VAN STEMPVOORT, D.R., WILLS, J.J., FRITZ, P. (1991): Aboveground vegetation effects on the deposition and cycling of atmospheric sulfur: Chemical and stable isotope evidence. - *Water, Air and Soil Pollut.*, 60: 55-82; Dordrecht.
- VAN STEMPVOORT, D.R., FRITZ, P., REARDON, E.J. (1992): Sulfate dynamics in upland forest soils, central and southern Ontario, Canada: stable isotope evidence. - *Appl. Geochem.*, 7: 159-175; New York.
- VOIGT, H.-J. (1990). *Hydrogeochemie*. - Heidelberg (Springer).

- WILLIAMS, C.H. (1967): Some factors affecting the mineralization of organic sulphur in soils. - *Plant and Soil*, 26: 205-223; Den Haag.
- WOLF, M. & SINGER C. (1991): Synthese von Propan durch Hydrierung von Propadien, Propin und Propen zur Low-Level-Messung von Tritium. - In: Jahresbericht 1990. Institut für Hydrologie, GSF-HY 1/91: 150-154; Neuherberg (GSF).
- WU, J., O'DONNELL, A.G., HE, Z.L., SYERS, J.K. (1994): Fumigation-Extraction Method for the measurement of soil microbial Biomass-S. - *Soil Biol. Biochem.*, 26/1: 117-125; Oxford.
- WU, J., O'DONNELL, A.G., SYERS, J.K. (1995): Influences of glucose, nitrogen and plant residues on the immobilization of sulphate-S in soil. - *Soil Biol. Biochem.*, 27/11: 1363-1370; Oxford.
- YANAGISAWA, F. & SAKAI, H. (1983): Preparation of SO₂ for sulfur isotope ratio measurements by the thermal decomposition of BaSO₄-V₂O₅-SiO₂ mixtures. - *Anal. Chem.*, 55: 985-987; Washington.
- ZINDER, S.H. & BROCK, T.D. (1978): Microbial transformations of sulfur in the environment. - In: Nriagu, J. O. [ed.]: *Sulfur in the environment, Part 2: Ecological impacts*: 445-466; Chichester (J. Wiley & Sons).
- ZSOLNAY, A. & GÖRLITZ, H. (1994): Water extractable organic matter in arable soils: Effects of drought and long-term fertilization. - *Soil Biol. Biochem.*, 26/9: 1257-1261; Oxford.

ANHANG	(Kurztitel)	Seite
Anhang A	Stoffkonzentrationen und Isotopie der Deposition (Bad Lauchstädt)	158
Anhang B	Stoffkonzentrationen und Isotopie der Deposition (Scheyern)	160
Anhang C	Schwefelvorräte (Bad Lauchstädt und Scheyern)	163
Anhang D	Perkolatvolumina und DOC-Konzentrationen (1. Säulenversuch)	164
Anhang E	Konzentrationen und $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sulfat (1. Säulenversuch)	165
Anhang F	DOS-Konzentrationen (Flächen G+SM/B, G+SM)	167
Anhang G	Konzentrationen und $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Sulfat (2. Säulenversuch)	168
Anhang H	Cl ⁻ - und DOC-Konzentrationen (Feldversuch)	174

Anhang A: Standort Bad Lauchstädt (Sammelzeitraum: 03.08.92 bis 04.10.95.). Tabelliert sind: Niederschlagshöhe, pH-Wert, Sulfat-Konzentration, feuchte S-Deposition, *trockene S-Deposition, $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$, Exzess, sowie $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Sulfat.

Datum	NS	pH	SO ₄ ²⁻	S	*S	¹⁸ O-H ₂ O	² H-H ₂ O	Exzess	³⁴ S	¹⁸ O
	[mm]		[mg/l]	[kg/ha]	[kg/ha]	[‰]	[‰]		[‰]	[‰]
03.08.-19.08.92	3,6	6,7	12,6	0,6	n.b.	-11,9	-85,2	10,0	n.b.	n.b.
20.08.-16.09.92	57,1	5,3	7,4	0,4	n.b.	-6,2	-37,9	11,5	1,3	8,7
17.09.-14.10.92	22,8	5,3	14,8	0,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,1	9,5
15.10.-11.11.92	33,0	5,9	22,0	0,2	n.b.	-8,6	-63,3	5,5	n.b.	n.b.
12.11.-09.12.92	33,8	5,0	19,4	0,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,8	10,2
10.12.-13.01.93	47,2	n.b.	27,7	0,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
14.01.-10.02.93	18,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-2,8	-17,0	5,5	2,1	10,6
11.02.-10.03.93	9,8	5,6	36,0	0,5	n.b.	-8,7	-66,6	3,2	6,9	n.b.
11.03.-06.04.93	5,4	7,1	30,5	0,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5,6	n.b.
07.04.-04.05.93	8,2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4,6	10,6
05.05.-01.06.93	51,7	6,0	10,9	2,0	0,3	n.b.	n.b.	n.b.	3,4	9,4
02.06.-29.06.93	112,7	n.b.	8,1	1,5	4,5	-7,2	-52,7	5,1	4,5	8,0
30.06.-27.07.93	86,0	4,3	1,7	0,4	1,3	n.b.	n.b.	n.b.	2,3	13,3
28.07.-24.08.93	49,5	6,2	3,7	0,3	0,4	-6,5	-48,1	4,1	1,7	n.b.
25.08.-21.09.93	51,8	4,9	4,2	0,5	0,2	n.b.	n.b.	n.b.	4,6	10,8
22.09.-19.10.93	8,9	5,8	19,1	0,5	0,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
20.10.-16.11.93	29,2	4,2	11,1	1,1	1,1	n.b.	n.b.	n.b.	2,7	n.b.
17.11.-14.12.93	13,3	4,4	14,8	0,5	0,6	-5,5	-37,8	6,4	n.b.	n.b.
15.12.-11.01.94	19,9	4,0	5,6	0,6	0,3	n.b.	n.b.	n.b.	4,7	6,6
12.01.-08.02.94	14,9	4,7	28,6	0,5	0,4	n.b.	n.b.	n.b.	4,7	n.b.
09.02.-08.03.94	18,3	4,6	18,0	0,8	0,5	n.b.	n.b.	n.b.	4,6	10,6
09.03.-05.04.94	76,5	4,6	2,9	0,6	0,3	n.b.	n.b.	n.b.	3,5	13,8
06.04.-03.05.94	76,9	4,4	4,6	0,9	2,0	n.b.	n.b.	n.b.	3,4	12,0
04.05.-31.05.94	101,4	4,3	7,1	1,5	0,6	-6,2	-46,5	2,8	4,9	13,8
01.06.-28.06.94	14,1	5,2	4,8	0,2	0,3	-5,4	-40,0	3,4	1,1	n.b.
29.06.-26.07.94	121,1	4,0	16,8	0,0	14,0	n.b.	n.b.	n.b.	4,1	13,0
27.07.-23.08.94	72,5	n.b.	5,6	1,4	0,9	-3,6	-24,1	4,4	1,9	13,0
24.08.-27.09.94	13,4	3,4	12,3	2,6	1,0	n.b.	n.b.	n.b.	2,5	10,9
28.09.-18.10.94	24,0	4,2	9,0	0,5	1,6	n.b.	n.b.	n.b.	1,3	n.b.
19.10.-15.11.94	33,6	6,3	23,8	0,6	1,0	-5,9	-41,5	5,9	n.b.	n.b.
16.11.-13.12.94	33,3	4,5	6,3	0,6	0,7	n.b.	n.b.	n.b.	2,8	10,0
14.12.-10.01.95	10,8	3,9	8,7	0,2	0,3	n.b.	n.b.	n.b.	4,8	n.b.
11.01.-07.02.95	30,6	4,7	4,3	0,4	0,3	n.b.	n.b.	n.b.	3,3	7,6
08.02.-07.03.95	29,4	4,8	3,9	0,3	0,3	n.b.	n.b.	n.b.	4,0	10,5
08.03.-04.04.95	24,1	6,0	8,9	1,9	0,1	n.b.	n.b.	n.b.	2,6	11,2
05.04.-18.04.95	26,3	⊕	⊕	⊕	⊕	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	12,2
19.04.-02.05.95	12,8	3,5	9,9	0,9	1,3	n.b.	n.b.	n.b.	2,9	n.b.
03.05.-30.05.95	52,3	3,8	7,1	1,0	1,4	n.b.	n.b.	n.b.	3,0	11,0

