

VERÄNDERUNGEN VON BODENMINERALEN DURCH SAURE IMMISSIONEN AUS DER LUFT

Soil Mineral Transformations by Acid Immissions from the Atmosphere

N. RAMPAZZO & W.E.H. BLUM

Institut für Bodenforschung und Baugeologie
Universität für Bodenkultur
Gregor Mendel-Str. 33, 1180 Wien

KURZFASSUNG

Im stadtnahen Wienerwald wurden Bodenproben in 4 Tiefenstufen aus dem durch Luftemissionen stark versauerten Stammablaufbereich (pH KCL 2,8-3,0) und aus dem Zwischenstammbereich (pH KCL ca. 5,0) von Buchen gewonnen und im Labor untersucht. Der Stammablaufbereich weist im Vergleich zum Zwischenstammbereich einen höheren Gehalt an S und austauschbarem K und eine extreme Armut an austauschbarem Ca und Mg auf. Ebenso wurden erhöhte Mengen an Eisenoxiden und deutlich geringere Gehalte an Mn- und Si-Oxiden bzw. -verbindungen neben einer deutlichen Zunahme an Feinkornfraktionen und anstelle von "sekundärem" Chlorit, stark aufweitbare Wechsellagerungsminerale festgestellt, was auf irreversible Zustandsänderungen in der Tonfraktion und eine beginnende Desilifizierung im Stammablaufbereich hinweist.

ABSTRACT

In the Viennese forest (Wienerwald) soil samples were taken at 4 depths in the stem flow area of beech trees (*Fagus silvatica*), strongly influenced by acid immissions (pH KCl 2,8-3,0) and in the areas between the trees, without significant external influence (pH KCl 5,0-6,0). Laboratory data show in the stem flow area high content of S and very low contents of Ca and Mg whereas the content of K is higher than in the area between the trees. Moreover, in the stem flow area higher contents of iron oxides and lower contents of manganese oxides and silicium compounds were found. The soil particle size is smaller and instead of secondary chlorite swelling mixed-layer minerals occur, thus indicating irreversible changes through alteration of the clay fraction and desilification.

1. EINLEITUNG UND ABGRENZUNG DER FRAGESTELLUNG

Die bodenversauernde Wirkung von Luftimmissionen wurde von zahlreichen Autoren nachgewiesen, vgl. ULRICH et al. (1980), ULRICH (1985).

Auch in Österreich wurden derartige Untersuchungen durchgeführt, vgl. STÖHR (1984), vor allem im stadtnahen Bereich des Wienerwaldes, vgl. GLATZEL et al. (1983), SONDEREGGER (1981).

Ziel der Untersuchungen war eine qualitative und quantitative Bestimmung von Zustandsänderungen der Mineralfraktion des durch immissionsbedingten Säureeintrag versauerten Bodens im Einflußbereich des Stammablaufs der Buche (*Fagus silvatica*), vgl. BLUM & RAMPAZZ (1987), GLATZEL et al. (1983).

2. METHODIK

2.1 Das "Stammablaufmodell"

Für die Bestimmung von Bodenzustandsänderungen in Abhängigkeit von der Intensität der Immissionsbelastung sind in einem Buchenwald günstige Voraussetzungen gegeben, weil die Buche, aufgrund ihrer trichterförmigen Aststellung und glatter Borke, bis zu 15 % des Bestandesniederschlages als Stammabfluß zum Boden leitet.

In nebelreichen Lagen, wie im Falle des Untersuchungsgebietes, kämmen die Baumkronen zusätzlich Nebeltröpfchen aus, die vorwiegend als Stammabfluß zum Boden gelangen. Der Einsickerungsbereich des Stammabflusses um den Stammfuß ist daher, verglichen mit dem "normalen" Zwischenstammbereich, ein Mikrostandort, der durch vermehrte Wasserversickerung und Schadstoffbelastung pedologisch und pflanzensoziologisch stark verändert ist, vgl. GLATZEL & KAZDA (1985) und Abb. 1.

2.2 Geländebeschreibung

Es wurden Böden aus Buchenaltholzbeständen des stadtnahen Wienerwaldes untersucht. Diese Standorte liegen in etwa 500 m Seehöhe auf Rücken- bzw. Oberhanglagen, um eine voraussetzende Homogenität der zu vergleichenden Böden zu gewährleisten. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich auf einen der zahlreichen untersuchten Standorte: die Jägerwiese 1, vgl. Abb. 2.

Es handelt sich bodentypologisch um eine saure, pseudovergleyte Braunerde auf oberflächlich entkalktem Kalksandstein der Kahlenberger Schichten, die zur Kahlenberger Decke der Flyschzone gehören und durch Wechsellagerung von Kalksandsteinen mit meist gut gebankten Mergeln und Tonschiefern gekennzeichnet sind, vgl. DZULYNSKI et al. (1959), GÖTZINGER (1952), GRILL (1962), GRILL & KÜPPER (1954), PLÖCHINGER & PREY (1974).

