

Bodenacidität

- Bodenversauerung = natürlicher Prozess
- Wesen der Bodenacidität beruht auf dem Gehalt der Böden an gelösten und Feststoffsäuren, von denen Protonen dissoziieren und als H_3O^+ -Ionen in der Bodenlösung auftreten
- wichtigste Messgröße zur Einschätzung der Bodenacidität und der Bodenversauerung:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

(gemessen als pH der Bodenlösung mit Wasser in 0,01 M CaCl_2)

pH-Bereiche in Böden

pH < 3

extrem sauer

pH 3 – 4

sehr stark sauer

pH 4 – 5

stark sauer

pH 5 – 6

schwach sauer

pH 6 – 8

neutral bis schwach alkalisch

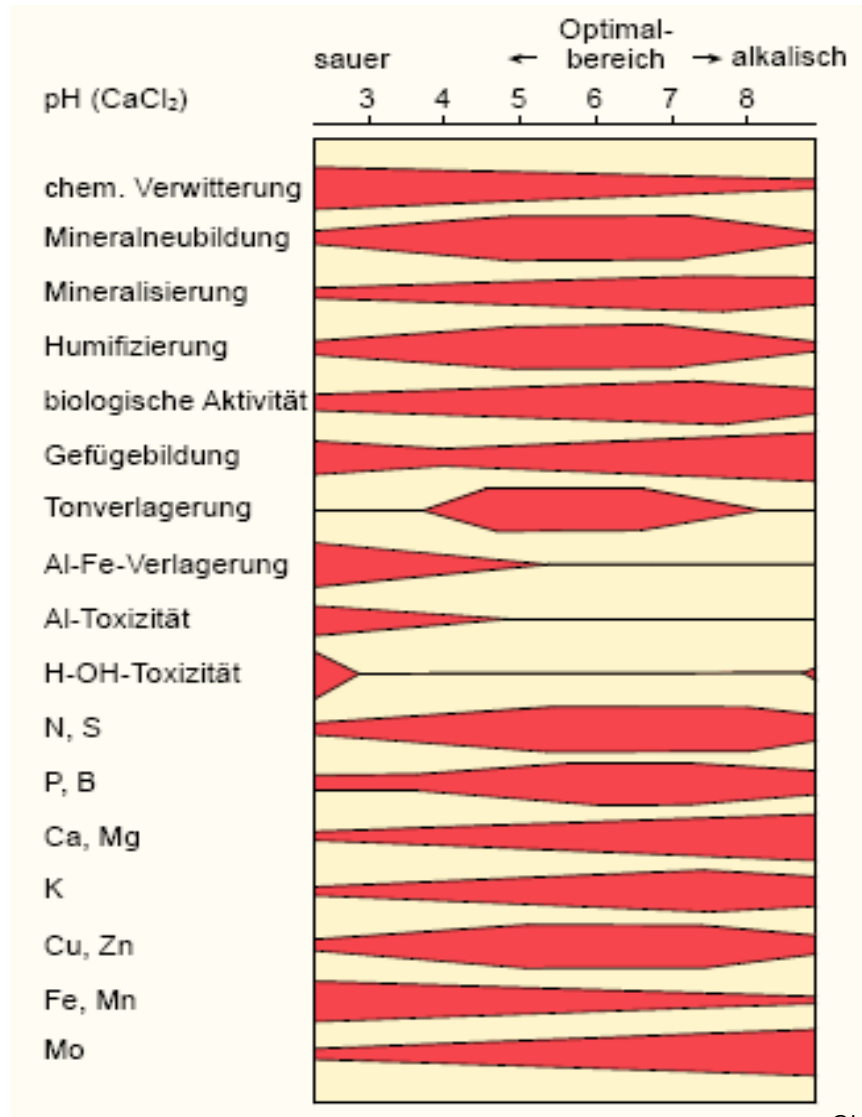
pH 8 – 9

mäßig alkalisch

pH 9 – 10

stark alkalisch

Bodenacidität



Beziehung zwischen pH-Wert und verschiedenen ökologischen pedogenetischen Faktoren. Je breiter das Band, desto intensiver der Vorgang bzw. die Verfügbarkeit der Elemente.

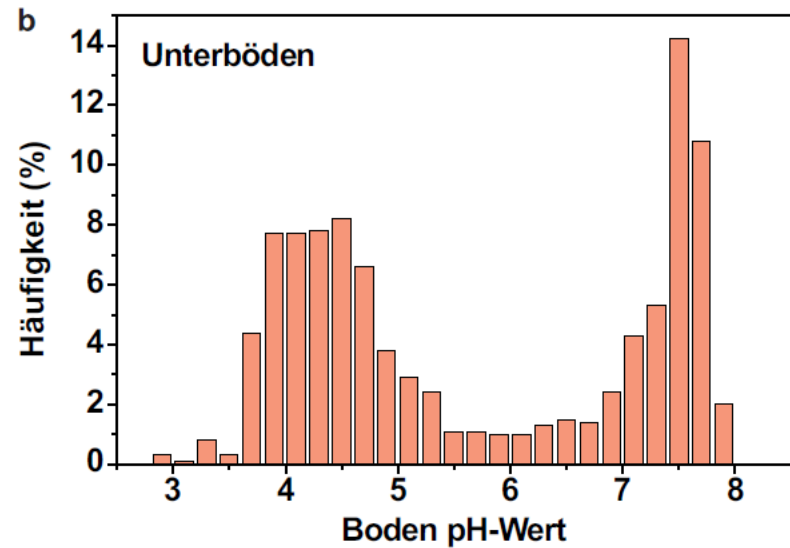
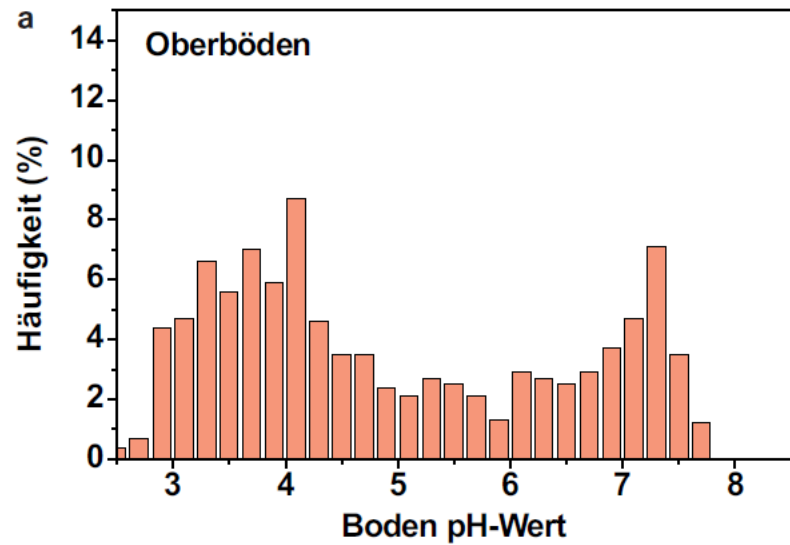
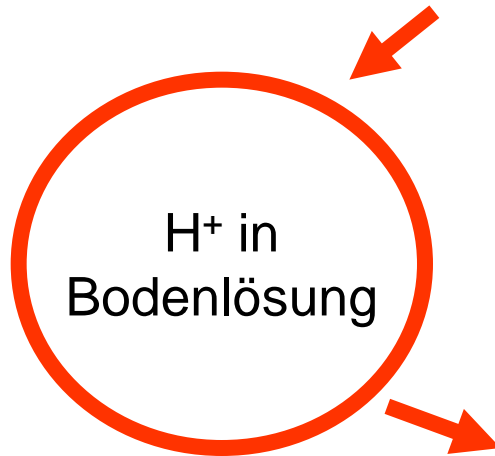