Fortsetzung Anhang A:

Datum	NS	pH	SO ₄ ²⁻	S	*S	¹⁸ O-H ₂ O	² H-H ₂ O	Exzess	³⁴ S	¹⁸ O
	[mm]		[mg/l]	[kg/ha]	[kg/ha]	[‰]	[‰]		[‰]	[‰]
31.05.-13.06.95	54,2	⊕	⊕	⊕	⊕	n.b.	n.b.	n.b.	2,4	10,2
14.06.-27.06.95	16,7	3,6	4,0	0,8	0,7	n.b.	n.b.	n.b.	1,4	12,9
28.06.-11.07.95	10,4	⊕	⊕	n.b.	n.b.	-4,2	-24,4	8,8	n.b.	8,5
12.07.-25.07.95	22,2	3,9	6,3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,8	12,4
26.07.-08.08.95	28,1	⊕	⊕	⊕	⊕	-6,1	-36,9	11,9	n.b.	11,1
09.08.-22.08.95	8,0	5,5	5,5	0,5	0,7	n.b.	n.b.	n.b.	2,7	10,6
23.08.-19.09.95	92,0	5,0	4,9	1,5	12,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
20.09.-03.10.95	49,0	4,4	10,8	1,3	3,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
MAX		7,1	36,0			-2,8	-17,0	11,9	6,9	13,8
MIN		3,4	1,7			-11,9	-85,2	1,1	1,1	6,5

⊕ Daten der folgenden Zeile sind Summenwerte beider Sammelzeiträume

Anhang B: Klima-Basistation B1 in Scheyern (Sammelzeitraum: 27.07.92 bis 13.09.95).
Tabelliert sind: Niederschlagshöhe, Sulfatkonzentration, feuchte S-Deposition, *trockene S-
Deposition, $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$, Exzess, sowie $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Sulfat.

Datum	NS [mm]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	S [kg/ha]	*S [kg/ha]	¹⁸ O-H ₂ O [‰]	² H-H ₂ O [‰]	Exzess	³⁴ S [‰]	¹⁸ O [‰]
20.07.-27.07.92	24	1,3	0,12	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,4	8,8
28.07.-04.09.92	39	0,9	0,14	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,1	n.b.
05.09.-30.09.92	34	1,4	0,18	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,7	n.b.
31.09.-22.10.92	41	1,9	0,30	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,1	10,3
23.10.-05.11.92	29	0,7	0,08	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2,0	12,3
06.11.-19.11.92	58	0,7	0,16	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.		
20.11.-03.12.92	42	0,5	0,08	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	°0,8	°9,6
04.12.-22.12.92	51	0,6	0,12	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.		
23.12.-02.03.93	33	1,9	0,25	n.b.	-7,7	-52,0	9,3		
03.03.-07.04.93	32	2,9	0,37	0,89	-8,5	-60,3	7,3	1,2	9,8
08.04.-07.05.93	29	4,8	0,54	1,39	-8,7	-59,9	9,5	2,0	n.b.
08.05.-08.06.93	60	2,4	0,56	2,48	-6,3	-41,0	9,6	1,3	11,8
09.06.-22.06.93	45	1,5	0,27	0,81	n.b.	n.b.	n.b.	0,5	10,3
23.06.-06.07.93	38	1,0	0,15	0,64	n.b.	n.b.	n.b.	0,4	n.b.
07.07.-12.07.93	67	1,0	0,26	0,41	-10,0	-70,6	9,5	0,4	10,9
13.07.-19.07.93	51	1,0	0,20	0,68	-6,5	n.b.	n.b.	0,5	n.b.
20.07.-04.08.93	64	1,4	0,35	0,26	-4,6	n.b.	n.b.	°0,7	n.b.
05.08.-16.08.93	54	1,5	0,32	0,42	-7,5	n.b.	n.b.		
17.08.-01.09.93	43	2,5	0,42	0,68	-6,1	n.b.	n.b.	1,0	11,0
02.09.-06.09.93	29	1,8	0,21	n.b.	-9,5	-68,7	7,4	n.b.	n.b.
07.09.-13.09.93	35	1,1	0,15	0,61	-8,0	-63,8	0,2	1,0	n.b.
12.09.-04.10.93	31	1,2	0,14	0,44	-10,5	-74,2	9,9	0,4	10,0
05.10.-25.10.93	85	2,2	0,73	0,59	-9,8	-68,1	10,5	2,5	n.b.
26.10.-08.12.93	28	2,6	0,28	0,43	-13,5	-96,8	11,2	2,4	n.b.
09.12.-15.12.93	23	0,6	0,05	0,15	-11,2	-79,4	10,2	n.b.	n.b.
16.12.-22.12.93	49	0,5	0,10	0,17	-8,2	-56,7	8,9	2,2	n.b.
23.12.-30.12.93	7	1,2	0,03	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
31.12.-04.01.93	17	0,6	0,04	0,27	n.b.	n.b.	n.b.	0,7	n.b.
05.01.-12.01.94	1	1,0	0,00	0,00	-8,9	n.b.	n.b.	0,7	9,5
13.01.-19.01.94	17	0,7	0,05	0,08	-9,3	-62,2	12,2	0,7	8,8
20.01.-26.01.94	14	0,7	0,04	0,11	n.b.	n.b.	n.b.	0,6	10,5
27.01.-02.02.94	7	1,3	0,03	0,09	-9,4	n.b.	n.b.		
03.02.-09.02.94	12	1,6	0,08	0,14	-16,9	-126,3	9,0	°0,6	°11,3
10.02.-16.02.94	7	2,9	0,08	0,11	-10,3	-71,7	11,0		
17.02.-23.02.94	6	3,0	0,07	0,22	-12,3	-91,4	6,8		
24.02.-02.03.94	9	1,8	0,06	0,15	-9,3	-64,0	10,6		
03.03.-09.03.94	13	1,5	0,07	0,15	-10,0	-72,7	7,1		
10.03.-16.03.94	9	1,8	0,06	n.b.	-6,6	-47,0	5,9	°0,3	°10,4
17.03.-23.03.94	21	1,6	0,13	0,41	-7,9	-53,4	9,8		
24.03.-30.03.94	16	2,4	0,15	n.b.	-7,8	-55,7	6,5		