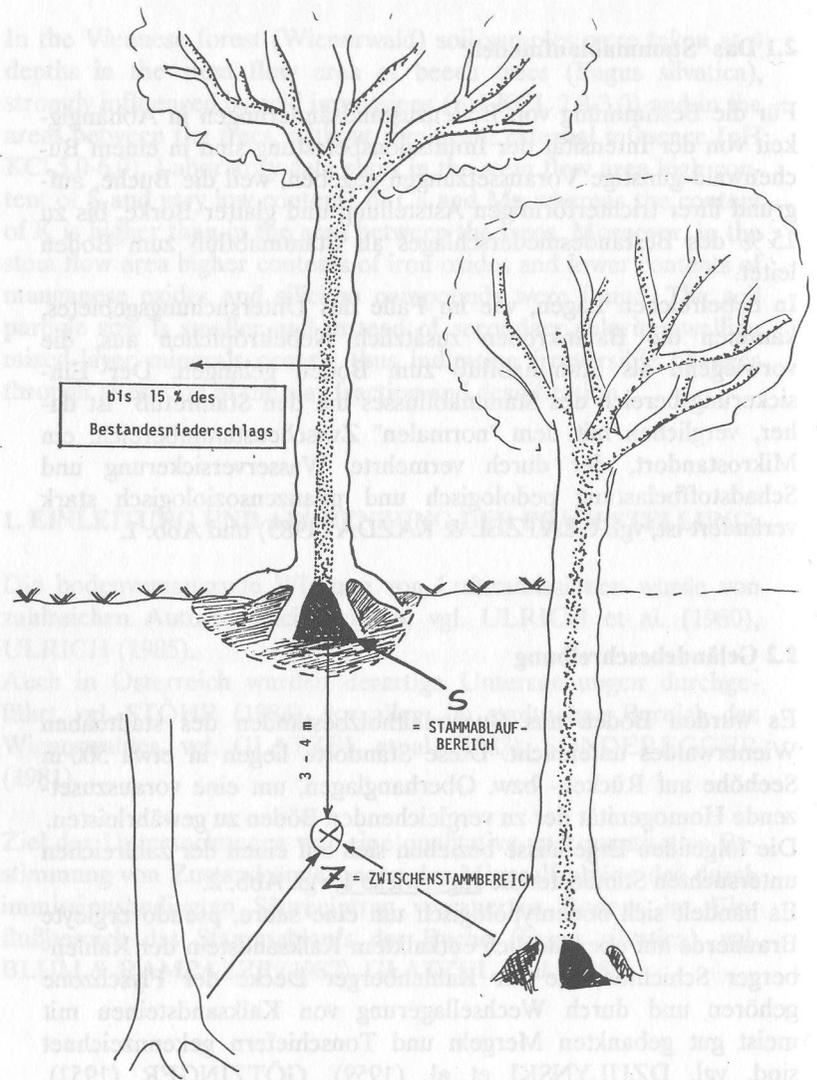


Abb. 1: Vereinfachtes "Stammablaufmodell" in einem Buchenwald.

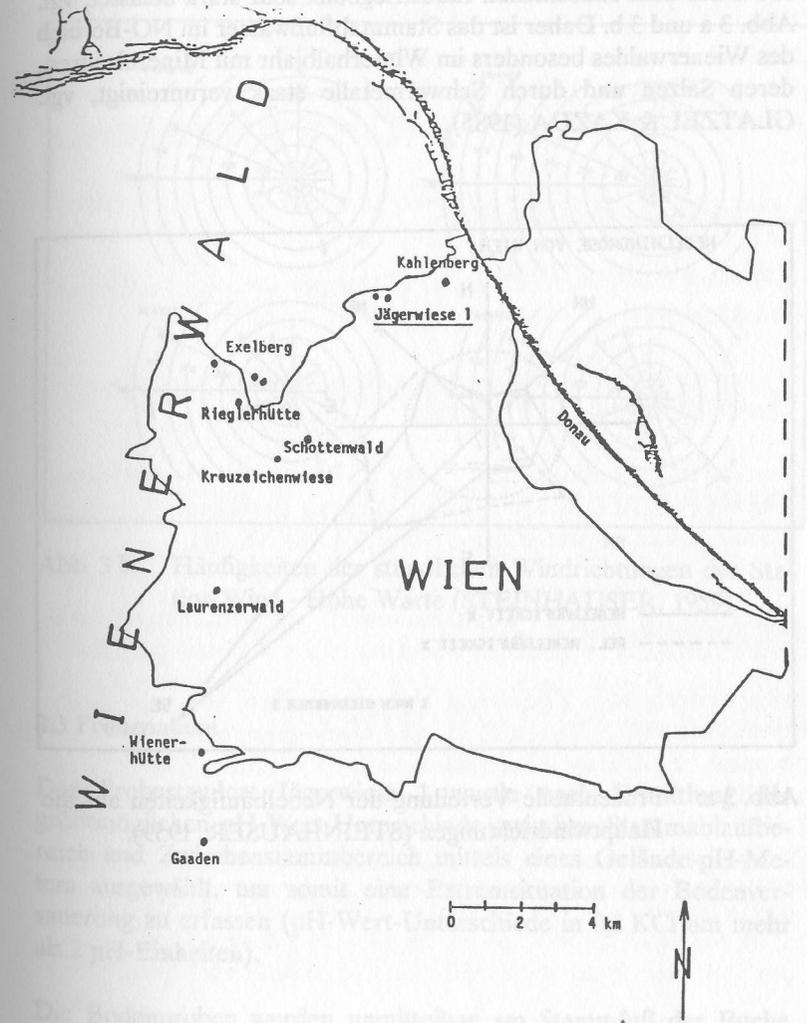


Abb. 2: Lageplan des Untersuchungsstandortes "Jägerwiese 1".

Die Jägerwiese wird durch SE-Winde aus dem Ballungsgebiet Wien sowie aus dem südöstlichen Industriegebiet sehr stark belastet, vgl. Abb. 3 a und 3 b. Daher ist das Stammabflußwasser im NO-Bereich des Wienerwaldes besonders im Winterhalbjahr mit Mineralsäuren, deren Salzen und durch Schwermetalle stark verunreinigt, vgl. GLATZEL & KAZDA (1985).

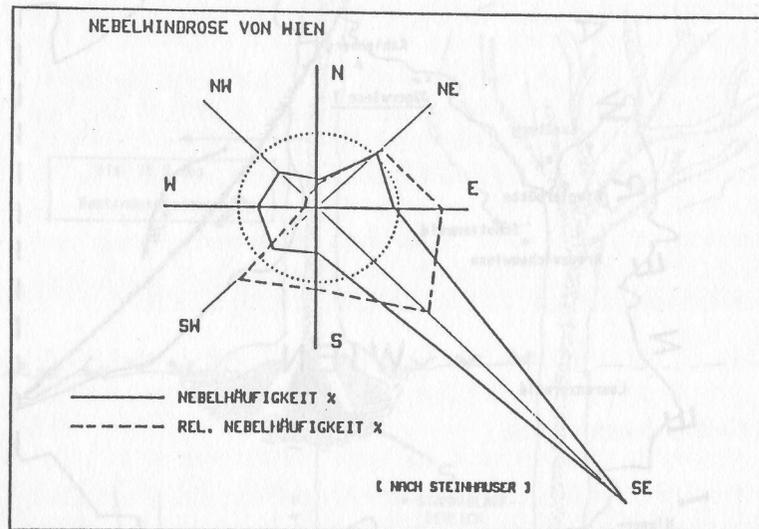


Abb. 3 a: Prozentuelle Verteilung der Nebelhäufigkeiten auf die Hauptwindrichtungen (STEINHAUSER, 1959).