Abb. 5.6-2 Verteilung der pH-Werte (0.01 M CaCl₂) von 262 Waldböden der Schweiz: **(a)** 818 mineralische Oberbodenproben, **(b)** 796 Unterbodenproben (>20 cm) (nach WALTHERT et al., 2004).

pH des Bodens wird durch H^+ -Quellen und H^+ -Senken sowie durch Pufferreaktionen beeinflusst

H^+ -Quellen



- H^+ -Senken durch biologische Prozesse
- Pufferung durch chemische Prozesse

H⁺ - Quellen im Boden

1. Bildung und Dissoziation von Kohlensäure

- CO₂ aus der Atmosphäre und CO₂-Bildung durch biotische Oxidation von Biomasse und durch Wurzelatmung
- ⇒ erhöhter CO₂ - Partialdruck (0,2 – 0,7 kPa) in der Bodenluft gegenüber Atmosphäre (0,035 kPa)
- Lösung des CO₂ in Wasser führt zu Bildung von Kohlensäure:



$$pK_s = 6,36$$

- Kohlensäure = schwache Säure,
kann Böden nicht unter pH 5 versauern
- Hauptversauerungsvorgang natürlicher Böden im pH-Bereich zwischen 7 und 5

H⁺ - Quellen im Boden

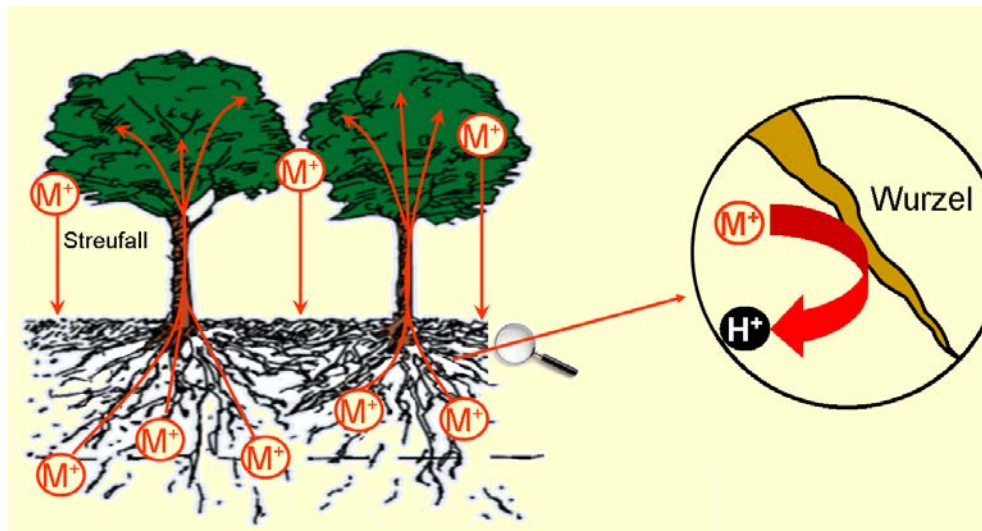
2. Dissoziation organischer Säuren (vom pK_S - Wert abhängig)

| Säure | pK _{S1} | pK _{S2} | pK _{S3} |
|---------------|------------------|------------------|------------------|
| Oxalsäure | 1,23 | 4,19 | |
| Salicylsäure | 2,98 | | |
| Weinsäure | 2,98 | 4,34 | |
| Citronensäure | 3,08 | 4,74 | 5,40 |
| Ameisensäure | 3,75 | | |
| Milchsäure | 3,86 | | |
| Essigsäure | 4,76 | | |
| Schwefelsäure | - 3 | 1,92 | |
| Salpetersäure | - 1,32 | | |
| Phosphorsäure | 2,12 | 7,21 | 12,32 |
| Kieselsäure | 9,83 | 13,17 | |