Fortsetzung Anhang B

Datum	NS [mm]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	S [kg/ha]	*S [kg/ha]	¹⁸ O-H ₂ O [‰]	² H-H ₂ O [‰]	Exzess	³⁴ S [‰]	¹⁸ O [‰]
01.04.-06.04.94	17	1,4	0,10	0,26	-8,2	-56,9	8,5	n.b.	n.b.
06.04.-13.04.94	80	1,9	0,58	0,45	-19,8	-149,8	8,8	°1,9	°n.b.
14.04.-20.04.94	22	1,5	0,13	0,09	-15,6	-114,5	10,1		
21.04.-27.04.94	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
28.04.-04.05.94	9	7,5	0,25	0,37	-5,4	-36,4	6,9		
05.05.-11.05.94	13	5,3	0,27	0,45	-6,5	-44,8	7,2	°4,1	°13,8
12.05.-18.05.94	6	2,3	0,05	0,06	-5,3	-36,4	5,8		
19.05.-25.05.94	31	2,7	0,33	0,51	n.b.	n.b.	n.b.		
26.05.-01.06.94	13	1,9	0,10	0,13	n.b.	n.b.	n.b.		
02.06.-08.06.94	16	2,6	0,16	0,30	-6,9	-48,0	7,0	°1,5	°9,6
09.06.-15.06.94	1	8,5	0,02	0,00	n.b.	n.b.	n.b.		
16.06.-22.06.94	15	3,6	0,21	0,34	-4,7	-28,3	9,5		
23.06.-29.06.94	0	n.b.	n.b.	0,00	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
30.06.-06.07.94	26	2,2	0,23	0,66	n.b.	n.b.	n.b.	1,7	13,0
07.07.-13.07.94	19	2,2	0,17	0,13	-5,3	-35,5	6,7		
14.07.-20.07.94	10	4,1	0,16	0,35	n.b.	n.b.	n.b.	°2,9	°11,5
21.07.-27.07.94	16	1,2	0,08	0,09	-5,0	-33,1	7,1		
28.07.-03.08.94	n.b.	n.b.	n.b.	0,42	-4,0	-22,5	9,7	n.b.	n.b.
04.08.-16.08.94	48	2,1	0,40	0,12	-4,8	-30,5	8,1	°0,9	°7,4
17.08.-24.08.94	22	1,2	0,10	0,25	-5,1	-34,6	6,4		
25.08.-31.08.94	15	1,9	0,11	0,16	n.b.	n.b.	n.b.	0,8	n.b.
01.09.-07.09.94	28	1,6	0,17	0,30	-6,3	-42,7	7,3	n.b.	n.b.
08.08.-14.09.94	33	1,1	0,14	0,15	-6,3	-41,3	8,7	n.b.	n.b.
15.09.-21.09.94	11	1,0	0,04	0,06	-10,1	-74,8	5,7	2,3	n.b.
22.09.-12.10.94	23	1,4	0,13	0,37	-9,3	-65,7	8,6	1,1	n.b.
13.10.-26.10.94	12	1,0	0,04	n.b.	-13,1	-94,7	n.b.	n.b.	n.b.
27.10.-02.11.94	7	1,1	0,03	n.b.	-10,8	-81,8	4,4	n.b.	n.b.
03.11.-09.11.94	3	3,6	0,05	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
10.11.-15.11.94	27	1,8	0,19	n.b.	-17,0	-126,1	10,0	n.b.	5,9
16.11.-30.11.94	17	2,0	0,13	n.b.	-8,9	-65,3	5,9	1,3	n.b.
31.11.-14.12.94	38	0,7	0,10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
15.12.-28.12.94	19	1,7	0,12	n.b.	-14,7	-109,4	8,1	n.b.	n.b.
29.12.-11.01.95	19	1,1	0,08	n.b.	-13,1	-94,1	10,5	1,0	n.b.
12.01.-25.01.95	15	0,7	0,04	n.b.	-16,5	-128,6	3,6	n.b.	n.b.
26.01.-08.02.95	25	0,7	0,07	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,7	n.b.
09.02.-22.02.95	27	0,9	0,10	n.b.	-10,7	-77,6	7,9	n.b.	n.b.
23.02.-08.03.95	33	1,0	0,13	n.b.	-14,9	-113,1	6,4	n.b.	9,4
09.03.-22.03.95	34	1,2	0,17	n.b.	-13,5	n.b.	n.b.	1,1	n.b.
23.03.-05.04.95	25	1,8	0,18	n.b.	-9,4	-67,1	8,0	1,9	n.b.
06.04.-19.04.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-10,0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
20.04.-03.05.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-10,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
04.05.-17.05.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-9,3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
18.05.-31.05.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-8,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Fortsetzung Anhang B

Datum	NS [mm]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	S [kg/ha]	*S [kg/ha]	¹⁸ O-H ₂ O [‰]	² H-H ₂ O [‰]	Exzess	³⁴ S [‰]	¹⁸ O [‰]
01.06.-07.06.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-9,0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
08.06.-14.06.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-9,5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
15.06.-27.06.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-7,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
28.06.-11.07.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
12.07.-25.07.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
26.07.-09.08.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-4,4	-25,8	9,4	n.b.	n.b.
10.08.-23.08.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-6,4	-40,6	10,5	n.b.	n.b.
24.08.-01.09.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-9,4	-64,4	10,7	n.b.	n.b.
02.09.-13.09.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-6,5	-42,3	9,4	n.b.	n.b.
MAX		8,5			-4,0	-25,8	11,0	4,1	13,8
MIN		0,5			-19,8	-149,8	3,3	0,3	7,4

Anhang C: Vorräte an Gesamtschwefel ($S_{\text{ges.}}$), organischen Schwefel ($S_{\text{org.}}$) und anorganischen Schwefel ($S_{\text{anorg.}}$) in den Tiefenabschnitten 0 bis 30 cm und 30 bis 60 cm.

Fläche	Probe- nahme	Tiefe	$S_{\text{ges.}}$ [kg/ha]	$S_{\text{org.}}$ [kg/ha]	$S_{\text{anorg.}}$ [kg/ha]
G+SM/B	09/92	0-30 cm	4870 ± 841	4697 ± 848	173 ± 19
	04/93	0-25 cm	4245 ± 127	4082 ± 130	164 ± 2
G+SM/Ba	04/92	0-30 cm	4383 ± 514	4140 ± 524	243 ± 36
	04/92	30-60 cm	n.b.	n.b.	n.b.
	09/92	0-25 cm	5980 ± 924	5728 ± 841	252 ± 83
G+SM	04/92	0-30 cm	4020 ± 167	3830 ± 196	190 ± 36
	04/92	30-60 cm	n.b.	n.b.	n.b.
	09/92	0-25 cm	3976 ± 144	3805 ± 149	171 ± 6
	04/93	0-25 cm	3881 ± 188	3732 ± 189	150 ± 4
SM+ NPK	04/92	0-30 cm	2418 ± 49	2191 ± 44	227 ± 57
	04/92	30-60 cm	952 ± 92	683 ± 116	269 ± 24
	09/92	0-25 cm	2245 ± 157	2031 ± 180	215 ± 30
UN/B	04/92	0-30 cm	1974 ± 280	1791 ± 286	183 ± 46
	04/92	30-60 cm	n.b.	n.b.	n.b.
	09/92	0-25 cm	1846 ± 124	1702 ± 144	142 ± 20
G+SMg	04/92	0-30 cm	1336 ± 36	1149 ± 81	187 ± 46
	04/92	30-60 cm	n.b.	n.b.	n.b.
	09/92	0-25 cm	1380 ± 8	1206 ± 14	174 ± 13
NPK	09/92	0-25 cm	1385 ± 70	1219 ± 60	166 ± 10
	04/93	0-25 cm	1389 ± 29	1238 ± 23	150 ± 7
UN	04/92	0-30 cm	1130 ± 47	898 ± 56	233 ± 22
	04/92	30-60 cm	765 ± 67	500 ± 28	265 ± 74
	09/92	0-25 cm	1143 ± 21	926 ± 24	217 ± 5
	04/93	0-25 cm	1168 ± 8	1021 ± 9	147 ± 2
FAM/S	09/92	0-25 cm	773 ± 8	569 ± 7	205 ± 10
FAM/T	09/92	0-25 cm	908 ± 11	700 ± 14	208 ± 7
FAM/Ta	09/93	0-25 cm	487 ± 27	400 ± 19	88 ± 16
FAM/TM	12/93	0-30 cm	864 ± 65	834 ± 64	30 ± 22
	12/93	30-60 cm	478 ± 107	449 ± 108	28 ± 6