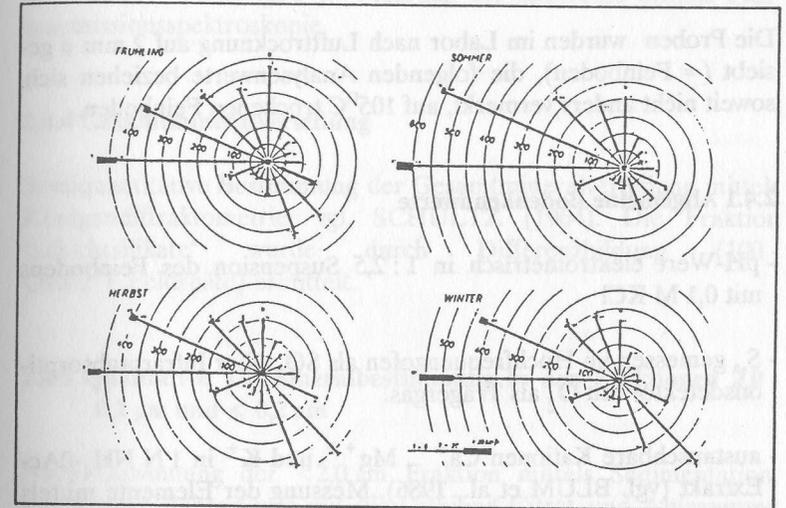


Abb. 3 b: Häufigkeiten der stündlichen Windrichtungen der Station Wien - Hohe Warte (STEINHAUSER, 1959).

2.3 Probenahme

Der Probestandort Jägerwiese 1 wurde nach Ermittlung der größtmöglichen pH-Wert-Unterschiede zwischen Stammablaufbereich und Zwischenstammbereich mittels eines Gelände-pH-Meters ausgewählt, um somit eine Extremsituation der Bodenversauerung zu erfassen (pH-Wert-Unterschiede in 0,1 KCl um mehr als 2 pH-Einheiten).

Die Bodenproben wurden unmittelbar am Stammfuß der Buche sowie im Zwischenstammbereich in jeweils 4 Tiefenstufen entnommen (0-5 cm, 5 - 10 cm, 10-20 cm und 20-30 cm).

2.4 Laboranalysen

Die Proben wurden im Labor nach Lufttrocknung auf 2 mm ϕ gesiebt (= Feinboden), die folgenden Analysenwerte beziehen sich, soweit nicht anders vermerkt, auf 105°C trockenen Feinboden.

2.4.1 Allgemeine Bodenkennwerte

- pH-Wert elektrometrisch in 1:2,5 Suspension des Feinbodens mit 0,1 M KCl
- S_p , gemessen im Hochfrequenzofen als SO_2 über Infrarotabsorptionsdetektor mit O_2 als Trägergas.
- austauschbare Kationen Ca^{++} , Mg^{++} und K^+ in 1 N NH_4 -OAc-Extrakt (vgl. BLUM et al., 1986). Messung der Elemente mittels Plasmaemissionsspektroskopie (SPECTRASPAN III).

2.4.2 Korngrößenverteilung

Nach weitgehender Zersetzung der organischen Substanz durch Behandlung mit 15%igem H_2O_2 und Dispergierung mit Na-Pyrophosphat, wurden die Sandfraktionen 2.000 - 630 μm , 630 - 200 μm und 200 - 63 μm mittels Naßsiebung bestimmt. Die Verteilung der Schluff- und Tonfraktion wurde mittels Partikelgrößenanalysator (Sedigraph) ermittelt, vgl. SCHLICHTING & BLUME (1966), FIEDLER (1964) und SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1982).

2.4.3 Pedogene Oxide und Hydroxide

Bestimmung der pedogenen Oxide und Hydroxide des Fe, Al und Mn mittels Na-Dithionit-Citrat-, NH_4 -Oxalat- und Na-Pyrophosphat-Extraktion, vgl. BASCOMB (1968), MACKENZIE (1954), SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1982), SCHLICHTING & BLUME (1966), SCHWERTMANN (1959), SCHWERTMANN (1964).

TING & BLUME (1966), SCHWERTMANN (1959), SCHWERTMANN (1964). - Messung der Elemente mittels Plasmaemissionsspektroskopie.

2.4.4 Gesamtmineralverteilung

Semiquantitative Bestimmung der Gesamtmineralverteilung mittels Röntgendiffraktometrie, vgl. SCHULTZ (1964). Die Fraktion "Schichtsilikate" wurde durch Differenzbildung (100 - Quarz + Feldspäte) ermittelt.

2.4.5 Qualitative Tonmineralbestimmung in den Fraktionen 2,0 - 0,2 μm und < 0,2 μm

Nach Gewinnung der <2,0 μm Fraktion mittels Sedimentation, schonender Behandlung mit Na-Dithionit-Citrat und Abtrennung der Fraktionen 2,0-0,2 μm und <0,2 μm an der Zentrifuge, (vgl. TANNER & JACKSON, 1947), erfolgte die röntgendiffraktometrische Bestimmung der Tonminerale an K- bzw. Mg-gesättigten Texturpräparaten, vor und nach der Tränkung in Dimethylsulfoxid (DMSO) bzw. Glycerin, bei $CuK\alpha$ -Strahlung, 20 mA und 40 kV, vgl. GARCIA & CAMANZANO (1968), BRINDLEY & BROWN (1980), SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1982).

3. ERGEBNISSE UND INTERPRETATION

Es werden im folgenden die Ergebnisse aus dem unmittelbaren Stammablaufbereich (=S) mit denen des Zwischenstammbereichs (=Z) sowohl graphisch als auch numerisch verglichen, vgl. auch Abb. 1.