Fulvo- und Huminsäuren pK_S = 3–8

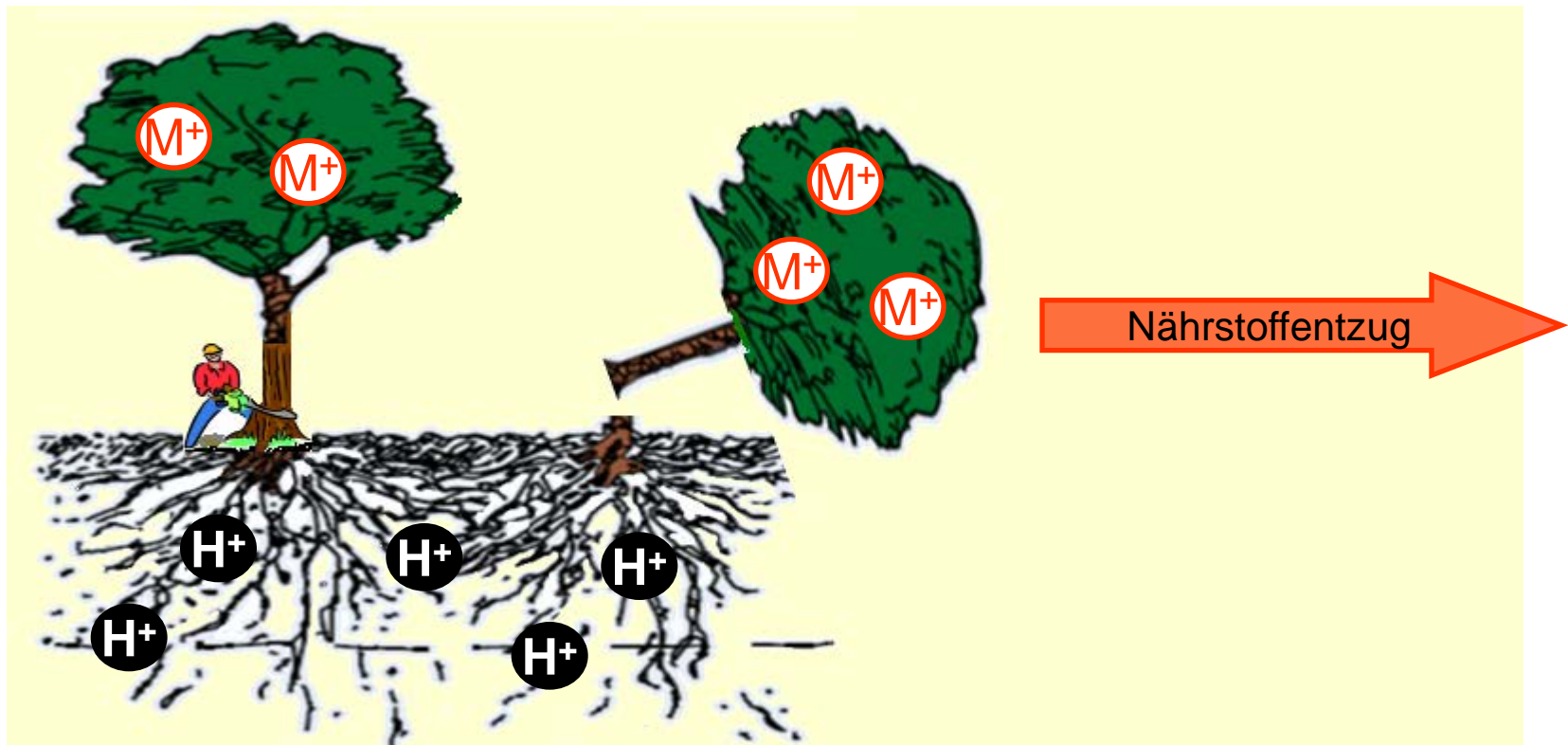
H⁺ - Quellen im Boden

3. Abgabe von H⁺ durch die Pflanzenwurzeln bei Kationenaufnahme



- ⇒ pH-Wert in der Rhizosphäre deutlich niedriger als im Boden
- Oberboden: Anreicherung von Kationen M⁺ durch Streufall
- Unterboden: Verlust von Kationen M⁺

H⁺ - Quellen im Boden



Biomasseernte = Nährstoffentzug = Säureproduktion im Boden!

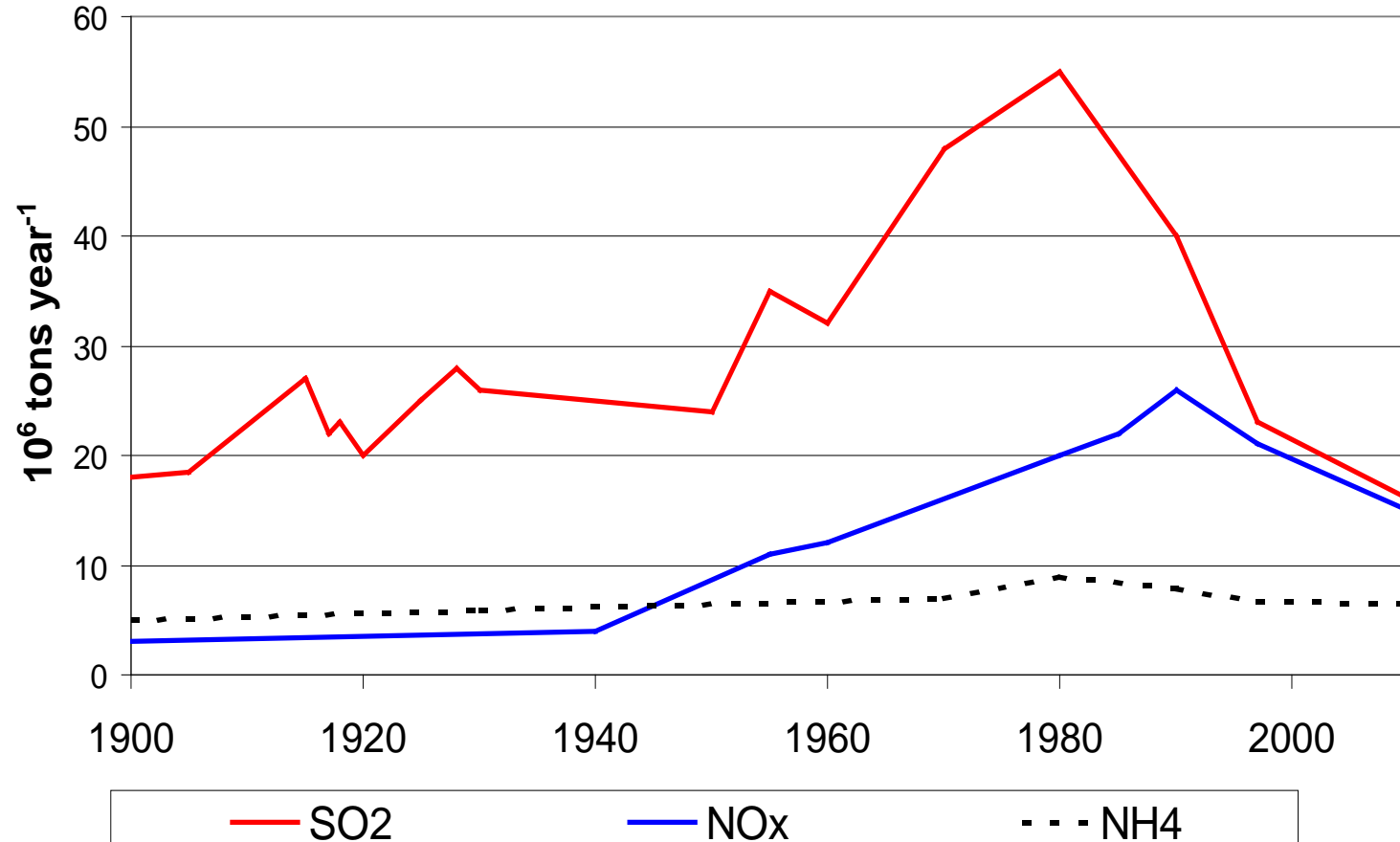
H⁺ - Quellen im Boden

4. Deposition von Säuren (H₂SO₄, HNO₃) aus der Atmosphäre

je nach Lage und Vegetationsform unterschiedliche Eintragsraten: **heute** bei ca. 0.1 – 0.5 kmol ha⁻¹ a⁻¹