Mittelwerte ± Standardabweichung (n=3)

Anhang D: Perkolatvolumina und DOC-Konzentrationen (1. Säulenversuch)

G+SM/B	V	DOC	V	DOC	V	DOC	G+SM	V	DOC	V	DOC	V	DOC
Tag	[ml]	[mg/l]	[ml]	[mg/l]	[ml]	[mg/l]	Tag	[ml]	[mg/l]	[ml]	[mg/l]	[ml]	[mg/l]
1	48	436,6	152	206,3	174	202,0	1	193	119,2	167	98,9	141	127,5
5	96	n.b.	116	n.b.	140	n.b.	5	140	n.b.	132	n.b.	124	n.b.
17	350	207,4	338	143,0	484	177,2	17	450	122,2	450	106,0	354	125,9
24	208	157,5	192	88,3	296	n.b.	24	266	112,1	265	57,6	220	67,6
38	248	175,5	220	142,9	276	130,5	38	233	112,4	228	94,79	88	170,8
45	150	155,9	198	116,6	179	144,1	45	231	108,0	238	n.b.	138	85,8
58	324	n.b.	340	115,8	255	113,0	58	305	112,5	360	88,1	320	126,6
67	244	134,1	245	n.b.	197	122,1	67	246	86,4	255	79,0	166	n.b.
74	210	116,5	212	93,6	180	102,6	74	214	77,7	232	43,1	148	106,1
82	224	173,0	204	152,0	196	58,2	82	212	59,8	210	53,9	125	114,7
94	327	130,2	291	69,1	224	116,3	94	244	46,5	275	32,4	115	78,1
109	470	57,4	440	80,2	400	n.b.	109	446	35,1	480	63,7	326	86,5
115	184	53,6	182	124,6	152	92,0	115	152	72,2	178	55,6	96	120,0
128	485	148,0	421	125,5	342	92,9	128	364	74,0	425	59,7	300	92,74
138	280	104,2	314	77,6	219	59,2	138	206	66,8	226	53,2	136	115,0
149	342	46,2	322	61,0	289	39,7	149	300	33,2	195	63,9	220	81,1
158	286	57,5	270	41,3	271	50,2	158	300	47,5	245	29,3	170	87,2
166	306	44,4	254	59,0	245	88,1	166	320	55,0	285	27,9	224	86,3
186	636	103,2	595	n.b.	80	92,5	186	689	35,5	625	45,8	502	80,1
212	428	94,8	460	73,0	620	96,5	212	416	70,9	826	58,2	655	105,7
248	894	80,7	825	79,1	1080	85,2	248	755	71,3	978	60,9	395	105,6
283	984	81,5	1045	61,5	1065	84,4	283	785	74,5	1045	54,7	728	88,0
292	656	n.b.	545	n.b.	560	n.b.	292	0	n.b.	425	n.b.	485	n.b.
331	1105	82,8	1215	61,0	1136	73,2	331	0	n.b.	385	57,7	375	103,5
377	0	n.b.	441	53,6	425	70,1	377	0	n.b.	633	57,7	76	138,1
444	0	n.b.	0	n.b.	0	n.b.	444	0	n.b.	955	53,5	550	68,8

NPK	V	DOC	V	DOC	V	DOC	UN	V	DOC	V	DOC	V	DOC
Tag	[ml]	[mg/l]	[ml]	[mg/l]	[ml]	[mg/l]	Tag	[ml]	[mg/l]	[ml]	[mg/l]	[ml]	[mg/l]
1	217	52,1	245	35,2	190	41,7	1	178	n.b.	170	43,7	280	48,6
5	143	28,6	168	26,7	130	28,2	5	124	39,1	115	32,3	177	n.b.
17	515	18,8	562	19,0	450	20,9	17	460	23,5	444	30,6	614	25,7
24	325	15,2	306	14,8	273	14,8	24	276	n.b.	240	21,8	352	31,4
38	205	14,3	224	10,6	215	7,1	38	210	n.b.	174	30,0	200	n.b.
45	233	12,2	215	8,9	245	6,2	45	260	21,9	218	n.b.	224	29,6
58	334	11,4	357	3,7	375	7,9	58	366	16,3	369	24,8	288	25,0
67	224	10,6	235	6,4	254	7,5	67	255	11,0	240	20,4	234	25,0
74	193	9,2	205	3,3	212	4,9	74	210	22,8	210	22,4	193	21,6
82	192	8,7	169	7,3	222	5,3	82	232	16,8	210	20,6	194	26,7
94	254	8,7	190	5,0	302	4,4	94	319	15,3	258	10,7	250	24,3
109	417	7,5	395	5,0	460	5,8	109	480	6,6	383	20,1	385	24,4
115	160	7,4	154	6,2	184	6,0	115	190	16,9	68	20,9	156	30,7
128	352	6,7	380	6,0	392	5,8	128	404	14,2	0	n.b.	344	21,3
138	256	6,9	208	7,4	270	11,0	138	284	15,0	0	n.b.	240	27,7
149	310	9,0	272	7,5	294	3,0	149	320	22,9	55	98,0	290	n.b.
158	320	7,8	270	5,5	280	7,6	158	279	7,8	236	27,6	235	21,1
166	280	8,0	240	6,5	289	5,8	166	308	11,7	252	24,1	235	20,8
186	644	8,9	549	7,0	692	6,4	186	711	n.b.	576	n.b.	525	n.b.
212	855	7,1	735	9,1	860	7,9	212	885	13,5	860	22,5	675	15,1
248	1143	11,3	960	5,3	1150	5,1	248	440	12,5	1087	22,7	0	n.b.
283	1155	5,8	975	5,7	248	5,4	283	1055	14,9	1070	31,4	760	23,2
292	650	2,6	435	6,4	600	2,8	292	737	n.b.	555	n.b.	665	n.b.
331	1145	5,7	764	6,9	1143	5,5	331	706	15,0	1045	22,5	274	29,4
377	786	6,5	575	3,7	848	n.b.	377	0	n.b.	248	24,0	122	27,1
444	500	3,9	900	4,2	940	3,2	444	0	0	0	0	1050	15,3

Anhang E: Sulfat-Konzentrationen (SO_4^{2-}), sowie $\delta^{34}\text{S}$ - ($\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$) und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ($\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4^{2-}$) des ausgetragenen Sulfats der vier untersuchten Flächen (1. Säulenversuch).