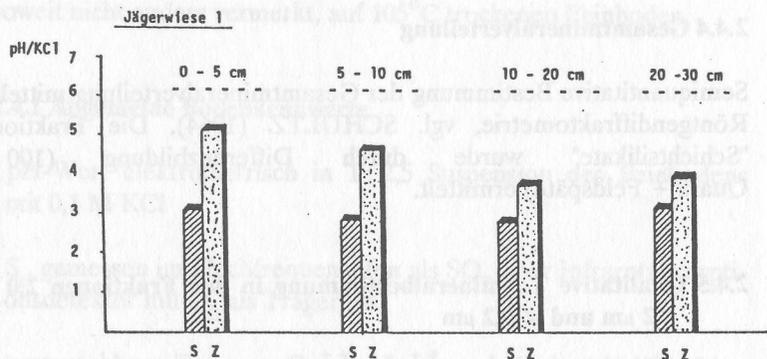


Abb. 4: Verteilung der pH-Werte (KCl) im Feinboden.

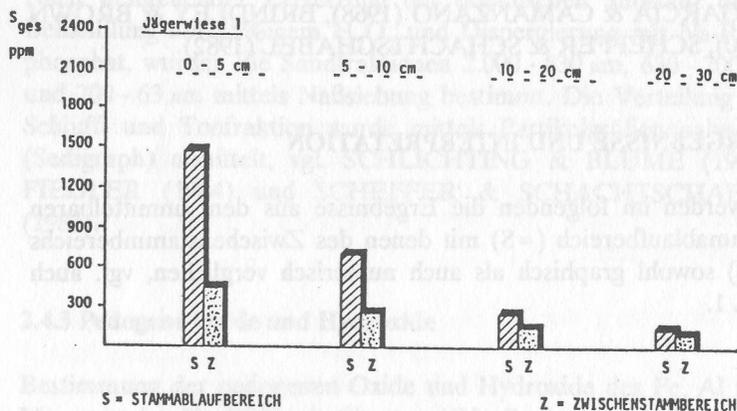


Abb. 5: Gesamtschwefelgehalte in ppm (mg/kg Fb).

3.1 Allgemeine Bodenkennwerte

Die pH-Werte in 0,1 M KCl liegen im Stammablaufbereich um 3,0, im Zwischenstammbereich um 5,0, vgl. Abb. 4 und Tab. 1. Es besteht somit eine Differenz von ca. 2 pH-Stufen.

Im Oberboden des Stammablaufbereichs wurden weit höhere Gesamtschwefelgehalte gemessen, vgl. Abb. 5, was eindeutig auf Immissionswirkung zurückzuführen sein dürfte. Infolge saurer Verwitterung und anschließender Auswaschung kommt es im Stammablaufbereich zu einem starken Verlust an Erdalkalitionen, während das austauschbare Kalium dort eindeutig in höheren Mengen vorliegt, vgl. Abb. 6. Dies kann einerseits durch erhöhten K-Eintrag mit dem Stammabfluß erklärt werden. Andererseits weist dies auch auf erhöhte K-Bindungspositionen im Feinboden hin, die durch intensive Silicatverwitterung mit einhergehender Korngrößenverkleinerung erklärt werden könnten, vgl. hierzu auch tonmineralogische Befunde.

Tab. 1: Allgemeine chemische Bodenkennwerte

Bodenkennwerte	Tiefenstufe							
	0 - 5 cm		5 - 10 cm		10 - 20 cm		20 - 30 cm	
	S	Z	S	Z	S	Z	S	Z
pH (KCl)	3,1	5,1	2,8	4,6	2,7	3,7	3,1	3,9
S _t in mg/kg Fb (ppm)	1460	440	690	250	260	150	140	100
Ca ²⁺ in ppm (mg/kg Fb)	467	3390	245	2670	214	1180	148	2040
Mg ²⁺ in ppm (mg/kg Fb)	101	297	55	247	42	187	31	178
K ⁺ in ppm (mg/kg Fb)	330	324	225	190	135	106	110	90

S = STAMMABLAUFBEREICH

Z = ZWISCHENSTAMMBEREICH

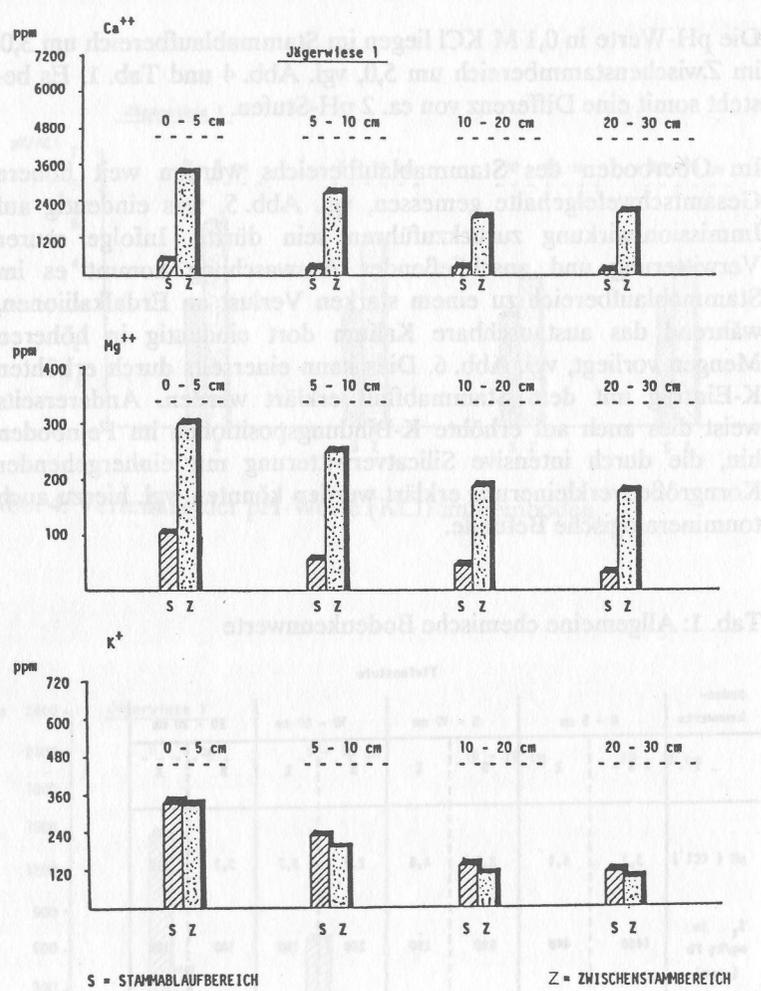


Abb. 6: NH₄-0Ac-austauschbare Ca⁺⁺-, Mg⁺⁺- und K⁺-Gehalte in ppm (mg/kg Fb_{1t}).