In den 1980er Jahren ca. bei 0.8 – 3.5 kmol ha⁻¹ a⁻¹

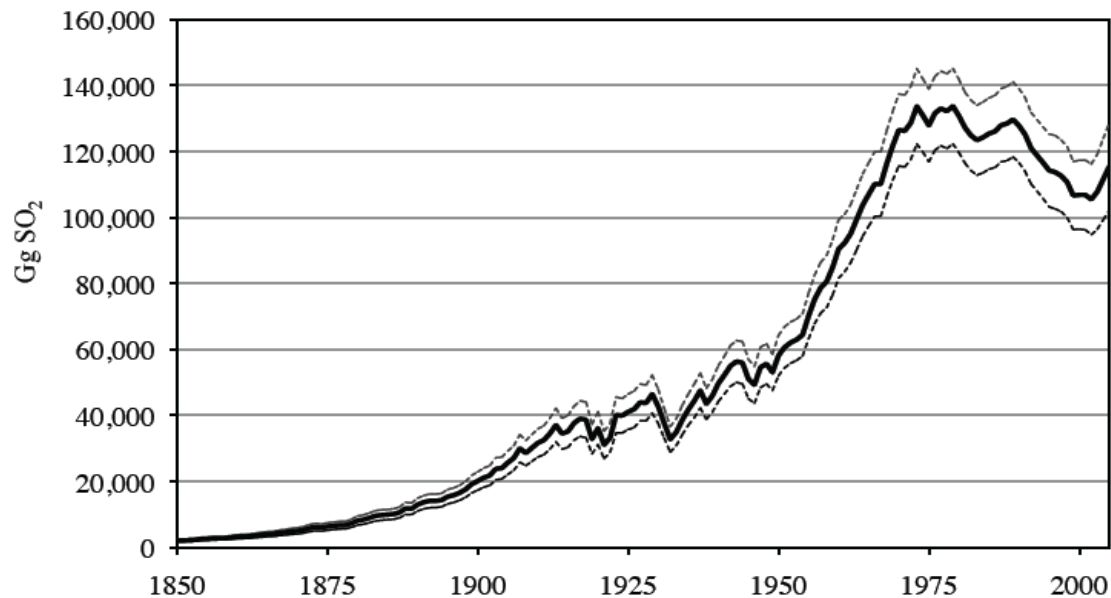
Acid rain: Historic Development of S and N emissions in Europe



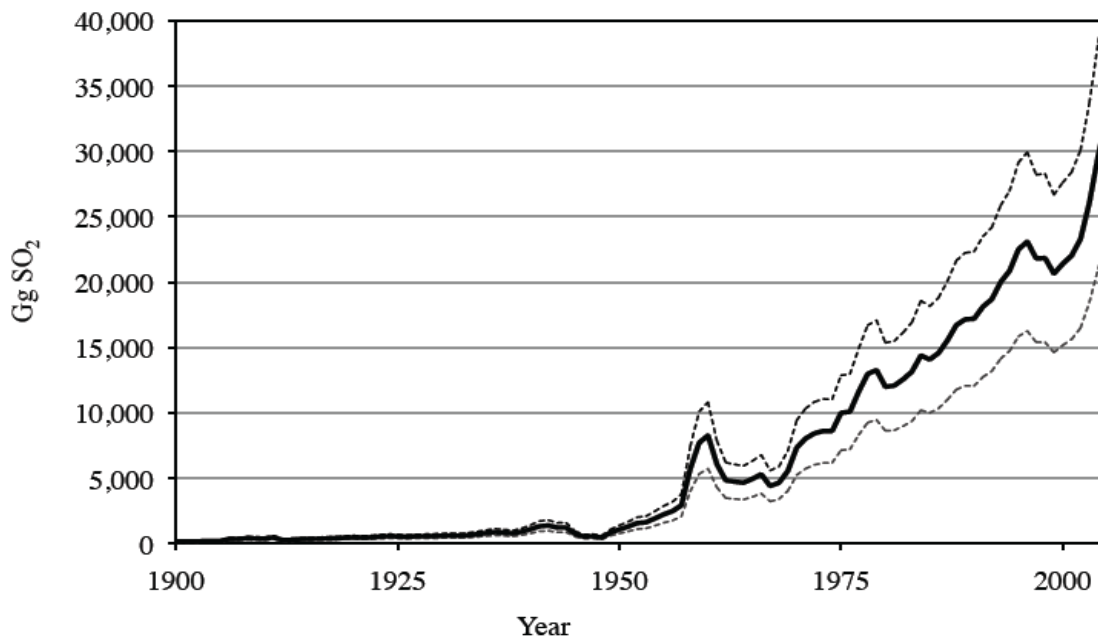
Elvingson, 1999. Acid News 3/1999: 12-13 and Erisman and Draaijers. 1995. Studies in Environmental Science 63. Elsevier. Amsterdam, 1-405.)