	G+Sm/B									G+Sm								
	1. Säule			2. Säule			3.Säule			1. Säule			2. Säule			3.Säule		
	SO_4^{2-}	^{34}S	^{18}O															
[d]	[mg/l]	[‰]	[‰]															
1	353	0,3	4,2	494	0,2	2,5	276	0,6	n.b.	444	1,3	4,2	280	0,9	3,2	439	1,1	3,9
5	238	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	3,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4,0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
17	n.b.	n.b.	n.b.	412	n.b.	n.b.	248	0,4	n.b.	372	n.b.	n.b.	244	0,8	2,1	461	n.b.	n.b.
24	n.b.	n.b.	2,6	346	n.b.	n.b.	234	0,4	n.b.	284	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	524	n.b.	3,2
38	n.b.	n.b.	n.b.	330	n.b.	n.b.	205	n.b.	n.b.	241	n.b.	n.b.	n.b.	1,8	3,5	840	n.b.	n.b.
45	295	n.b.	n.b.	315	n.b.	n.b.	180	0,1	2,3	213	n.b.	n.b.	194	n.b.	n.b.	489	1,2	n.b.
58	197	n.b.	2,8	260	n.b.	n.b.	178	0,1	n.b.	190	n.b.	n.b.	118	1,3	4,1	238	n.b.	3,9
67	179	n.b.	n.b.	218	0,4	1,8	172	0,0	n.b.	171	n.b.	n.b.	99	1,2	4,9	219	1,5	n.b.
74	186	n.b.	n.b.	206	n.b.	n.b.	180	-0,1	n.b.	155	n.b.	n.b.	116	n.b.	n.b.	214	n.b.	n.b.
82	164	n.b.	2,3	164	n.b.	n.b.	176	0,2	2,6	132	n.b.	n.b.	106	n.b.	n.b.	210	n.b.	n.b.
96	119	n.b.	3,0	124	n.b.	2,0	131	0,3	n.b.	121	n.b.	n.b.	111	n.b.	3,1	267	n.b.	n.b.
109	138	n.b.	n.b.	130	n.b.	n.b.	176	n.b.	n.b.	125	n.b.	n.b.	93	n.b.	n.b.	198	n.b.	n.b.
115	108	n.b.	n.b.	91	n.b.	n.b.	172	0,5	2,7	87	n.b.	n.b.	70	n.b.	3,2	216	n.b.	n.b.
128	136	0,2	2,6	107	0,0	2,1	174	0,0	2,9	121	0,8	2,3	90	0,8	n.b.	185	0,8	1,8
138	133	n.b.	n.b.	87	n.b.	n.b.	171	-0,1	n.b.	106	n.b.	n.b.	84	n.b.	3,9	216	n.b.	n.b.
149	137	n.b.	n.b.	122	n.b.	n.b.	175	0,3	1,3	110	n.b.	n.b.	92	n.b.	n.b.	188	1,1	3,2
158	153	n.b.	n.b.	110	n.b.	2,5	176	n.b.	n.b.	110	1,1	3,1	102	n.b.	2,8	194	1,1	2,8
166	144	n.b.	2,7	100	n.b.	n.b.	170	n.b.	n.b.	102	n.b.	n.b.	93	n.b.	n.b.	166	1,1	n.b.
186	134	0,1	1,4	100	0,3	n.b.	180	n.b.	n.b.	98	0,9	n.b.	90	0,9	2,7	139	1,0	n.b.
212	137	-0,2	n.b.	96	0,3	1,6	210	0,25	n.b.	83	1,3	2,6	80	0,7	3,0	151	1,0	n.b.
248	184	0,2	2,7	102	0,3	3,4	182	0,15	4,4	104	1,0	n.b.	84	0,9	2,6	159	0,9	n.b.
283	193	0,7	n.b.	113	0,7	4,3	145	0,14	2,9	136	1,2	2,5	91	1,1	3,1	165	1,1	n.b.
292	102	n.b.	n.b.	55	n.b.	n.b.	100	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	83	n.b.	n.b.	119	n.b.	n.b.
331	146	0,3	2,4	108	0,6	2,0	132	0,04	1,8	n.b.	n.b.	n.b.	108	0,9	3,2	191	n.b.	4,4
377	n.b.	n.b.	n.b.	127	0,3	2,1	176	0,02	2,1	n.b.	n.b.	n.b.	158	0,9	4,5	383	n.b.	3,8
444	n.b.	n.b.	n.b.	99	1,6	2,2	208	1,0	3,6									

Fortsetzung Anhang-E:

[d]	NPK									UN								
	1. Säule			2. Säule			3.Säule			1. Säule			2. Säule			3.Säule		
	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	SO ₄ ²⁻ - ³⁴ S- ¹⁸ O-	
[mg/l]	[%]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]	
1	178	n.b.	6,2	239	2,1	6,6	165	2,1	n.b.	115	2,8	5,4	136	2,4	n.b.	114	2,2	n.b.
5	181	2,6	n.b.	225	2,1	6,6	146	n.b.	7,4	122	2,1	n.b.	95	n.b.	4,6	107	n.b.	n.b.
17	158	2,2	n.b.	226	2,0	7,6	116	1,9	6,8	77	2,1	n.b.	92	2,1	4,0	91	2,3	n.b.
24	158	n.b.	n.b.	146	n.b.	6,8	99	2,2	n.b.	59	n.b.	n.b.	76	n.b.	n.b.	49	n.b.	6,6
38	155	n.b.	n.b.	178	2,0	5,9	107	n.b.	5,6	49	2,0	n.b.	50	n.b.	n.b.	46	n.b.	n.b.
45	125	n.b.	n.b.	158	n.b.	n.b.	91	n.b.	n.b.	39	n.b.	n.b.	39	n.b.	n.b.	42	n.b.	n.b.
58	124	n.b.	6,5	131	2,1	7,8	87	n.b.	6,0	31	2,4	4,6	31	2,0	4,0	34	2,3	5,5
67	86	n.b.	n.b.	108	2,1	7,5	66	n.b.	n.b.	27	n.b.	n.b.	27	1,6	n.b.	30	n.b.	n.b.
74	90	n.b.	n.b.	99	2,1	n.b.	52	n.b.	n.b.	24	n.b.	n.b.	28	1,5	n.b.	26	n.b.	n.b.
82	76	n.b.	n.b.	90	2,8	7,8	55	n.b.	n.b.	21	n.b.	n.b.	29	0,7	n.b.	22	n.b.	n.b.
94	63	n.b.	6,2	85	2,4	n.b.	45	n.b.	n.b.	18	2,2	n.b.	30	1,3	n.b.	17	2,0	5,4
109	49	n.b.	6,5	78	2,9	6,2	44	n.b.	n.b.	18	n.b.	n.b.	25	0,8	4,4	16	n.b.	n.b.
115	42	n.b.	n.b.	62	n.b.	n.b.	45	n.b.	n.b.	14	n.b.	n.b.	31	n.b.	n.b.	14	0,8	n.b.
128	42	2,6	n.b.	0	n.b.	n.b.	41	2,7	7,0	23	n.b.	4,5	18	n.b.	3,8	12	n.b.	n.b.
138	37	n.b.	n.b.	0	n.b.	n.b.	36	n.b.	n.b.	13	2,3	n.b.	18	0,1	n.b.	14	1,0	n.b.
149	50	1,7	5,5	69	n.b.	n.b.	42	n.b.	n.b.	14	1,9	3,3	20	0,2	n.b.	16	0,3	5,9
158	48	n.b.	n.b.	68	2,6	n.b.	47	1,8	n.b.	13	n.b.	n.b.	19	1,6	n.b.	17	n.b.	n.b.
166	36	n.b.	n.b.	69	3,1	7,1	40	n.b.	n.b.	11	n.b.	n.b.	17	n.b.	n.b.	10	n.b.	n.b.
186	31	2,6	6,7	59	2,4	5,4	40	2,2	6,2	10	n.b.	4,5	17	n.b.	n.b.	8	0,7	n.b.
212	29	2,6	n.b.	27	2,8	4,6	40	n.b.	6,2	8	n.b.	4,4	12	n.b.	n.b.	11	n.b.	4,3
248	21	2,1	5,5	47	2,4	5,4	n.b.	n.b.	n.b.	9	1,6	3,4	12	0,5	4,1	8	-0,1	2,6
283	37	2,4	6,5	46	2,2	6,2	56	1,5	5,7	9	0,9	5,7	12	0,4	n.b.	14	-0,6	n.b.
292	25	n.b.	n.b.	33	n.b.	n.b.	34	n.b.	n.b.	8	n.b.	n.b.	10	n.b.	n.b.	9	n.b.	4,2
331	33	2,2	n.b.	46	2,1	5,4	56	1,2	n.b.	10	n.b.	3,1	18	0,7	n.b.	14	-0,6	5,1
377	0	n.b.	n.b.	50	1,8	4,4	79	n.b.	n.b.	16	1,0	3,0	40	0,4	5,8	16	-0,4	1,9
444	0	n.b.	n.b.	0	n.b.	n.b.	54	1,5	4,3	11	1,2	n.b.	18	0,3	4,5	11	0,0	2,9