3.2 Korngrößen- und Gesamtmineralverteilung

Die quantitativen Veränderungen in der Korngrößenverteilung und Gesamtmineralzusammensetzung zwischen Stammablauf- und Zwischenstammbereich werden aus Abb. 7 ersichtlich. Daraus geht hervor, daß es im Stammablaufbereich zu einer Zunahme von Feinmaterial (Schluff- und Tonfraktion = <63 µm) kommt.

Ferner nehmen der Feldspat- und Quarzgehalt im Oberboden des Stammablaufbereichs deutlich ab. Das könnte einerseits durch einen Verdünnungseffekt infolge vermehrter Feinmaterialanreicherung entstanden sein, wird aber vielmehr aus den ersten Zwischenergebnissen der chemischen Vollanalyse des Feinbodens als beginnender Desilifizierungsprozeß gedeutet.

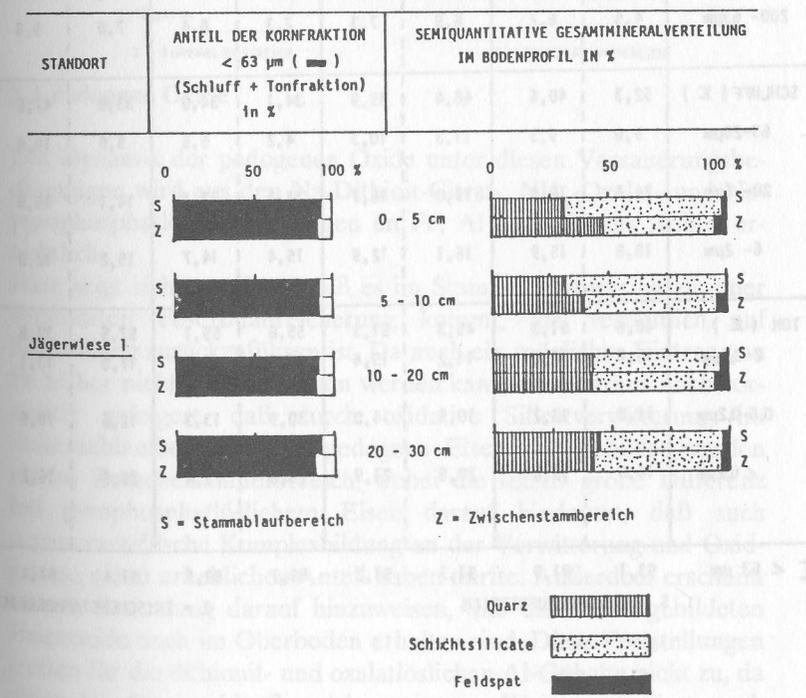


Abb. 7: Korngrößenverteilung und Gesamtmineralzusammensetzung im Feinboden.

Die Mn-Oxide verhalten sich dagegen umgekehrt und sind in nur sehr geringen Mengen vorhanden. Daraus kann geschlossen werden, daß Mn-Oxide bei den bestehenden Verwitterungsbedingungen nicht stabil bleiben oder erst gar nicht gebildet werden, sondern gelöst und wie aus der relativen Zunahme mit zunehmender Tiefe ersichtlich ist, vermutlich in tiefere Bodenhorizonte verlagert werden.

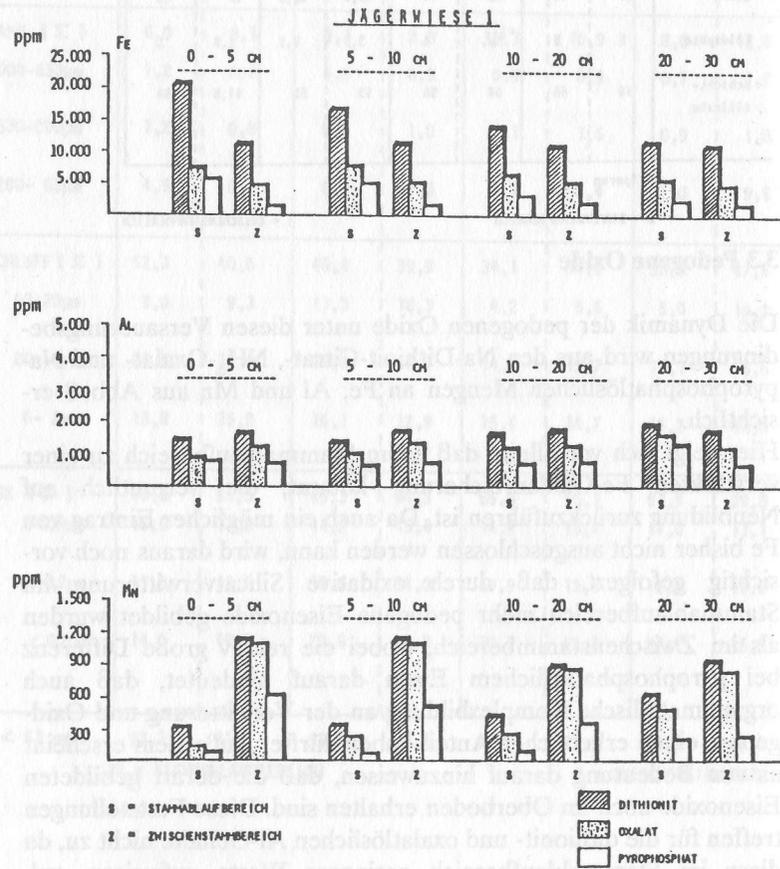


Abb. 8: Dithionit-, Oxalat- und Pyrophosphatlösliches Fe, Al und Mn in ppm (mg/kg Fb).

Tab. 4: Na-dithionit-citrat (d)-, NH_4 -oxalat (o)-, Na-pyrophosphat (p)- lösliches Fe, Al und Mn in ppm (mg/kg Fb).