**Acid rain: SO₂
emissions globally
(above)**

**and in China
(below)**



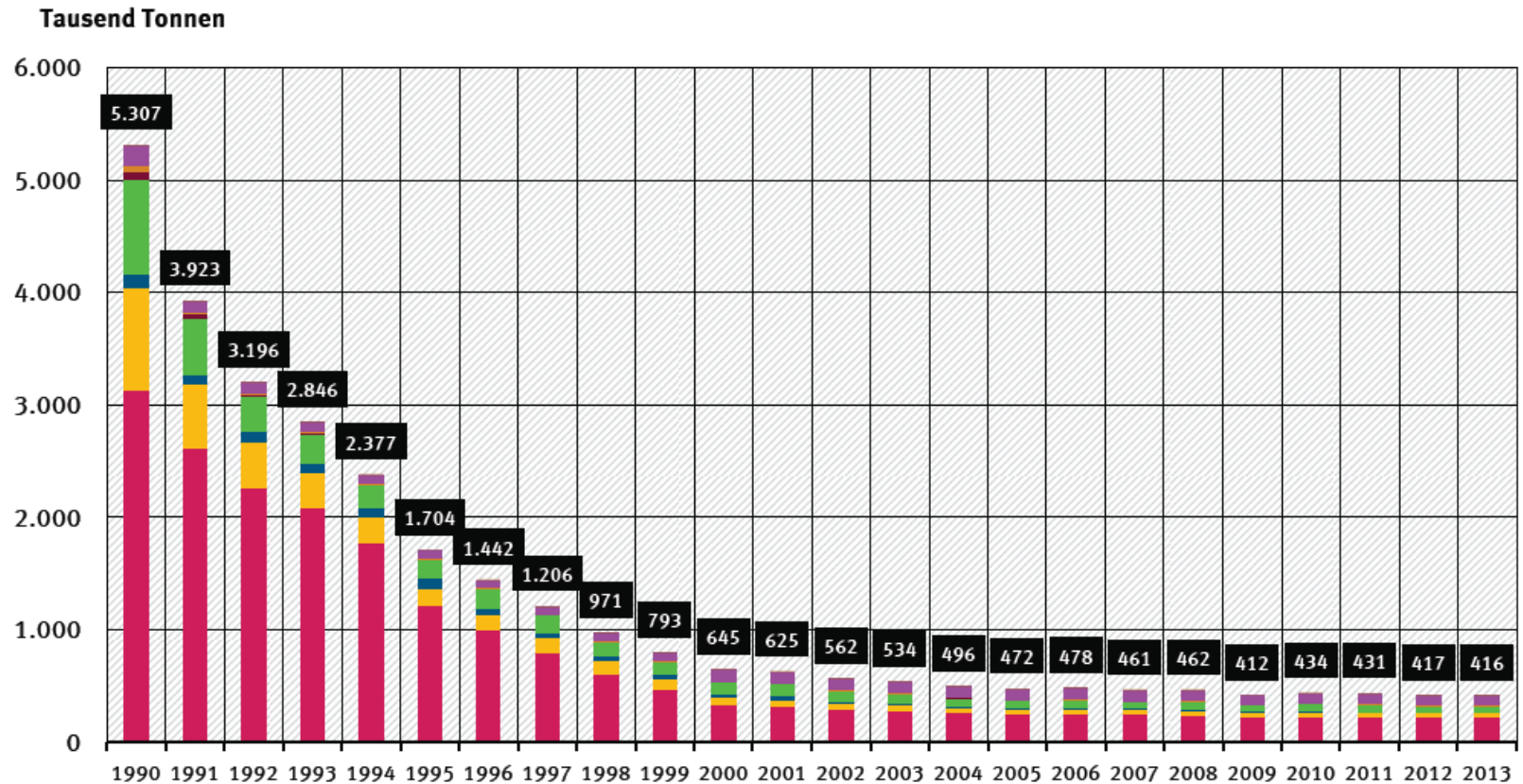
Year
China SO₂ Emissions



Atmos. Chem. Phys., 11,
1101–1116, 2011

Acid rain: SO₂ - emissions in Germany

Schwefeldioxid-Emissionen nach Quellkategorien



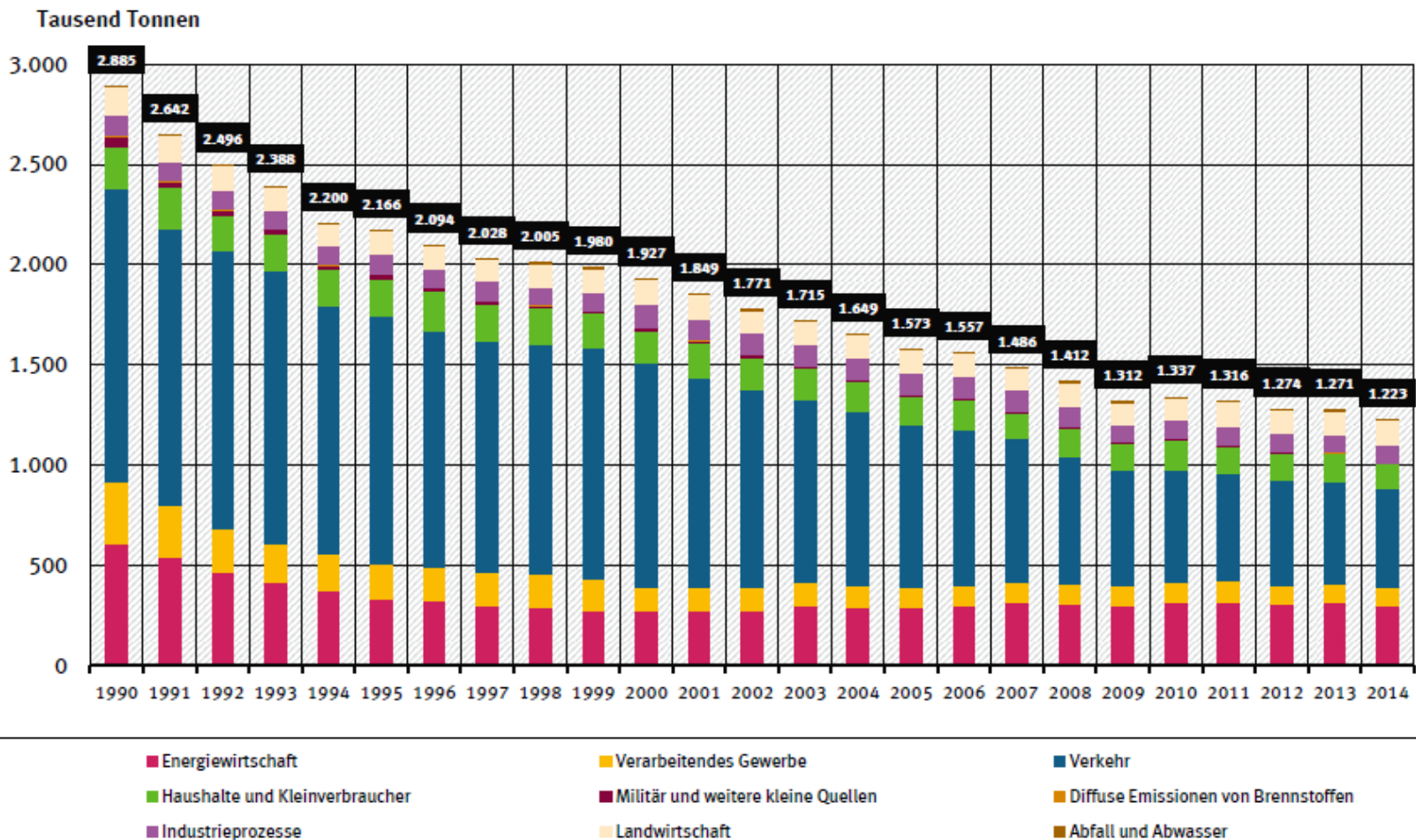
- Energiewirtschaft
- Verarbeitendes Gewerbe
- Verkehr
- Haushalte und Kleinverbraucher
- Militär und weitere kleine Quellen
- Diffuse Emissionen aus Brennstoffen
- Industrieprozesse
- Abfall