Anhang F: DOS-Konzentrationen angegeben als SO_4^{2-} der Flächen G+SM/B und G+SM (1. Säulenversuch).

G+SM/B				G+SM							
1. Säule		2. Säule		3.Säule		1. Säule		2. Säule		3.Säule	
DOS- SO_4^{2-}		DOS- SO_4^{2-}		DOS- SO_4^{2-}		DOS- SO_4^{2-}		DOS- SO_4^{2-}		DOS- SO_4^{2-}	
[d]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[d]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
17	n.b.	n.b.	86,26	17	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
45	n.b.	23,86	45,21	45	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
58	40,35	n.b.	n.b.	58	8,10	61,00	159,00	159,00	159,00	159,00	159,00
67	n.b.	n.b.	n.b.	67	37,57	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
74	n.b.	n.b.	n.b.	74	n.b.	37,79	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
82	68,30	n.b.	n.b.	82	n.b.	31,40	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
96	105,31	n.b.	n.b.	96	n.b.	26,18	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
109	n.b.	n.b.	n.b.	109	n.b.	n.b.	103,10	103,10	103,10	103,10	103,10
115	n.b.	48,56	32,93	115	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
128	41,00	n.b.	n.b.	128	22,00	21,40	31,00	31,00	31,00	31,00	31,00
138	n.b.	n.b.	84,92	138	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
149	n.b.	n.b.	92,64	149	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
158	n.b.	n.b.	n.b.	158	41,16	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
166	63,88	n.b.	n.b.	166	39,23	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
186	70,62	45,11	n.b.	186	n.b.	38,89	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
212	n.b.	n.b.	83,18	212	35,95	43,97	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
248	84,69	56,20	138,90	248	n.b.	36,30	86,59	86,59	86,59	86,59	86,59
283	n.b.	n.b.	n.b.	283	51,37	n.b.	10,21	10,21	10,21	10,21	10,21
292	n.b.	50,01	n.b.	292	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
331	72,22	47,81	n.b.	331	n.b.	n.b.	142,91	142,91	142,91	142,91	142,91
377	n.b.	n.b.	n.b.	377	n.b.	85,32	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
444	n.b.	n.b.	n.b.	444	n.b.	106,21	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Anhang G: Konzentrationen (SO_4^{2-}) sowie $\delta^{34}\text{S}$ - ($\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$) und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ($\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4^{2-}$) des ausgetragenen Sulfats der untersuchten Flächen (2. Säulenversuch).

Fläche: G+SM/B

[d]	Säule 1			Säule 2			Säule 3		
	$\delta^{34}\text{S}$ -SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ -SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$\delta^{34}\text{S}$ -SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ -SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$\delta^{34}\text{S}$ -SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ -SO_4^{2-}	SO_4^{2-}
	[%o]	[%o]	[mg]	[%o]	[%o]	[mg]	[%o]	[%o]	[mg]
1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
3	0,3	3,5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
7	0,8	3,5	22,23	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	48,70
10	3,0	7,8	10,11	0,3	2,6	n.b.	5,4	7,0	74,60
13	7,4	8,1	49,56	1,2	3,1	25,51	6,6	8,1	52,01
19	13,8	9,8	35,35	2,9	5,0	13,75	15,7	9,6	34,61
25	18,5	10,8	21,75	11,5	8,7	55,48	18,4	11,0	28,08
31	19,6	11,2	35,33	17,3	10,7	29,80	20,3	11,1	33,84
37	22,5	11,9	34,64	21,0	11,0	29,64	22,1	11,5	30,18
43	22,0	12,2	29,73	20,9	12,1	40,80	20,4	11,9	32,40
49	20,6	11,6	32,38	20,4	n.b.	32,69	22,1	n.b.	31,15
55	22,2	12,4	n.b.	20,8	13,7	24,90	22,4	13,2	n.b.
61	23,2	n.b.	26,17	21,1	12,8	25,34	21,3	n.b.	26,47
67	23,7	14,0	n.b.	21,2	n.b.	n.b.	22,9	n.b.	n.b.
73	n.b.	14,7	n.b.	21,5	13,8	29,20	22,0	14,2	30,47
77	23,3	n.b.	31,54	22,2	n.b.	32,34	21,7	13,5	34,94
79	23,1	n.b.	n.b.	22,7	n.b.	n.b.	23,5	n.b.	n.b.
81	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
83	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
85	20,8	12,3	24,86	20,5	13,4	25,64	18,7	12,3	23,56
87	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
89	24,5	15,0	23,06	23,7	n.b.	23,37	24,0	n.b.	23,75
91	23,9	n.b.	22,24	23,4	13,9	23,63	24,7	n.b.	24,92
93	n.b.	14,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
95	24,2	16,3	27,28	23,9	n.b.	21,92	24,2	13,9	28,92
97	n.b.	13,5	n.b.	23,0	13,7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
99	24,6	n.b.	34,78	23,6	n.b.	34,80	23,9	n.b.	35,06
101	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
103	24,2	15,5	26,67	23,0	n.b.	26,07	23,8	n.b.	28,83
110	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
112	n.b.	n.b.	29,68	25,1	n.b.	25,53	n.b.	n.b.	28,56

Fortsetzung Anhang G:

Fläche: G+SM

	Säule 1			Säule 2			Säule 3		
	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}
	[d]	[‰]	[mg]	[‰]	[‰]	[mg]	[‰]	[‰]	[mg]
1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
3	0,9	3,0	n.b.	0,8	3,7	11,21	0,8	n.b.	n.b.
4	1,2	n.b.	n.b.	0,6	n.b.	5,84	0,7	n.b.	n.b.
7	1,3	n.b.	26,42	0,8	4,0	21,11	0,6	n.b.	14,81
10	n.b.	n.b.	5,17	3,7	4,6	24,51	1,7	7,1	17,10
13	4,7	5,0	n.b.	6,6	5,1	31,29	3,7	8,1	18,36
19	11,4	n.b.	36,15	14,7	9,1	52,67	11,1	9,6	28,99
25	17,8	11,8	30,10	21,0	12,3	28,18	18,8	11,0	33,73
31	21,9	n.b.	31,56	21,5	11,8	29,80	21,6	11,1	25,69
37	22,7	11,7	36,31	22,9	13,1	36,19	22,0	11,5	34,97
43	23,0	n.b.	31,72	23,6	13,4	31,86	23,8	11,9	23,83
49	22,6	11,7	30,80	22,9	n.b.	35,20	22,7	n.b.	n.b.
55	22,4	13,4	n.b.	23,2	13,6	30,53	23,1	12,2	n.b.
61	22,9	13,7	29,34	23,4	12,3	31,22	22,9	12,8	29,05
67	n.b.	n.b.	n.b.	23,6	13,3	n.b.	23,0	n.b.	n.b.
73	n.b.	n.b.	n.b.	22,8	n.b.	29,12	23,2	14,2	18,45
77	22,5	13,8	20,66	22,6	13,4	37,43	23,2	13,5	35,27
79	23,4	n.b.	n.b.	23,5	13,5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
81	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
83	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
85	n.b.	n.b.	n.b.	22,3	12,3	29,95	n.b.	12,0	26,94
87	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
89	24,0	13,9	29,12	24,4	14,4	21,08	n.b.	n.b.	25,21
91	24,2	n.b.	28,52	24,5	n.b.	22,30	n.b.	n.b.	20,03
93	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	13,8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
95	24,3	13,8	23,81	24,5	14,0	25,2	n.b.	14,0	24,55
97	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
99	24,6	n.b.	n.b.	24,7	n.b.	n.b.	n.b.	14,2	34,23
101	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	14,0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
103	24,7	13,9	19,98	25,4	n.b.	33,0	n.b.	14,5	28,38
110	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
112	24,7	n.b.	35,90	24,7	15,7	38,38	n.b.	n.b.	33,00

Fortsetzung Anhang G:

Fläche: NPK

[d]	Säule 1			Säule 2			Säule 3		
	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}
	[‰]	[‰]	[mg]	[‰]	[‰]	[mg]	[‰]	[‰]	[mg]
1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2	1,2	7,4	n.b.	1,5	n.b.	n.b.	1,3	6,2	n.b.
2	1,0	n.b.	n.b.	1,6	n.b.	n.b.	1,4	6,0	n.b.
3	1,2	7,3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4	1,8	7,9	8,58	1,9	6,4	n.b.	1,3	6,1	n.b.
7	1,5	7,8	24,87	1,6	6,8	10,26	2,2	5,9	21,75
10	2,7	n.b.	30,97	2,7	7,2	9,14	4,7	6,4	18,54
13	3,7	7,5	16,76	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
19	11,0	9,7	31,04	13,3	8,2	12,58	10,1	8,4	16,58
25	20,6	10,3	21,42	21,9	10,0	20,19	21,4	10,7	31,28
31	24,6	13,6	26,24	24,8	12,4	26,62	24,8	12,8	27,17
37	25,4	13,7	32,88	n.b.	13,2	30,80	25,3	n.b.	32,29
43	25,8	13,7	28,81	25,7	n.b.	24,98	25,8	13,9	25,52
49	25,9	13,5	28,56	25,6	n.b.	26,46	n.b.	n.b.	n.b.
55	25,5	13,6	n.b.	25,9	14,1	n.b.	25,6	n.b.	26,42
61	25,9	n.b.	29,00	n.b.	13,7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
67	26,0	14,1	30,00	25,8	n.b.	32,00	26,0	14,3	n.b.
73	25,9	14,6	31,00	n.b.	n.b.	32,76	n.b.	n.b.	29,00
77	26,0	n.b.	31,00	26,1	n.b.	33,00	26,1	n.b.	30,00
89	26,0	15,0	32,00	26,1	n.b.	33,00	26,1	n.b.	30,00

Fläche: UN

[d]	Säule 1			Säule 2			Säule 3		
	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}
	[‰]	[‰]	[mg]	[‰]	[‰]	[mg]	[‰]	[‰]	[mg]
1	1,5	6,6	n.b.	1,3	6,0	n.b.	1,0	6,8	n.b.
2	1,3	n.b.	n.b.	0,1	n.b.	n.b.	0,7	6,9	n.b.
3	2,5	7,1	0,56	-0,4	n.b.	1,17	n.b.	n.b.	n.b.
4	3,7	n.b.	0,56	3,5	n.b.	1,17	1,3	6,9	n.b.
7	4,7	9,3	5,77	n.b.	10,4	11,73	2,5	7,2	17,09
10	8,3	10,5	4,36	n.b.	11,4	9,77	6,4	7,5	12,30
13	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	8,2	9,9	9,65
19	18,7	10,9	12,61	15,6	12,7	19,15	19,9	11,3	17,09

Fortsetzung Anhang G:

[d]	Säule 1			Säule 2			Säule 3		
	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-} [mg]	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-} [mg]	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-} [mg]
	[%o]	[%o]		[%o]	[%o]		[%o]	[%o]	
25	23,6	11,5	11,76	26,2	n.b.	18,23	24,5	12,3	14,67
31	25,3	12,8	24,02	25,9	12,7	28,63	25,5	13,2	24,95
37	25,6	13,5	28,46	25,9	13,0	21,82	25,8	n.b.	32,11
43	26,1	13,7	24,71	24,9	n.b.	28,44	26,2	13,4	25,84
49	25,9	n.b.	26,33	26,2	14,4	22,31	25,5	n.b.	31,76
55	n.b.	n.b.	n.b.	25,5	15,3	24,00	n.b.	14,0	n.b.
61	25,9	14,6	n.b.	26,2	n.b.	29,00	26,2	n.b.	33,98
67	26,2	15,2	29,00	26,0	n.b.	28,00	26,2	14,9	n.b.
73	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
77	26,0	14,8	30,00	26,5	15,0	28,45	26,2	n.b.	31,00
79	25,1	14,1	31,20	25,0	n.b.	28,50	n.b.	n.b.	31,92
81	n.b.	n.b.	30,95	25,8	14,0	32,45	26,0	n.b.	31,21
93	25,8	14,4	30,47	n.b.	n.b.	33,02	25,4	n.b.	31,63