Probe	Tiefenstufe	in ppm								
		Fe_d	Fe_o	Fe_p	Al_d	Al_o	Al_p	Mn_d		
STAMMABLÄUFBEREICH S	0 - 5 cm	20.500	7.236	5.450	1.370	844	705	299	124	64
	5 - 10 cm	16.800	7.560	4.865	1.370	980	620	334	198	58
	10 - 20 cm	14.000	6.300	3.065	1.550	1.162	695	423	240	78
	20 - 30 cm	11.700	5.399	2.255	1.910	1.566	1.245	625	463	192
ZWISCHENSTAMMBEREICH Z	0 - 5 cm	10.900	4.580	1.290	1.610	1.210	680	1.130	1.090	600
	5 - 10 cm	11.200	4.910	1.465	1.650	1.280	685	1.130	1.085	505
	10 - 20 cm	10.900	4.960	1.670	1.640	1.220	750	875	850	339
	20 - 30 cm	11.200	4.890	1.435	1.680	1.160	660	934	830	218

3.4 Tonmineralanalysen

Die Röntgendiffraktogramme der tonmineralogischen Untersuchungen sind in den Abb. 9 a, b, c, d dargestellt.

Das wesentliche dieser rein qualitativen Tonmineralanalyse besteht darin, daß im Stammablaufbereich der "sekundäre Chlorit" nicht mehr vorhanden ist (vgl. 14Å-Peak), was auf Auflösungserscheinungen unter diesen Verwitterungsbedingungen hinweist; außerdem treten im Stammablaufbereich stark aufweitbare glimmerbürtige Wechsellagerungsminerale (bis 29Å) auf, die auch bei Kaliumzufuhr nicht kontrahieren. Bezüglich der Genese dieser Mixed-Layer-Fraktion wird angenommen, daß sie teilweise durch Umwandlung "sekundärer Chlorite" und anderer Dreischicht-Tonminerale, durch Verlust an Gitterladung, bei gleichzeitiger Korngrößenverkleinerung, entstanden sind.

In der Feintonfraktion wurden dagegen bisher keine eindeutig erkennbaren Unterschiede zwischen S und Z festgestellt. Die wesentlichsten Tonmineralveränderungen spielen sich somit, beim jetzigen Stand der Untersuchungen, in der Grob- und Mitteltonfraktion ab.

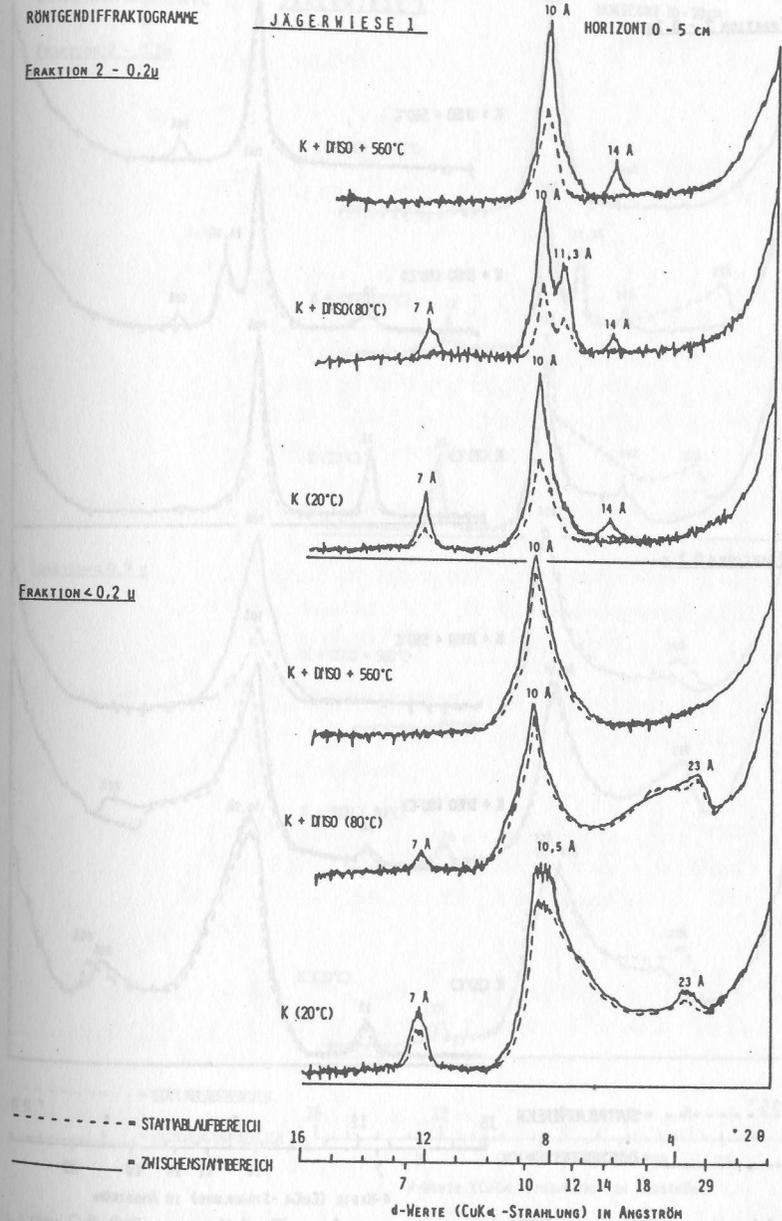
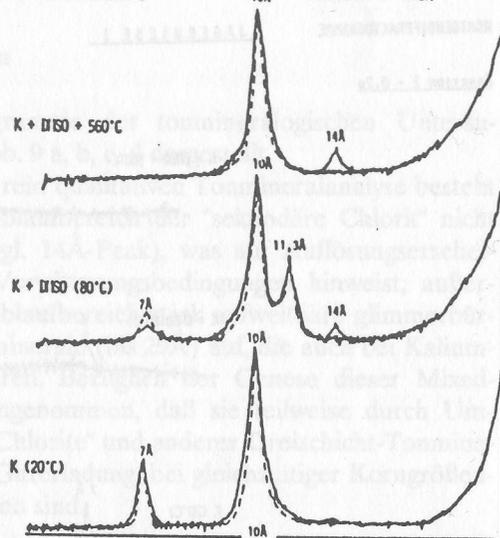


Abb. 9a: Röntgendiffraktogramme der Fraktionen 2,0-0,2 μ m und < 0,2 μ m; Jägerwiese, Horizont 0 - 5 cm