Verkehr: ohne land- und forstwirtschaftlichen Verkehr
 Haushalte und Kleinverbraucher: mit Militär und weiteren kleinen
 Quellen (u.a. land- und forstwirtschaftlichem Verkehr)

Quelle: Umweltbundesamt, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer
 Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990 bis 2013 (Stand 03/2015)

Acid rain: NO_x-emissions in Germany

Stickstoffoxid (NO_x, gerechnet als NO₂) -Emissionen nach Quellkategorien



Verkehr: ohne land- und forstwirtschaftlichen Verkehr
 Haushalte und Kleinverbraucher: mit Militär und weiteren kleinen
 Quellen (z. B. land- und forstwirtschaftlichem Verkehr)

Quelle: Umweltbundesamt, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer
 Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990 bis 2014 (Stand 03/2016)

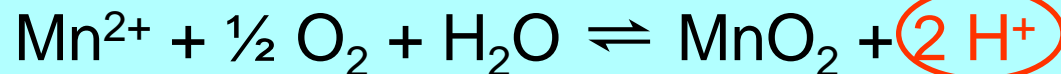
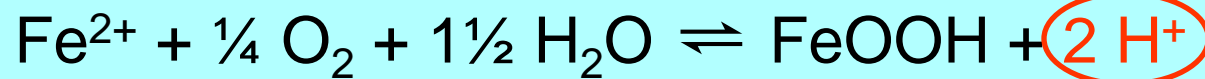
H⁺ - Quellen im Boden

5. Oxidation von NH₄⁺ aus Mineralisation, Düngung und Deposition



– Rate je nach Eintrag: 1 – 10 kmol ha⁻¹ a⁻¹

6. Oxidation von Eisen und Mangan

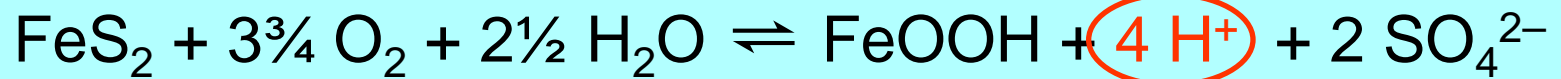


– Rückreaktion führt zu H⁺-Verbrauch

H⁺ - Quellen im Boden

6. Oxidation von Eisen und Schwefel in sulfidhaltigen Böden

Pyritoxidation :



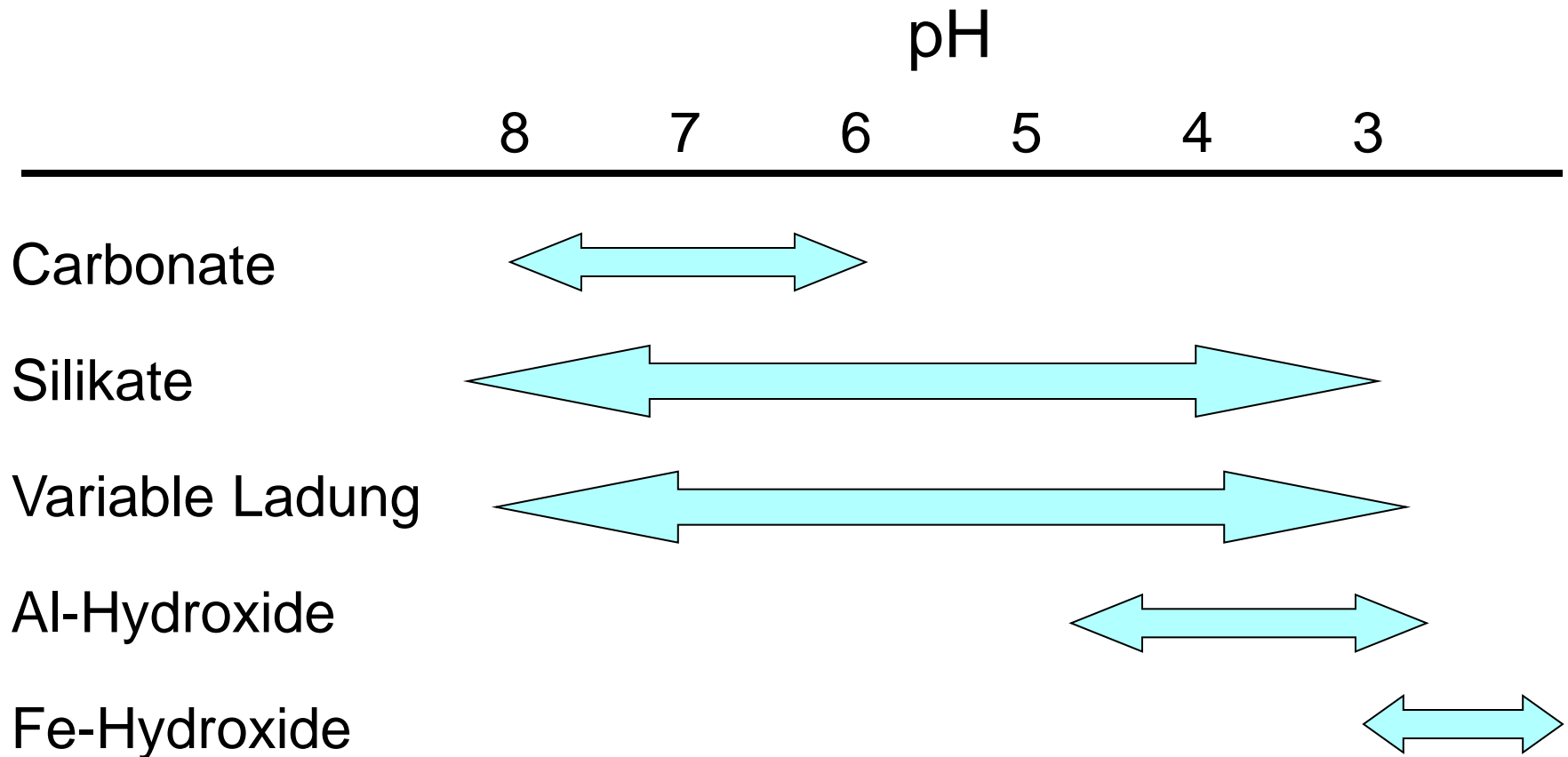
- wichtig beim Wechsel von anoxischen zu oxischen Bedingungen, z.B. bei Trockenlegung von Marschen oder in Abraum aus dem Tagebau
- extreme pH-Werte bis < 2 möglich!