Fläche:FAM/S

[d]	Säule 1			Säule 2			Säule 3		
	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-} [mg]	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-} [mg]	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-} [mg]
	[%o]	[%o]		[%o]	[%o]		[%o]	[%o]	
1	n.b.	n.b.	6,66	n.b.	n.b.	6,3	n.b.	n.b.	3,95
2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4	n.b.	n.b.	5,38	n.b.	n.b.	3,87	n.b.	n.b.	4,13
8	10,9	5,5	8,19	9,4	4,4	6,98	n.b.	5,0	6,69
11	20,8	n.b.	5,85	19,2	11,6	1,06	n.b.	n.b.	2,77
14	n.b.	n.b.	1,20	21,5	11,1	0,69	20,8	10,4	n.b.
20	n.b.	n.b.	12,15	n.b.	n.b.	16,75	n.b.	n.b.	11,51
26	23,7	11,5	19,58	23,8	11,8	17,46	23,1	11,5	18,24
32	24,6	n.b.	21,38	25,2	13,0	23,26	23,1	n.b.	20,62
38	25,1	12,2	30,89	25,4	14,0	27,72	25,6	n.b.	28,64
44	25,2	14,1	29,92	25,4	12,9	25,19	25,4	11,5	27,03
50	26,3	13,2	33,62	25,8	n.b.	26,40	25,1	12,6	32,48
56	n.b.	14,2	21,46	25,7	13,0	25,76	n.b.	n.b.	n.b.
62	25,5	13,4	n.b.	25,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
68	n.b.	12,8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	25,2	13,6	n.b.
70	n.b.	14,6	n.b.	26,0	13,5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
74	26,5	n.b.	37,20	25,9	n.b.	32,75	26,2	n.b.	34,32

Fortsetzung Anhang G:

	Säule 1			Säule 2			Säule 3		
	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}
	[%o]	[%o]	[mg]	[%o]	[%o]	[mg]	[%o]	[%o]	[mg]
78	26,0	n.b.	31,07	26,1	n.b.	40,67	26,1	n.b.	34,63
80	25,9	n.b.	39,91	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
82	26,8	n.b.	35,66	25,9	n.b.	32,67	n.b.	15,5	34,82
84	n.b.	n.b.	38,23	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
86	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
88	25,8	14,6	36,83	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
90	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	25,1	n.b.	33,82
92	26,0	n.b.	34,92	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
94	n.b.	n.b.	n.b.	26,1	n.b.	32,94	n.b.	n.b.	n.b.
96	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
98	26,1	14,9	33,98	25,9	n.b.	32,61	n.b.	n.b.	n.b.
100	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
102	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	25,9	14,4	34,01
104	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
111	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Fläche: FAM/T

	Säule 1			Säule 2			Säule 3		
	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}
	[%o]	[%o]	[mg]	[%o]	[%o]	[mg]	[%o]	[%o]	[mg]
1	n.b.	n.b.	1,58	n.b.	n.b.	3,30	n.b.	n.b.	0,88
2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4	n.b.	n.b.	2,02	n.b.	n.b.	1,78	n.b.	n.b.	1,69
8	4,3	n.b.	4,13	5,7	n.b.	5,97	3,8	n.b.	3,03
11	11,7	n.b.	10,47	13,0	n.b.	n.b.	11,8	9,6	8,58
14	15,4	6,5	15,13	19,2	8,5	11,56	18,1	n.b.	12,48
20	20,6	10,1	23,64	22,2	11,6	18,41	21,9	9,7	17,47
26	22,0	9,3	18,06	24,3	14,0	21,35	24,4	11,7	21,97
32	24,2	12,6	22,65	24,8	12,9	21,37	25,1	11,5	21,67
38	25,1	12,2	24,48	25,4	14,6	26,48	25,0	13,4	24,31
44	25,4	12,8	23,08	25,6	n.b.	26,70	25,2	13,5	26,06
50	25,7	13,4	21,35	25,6	12,4	30,76	n.b.	n.b.	29,19
56	25,5	12,5	32,00	25,6	13,5	32,00	n.b.	n.b.	24,39
62	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
68	24,8	n.b.	n.b.	25,0	n.b.	n.b.	25,3	14,1	n.b.

Fortsetzung Anhang G:

	Säule 1			Säule 2			Säule 3		
	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-}	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-}	SO_4^{2-}
	[%]	[%]	[mg]	[%]	[%]	[mg]	[%]	[%]	[mg]
74	25,5	14,2	34,12	25,8	13,2	33,64	n.b.	n.b.	32,16
78	n.b.	n.b.	39,83	n.b.	n.b.	n.b.	26,1	n.b.	n.b.
80	n.b.	n.b.	n.b.	26,0	n.b.	28,58	n.b.	n.b.	n.b.
82	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	25,9	n.b.	30,03
84	26,0	n.b.	36,14	25,9	n.b.	28,90	n.b.	n.b.	n.b.
86	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
88	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
90	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	25,8	n.b.	29,69
92	26,2	n.b.	30,23	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
94	n.b.	n.b.	n.b.	25,8	n.b.	28,11	n.b.	n.b.	n.b.
96	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
98	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	26,3	n.b.	31,42
100	25,9	n.b.	31,81	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
102	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
104	n.b.	n.b.	n.b.	25,9	n.b.	31,57	n.b.	n.b.	n.b.
111	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	26,0	14,2	29,04
113	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
115	26,9	14,8	30,40	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
117	n.b.	n.b.	n.b.	26,0	14,9	27,64	n.b.	n.b.	n.b.
119	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	25,9	n.b.	26,22
121	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	26,0	n.b.	29,61
123	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
125	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	25,8	n.b.	28,11
127	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
129	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
131	26,0	n.b.	32,33	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
133	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	25,1	14,8	28,66

Anhang H: Cl⁻- und DOC-Konzentrationen in 10 cm Abschnitten von 0 - 100 cm Profiltiefe (Feldversuch Scheyern).

Probe	Cl ⁻ mg/l	DOC mg/l									
1Aa	3,2	8,4	6Aa	2,7	3,5	1Ab	1,1	4,6	6Ab	0,9	3,4
1Ba	8,2	12,4	6Ba	3,8	2,6	1Bb	1,3	5,5	6Bb	0,9	3,3
1Ca	5,5	13,0	6Ca	3,2	3,1	1Cb	1,0	4,8	6Cb	1,0	3,8
2Aa	2,9	10,1	7Aa	2,8	2,9	2Ab	1,0	4,8	7Ab	1,4	3,0
2Ba	5,5	11,3	7Ba	3,9	3,1	2Bb	0,9	5,1	7Bb	1,0	2,6
2Ca	9,3	11,9	7Ca	n.b.	3,1	2Cb	2,1	5,7	7Cb	1,1	3,2
3Aa	4,0	7,2	8Aa	n.b.	2,9	3Ab	0,7	5,0	8Ab	1,0	3,4
3Ba	4,8	8,8	8Ba	3,3	2,7	3Bb	0,7	4,9	8Bb	1,1	3,4
3Ca	6,8	9,2	8Ca	3,0	3,1	3Cb	0,7	4,6	8Cb	1,2	3,3
4Aa	4,1	5,3	9Aa	2,5	2,7	4Ab	0,7	4,7	9Ab	2,8	4,0
4Ba	5,2	5,6	9Ba	1,8	2,7	4Bb	0,9	5,6	9Bb	4,3	3,4
4Ca	3,6	6,4	9Ca	2,5	3,8	4Cb	0,8	4,8	9Cb	2,5	3,9
5Aa	3,9	4,0	10Aa	1,7	2,1	5Ab	1,0	3,6	10Ab	1,5	2,5
5Ba	5,3	3,5	10Ba	3,3	1,9	5Bb	1,1	5,0	10Bb	1,4	2,2
5Ca	3,2	3,8	10Ca	3,3	1,6	5Cb	1,1	2,8	10Cb	1,6	3,7

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Hydrogeologie
Theodor-Lieser-Straße 4
D-06120 Halle
Telefon 0345/5585-202
Telefax 0345/5585-559