FRAKTION 2 - 0,2 μ



FRAKTION < 0,2 μ

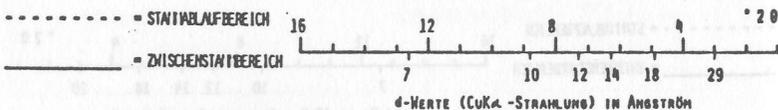
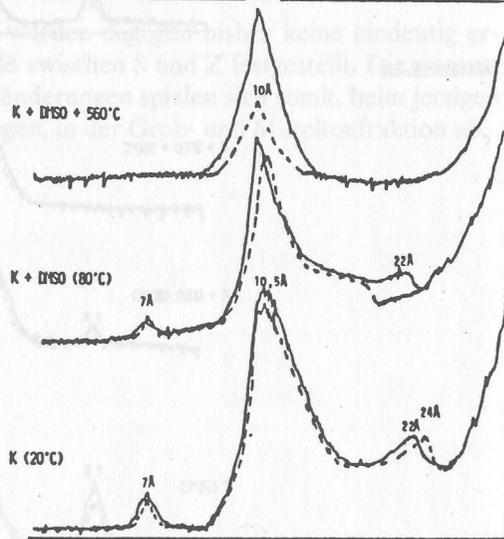
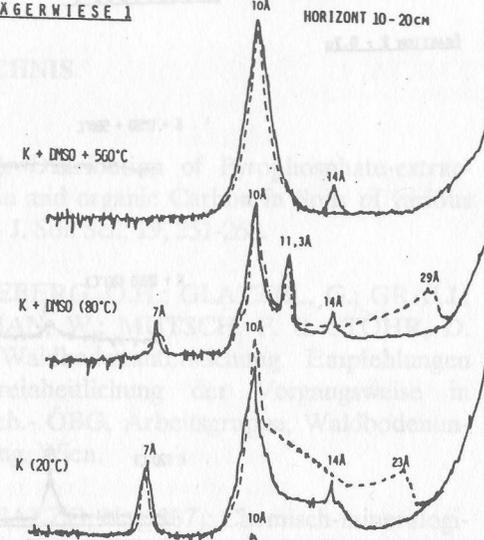


Abb. 9b: Röntgendiffraktogramme der Fraktionen 2,0-0,2 μ m und < 0,2 μ m; Jägerwiese, Horizont 5 - 10 cm

FRAKTION 2 - 0,2 μ



FRAKTION < 0,2 μ

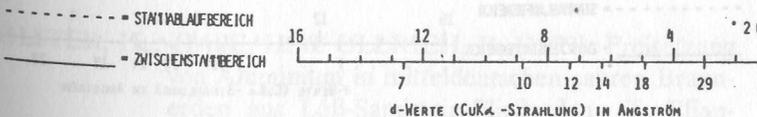
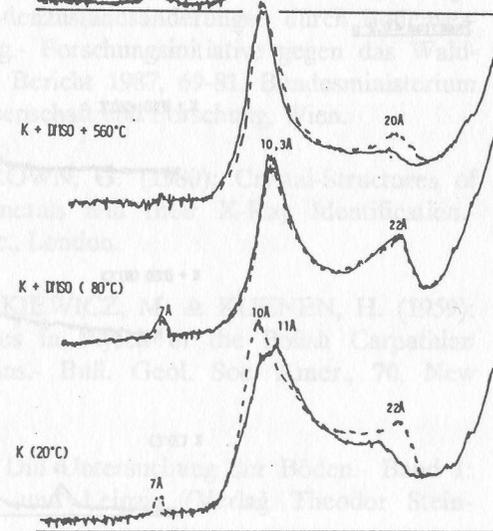


Abb. 9c: Röntgendiffraktogramme der Fraktionen 2,0-0,2 μ m und < 0,2 μ m; Jägerwiese, Horizont 10 - 20 cm

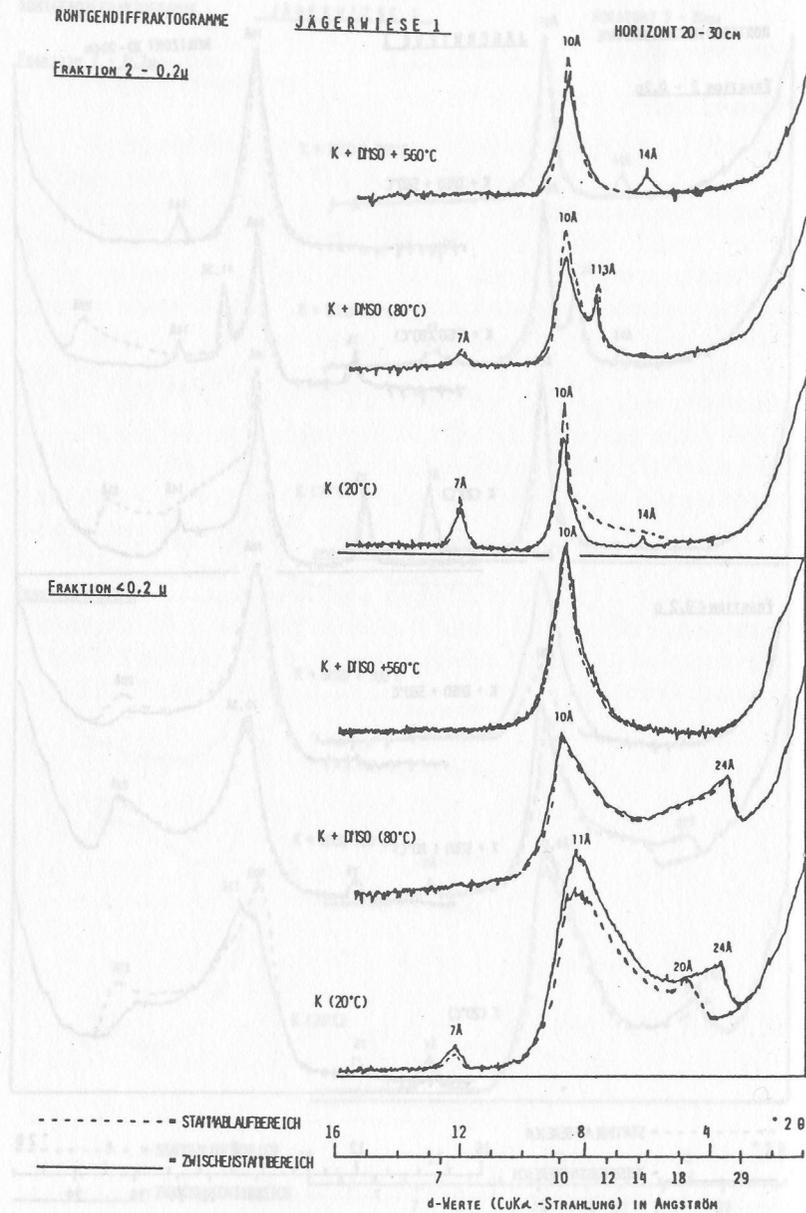


Abb. 9d: Röntgendiffraktogramme der Fraktionen 2,0 - 0,2 μ m und <0,2 μ m; Jägerwiese, Horizont 20 - 30 cm