H⁺ - Senken im Boden

- Pufferung = chemische Prozesse des H⁺-Verbrauchs
 - abhängig von Menge und Qualität der Puffersubstanzen
 - abhängig von Reaktionsgeschwindigkeit
 - ⇒ kapazitive / kinetische Größen
- allgemein: H⁺-Pufferung durch Protonierung von Anionen schwacher Säuren:
$$A^- + H^+ \rightleftharpoons AH$$
- Puffersysteme stark unterschiedlich hinsichtlich Kapazität, Kinetik und pH-Bereich

H⁺ - Senken im Boden

Puffersubstanzen und Pufferbereiche



Puffersysteme

I. Carbonat-Puffer

| Puffersubstanz | Beispielreaktion | pH-Bereich |
|-------------------------------|--|------------|
| Carbonat (Calcit, Dolomit) | $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ | > 6,2 |

- Bodenchemische Veränderungen: Verlust von CaCO_3 als $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
- Pufferkapazität: Kalkvorrat
- Pufferrate: schnelle Reaktion, keine kinetische Limitierung, solange Carbonat fein verteilt
- Bodenbildungsprozess: Entkalkung
- $\text{KAK}_{\text{pot}} = \text{KAK}_{\text{eff}}$

Puffersysteme

III. Pufferung an variabler Ladung

| Puffersubstanz | Beispielreaktion | pH-Bereich |
|------------------------------------|---|------------|
| Tonminerale, Oxide, Huminstoffe | $\equiv\text{Al-O-M} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Al-OH} + \text{M}^+$ $\text{R-COOM} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R-COOH} + \text{M}^+$ | 5 – 4,2 |

- Bodenchemische Veränderungen: Verlust an austauschbaren Kationen
- Pufferkapazität: variable Ladung bis zum Referenz-pH,
abhängig von Säurestärke der Anionen (org. Anionen pK_s 3–8, Al-OH pK_s 5–8)
- Pufferrate: sehr schnell und reversibel (Austauschreaktion)

Puffersysteme

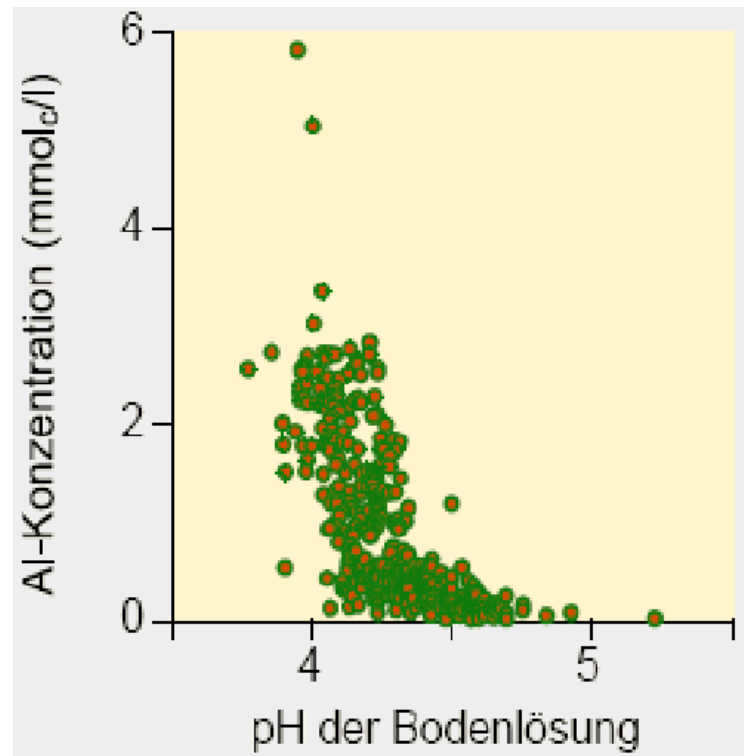
IV. Pufferung durch Hydroxide, Oxide

| Puffersubstanz | Beispielreaktion | pH-Bereich |
|---------------------|---|------------|
| Hydroxide, Oxide | $\text{Al(OH)}_3 + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ | < 5 |
| | $\text{FeOOH} + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ | < 3 |

- Bodenchemische Veränderungen: Al dominierendes Kation in der Bodenlösung, Al und Fe besetzen Austauschplätze und reduzieren Basensättigung
- Pufferkapazität: Vorrat an pedogenen Oxiden/Hydroxiden
- Pufferrate: schnell

Puffersysteme

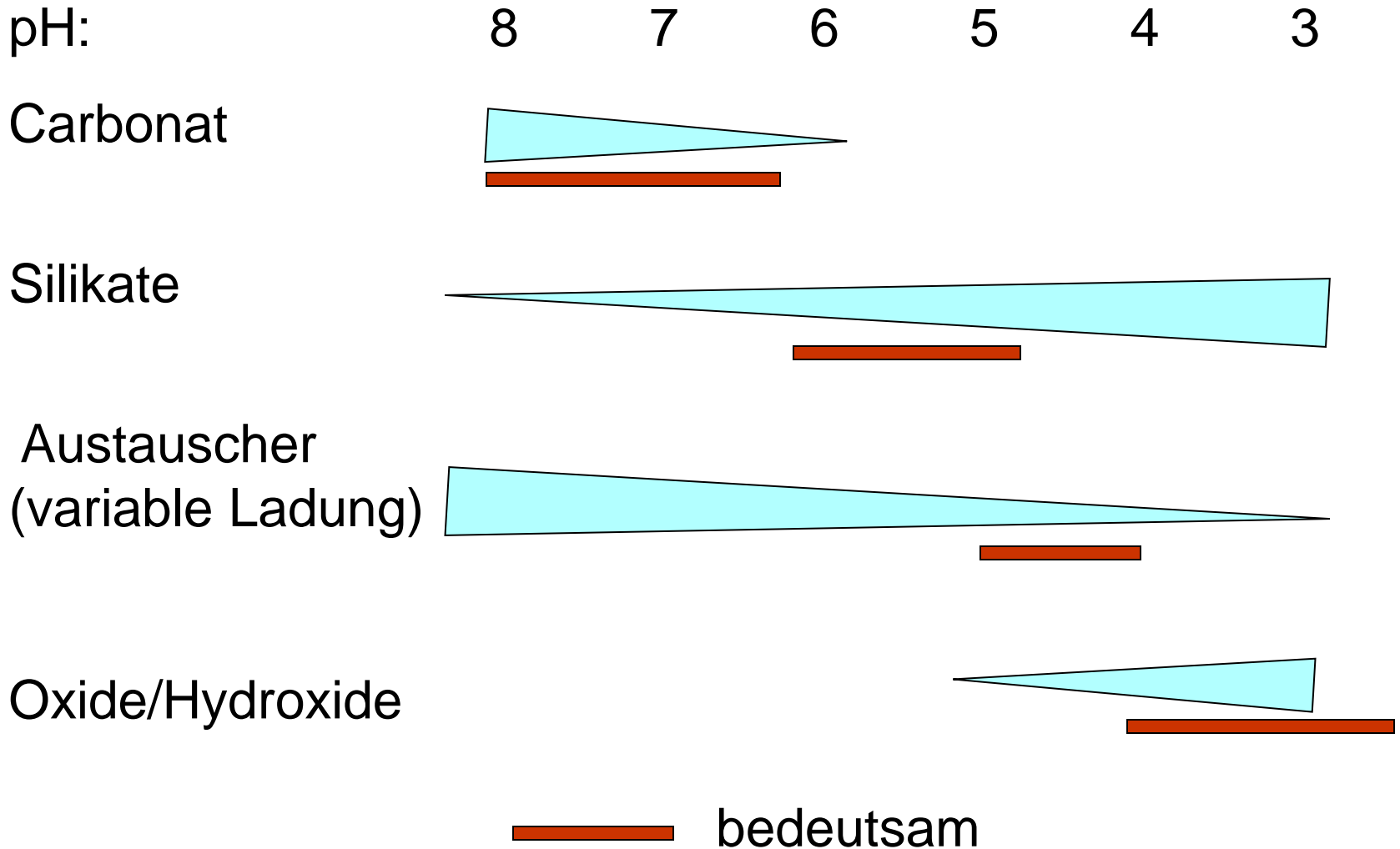
IV. Pufferung durch Hydroxide, Oxide



Scheffer/Schachtschabel 2002

Beziehung zwischen pH und Al-Konzentration in der Bodenlösung von sauren Sandböden unter Wald

Bedeutung von Puffersystemen



Bodenversauerung – notwendige Definitionen

zu unterscheiden:

- **Intensitätsgrößen**, unmittelbar ökologisch wirksam
 - Konzentrationen, unabhängig von Mengen, z.B. pH, Gehalte in Bodenlösung, Basensättigung
- **Kapazitätsgrößen**, ökologisch nicht unmittelbar wirksam, aber wichtig für Beurteilung von Entwicklungstendenzen, mengenabhängige Vorratsgrößen wie
 - Kationenaustauschkapazität
 - im Zusammenhang mit Bodenversauerung:
Säureneutralisationskapazität (SNK) Basenneutralisationskapazität (BNK)

Bodenversauerung – notwendige Definitionen

Definition:

Säureneutralisationskapazität (SNK)

- = Kapazität eines Bodens, Säuren zu neutralisieren
- = Summe aller Metallkationen, die durch Anionen schwacher Säuren bzw. an schwach saure funktionelle Gruppen gebunden sind
- = Summe der nicht protonierten Puffersubstanzen

Anionen starker Säuren (Sulfat, Chlorid) tragen nicht zur SNK bei!

Abnahme der SNK = Bodenversauerung

Bodenversauerung – notwendige Definitionen

Definition:

Basenneutralisationskapazität (BNK)

- = Kapazität eines Bodens, Basen zu neutralisieren
- = Summe der durch Zufuhr von Basen (OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-) neutralisierbaren Säuren und Säuregruppen im Boden (z.B. H^+ und Al^{3+} in Lösung und am Austauscher, Fe^{3+} am Austauscher, $-\text{COOH}$)

SNK und BNK hängen von der Menge der Puffersubstanzen im Boden ab und sind ein quantitativer Ausdruck für ihre Pufferkapazität gegenüber Säuren und Basen

Bodenversauerung

- SNK nimmt im Verlauf der Bodenentwicklung in humiden Klimaten durch ständige Zufuhr von H^+ allmählich ab, Metallkationen werden durch Protonen ersetzt
- die gebildeten Säuren (z.B. $-COOH$, Al^{3+}) können durch Zufuhr von Basen (OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-) wieder neutralisiert werden:

SNK und BNK zu bestimmen aus Titrationskurven
(allerdings nur die schnell reagierenden Anteile)

Bodenveränderungen durch Versauerung

- Rückgang der Kationenaustauschkapazität
- Rückgang des pH, der Basensättigung
 - ⇒ Rückgang der Nährstoffverfügbarkeit, **Nährstoffmangel**
- Zunahme der AAK
- Erhöhung der Al-Konzentration in Bodenlösung und Gewässer und damit Risiko für **Al-Toxizität**
- Behinderung der Aufnahme von Nährstoffkationen: **Nährstoffmangel**
- Verminderung biologischer Umsätze (Mineralisation): **Nährstoffmangel**
- Erhöhung der **Schwermetallmobilität**

Gegenmaßnahmen

- negative Folgen der Bodenversauerung durch Kalkung zu beheben: gängige Praxis in der Landwirtschaft, z.T. auch im Wald angewendet