4. LITERATURVERZEICHNIS

- BASCOMB, C.L. (1968): Distribution of Pyrophosphate-extractable Iron and organic Carbon in Soils of various Groups.- *J. Soil Sci.*, **19**, 251-268.
- BLUM, W.E.H.; DANNEBERG, O.H.; GLATZEL, G.; GRALL, H.; KILIAN, W.; MUTSCH, F. & STÖHR, D. (1986): Waldbodenuntersuchung. Empfehlungen zur Vereinheitlichung der Vorgangsweise in Österreich.- ÖBG, Arbeitsgruppe, Waldbodenuntersuchung, Wien.
- BLUM, W.E.H. & RAMPAZZO, N. (1987): Chemisch-mineralogische Bodenzustandsänderungen durch Bodenversauerung.- Forschungsinitiative gegen das Waldsterben, Bericht 1987, 69-81, Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung, Wien.
- BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. (1980): Crystal-Structures of Clay-Minerals and their X-Ray Identification.- *Min. Soc.*, London.
- DZULYNSKI, S.; KSIKIEWICZ, M. & KUENEN, H. (1959): Turbidites in Flysch of the Polish Carpathian Mountains.- *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **70**, New York.
- FIEDLER, H.J. (1964): Die Untersuchung der Böden.- Band 1: Dresden und Leipzig (Verlag Theodor Steinkopff).
- FÖLSTER, H.,; HASE, H. & ULLRICH, R. (1979): Freisetzung von Aluminium in mitteldeutschen sauren Braunerden aus Löß-Sandstein-Fließerden.- *Z. Pflanzenern. Bodenk.*, **142**, 185-194.

- GARCIA, G. & CAMAZANO, M.S. (1968): Differentiation of Kaolinite from Chlorite by Treatment with Dimethyl-Sulphoxide.- *Clay Min.*, **7**, 447-450.
- GLATZEL, G.; SONDEREGGER, E.; KAZDA, M. & PUXBAUM, H. (1983): Bodenveränderungen durch schadstoffangereicherte Stammablaufniederschläge in Buchenbeständen des Wienerwaldes.- *AFZ*, **26/27**, 693-694.
- GLATZEL, G. & KAZDA, M. (1985): Wachstum und Mineralstoffernährung von Buche (*Fagus sylvatica*) und Spitzahorn (*Acer platanoides*) auf versauertem und schwermetallbelastetem Bodenmaterial aus dem Einsickerungsbereich von Stammabflußwasser in Buchenwäldern.- *Z. Pflanzenern. Bodenk.*, **148**, 429-438.
- GÖTZINGER, G. (1952): Geologische Karte der Umgebung Wien 1 : 75000.- *Geol. BA, Wien*.
- GRILL, R. & KÜPPER, H. (1954): Erläuterung zur geologischen Karte der Umgebung von Wien.- *Geol. BA, Wien*.
- GRILL, R. (1962): Beobachtungen an Großaufschlüssen im Flysch des Wienerwaldes.- *Verh. Geol. BA Wien*, **249-258**.
- GRINSVEN, van J.T.M.; KLOEG, G.D.R. & RIEMSDIJK, van W.H. (1986): Kinetics and Mechanisms of Mineral Dissolution in a Soil at pH-Values below 4.- *Water, Air and Soil Pollution*, **31**, 981-990.
- MACKENZIE, R.C. (1954): Free Iron-Oxide Removal from Soils.- *J. Soil Sci.*, **5**, 167-172.

- PLÖCHINGER, B. & PREY, S. (1974): Der Wienerwald.- Sammlung geol. Führer, **59**, Berlin, Stuttgart (Verlag Gebrüder Bornträger).
- RUNGE, M. & WIENERS, G. (1984): Aluminiumformen in Pseudogleyen unter Laub- und Nadelwald.- *Z. Pflanzenern. Bodenk.*, **147**, 159-170.
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1982): Lehrbuch der Bodenkunde.- Stuttgart (Enke Verlag).
- SCHLICHTING, E. & BLUME, H.P. (1966): Bodenkundliches Praktikum.- Hamburg, Berlin (Verlag P. Parey).
- SCHULTZ, L.G. (1964): Quantitative Interpretation of mineralogical Composition from X-ray and chemical Data for the Pierre Shale.- *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, **391C**.
- SCHWERTMANN, U. (1959): Die fraktionierte Extraktion der freien Eisenoxide in Böden, ihre mineralogischen Formen und ihre Entstehungsweisen.- *Z. Pflanzenern. Bodenk.*, **84**, 194-204.
- SCHWERTMANN, U. (1964): Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung.- *Z. Pflanzenern. Bodenk.*, **105**, 194-201.
- SONDEREGGER, E. (1981): Bodenschädigung durch sauren Stammablauf in Buchenbeständen der Flyschzone.- *Dipl.-Arb. am Inst. f. Forstökologie, Univ. f. Bodenkultur, Wien*: D2377.
- STÖHR, D. (1984): Waldbodenversauerung in Österreich. Veränderung der pH-Werte von Waldböden während der letzten Dezennien.- *Dipl.-Arb. am Inst. f. Forstökologie, Univ. f. Bodenkultur, Wien*.

TANNER, C.B. & JACKSON, M.L. (1947): Nomographs of Sedimentation Times for Soil Particles under Gravity or Centrifugal Acceleration.- Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 12, 60-65.

ULRICH, B. (1985): Natürliche und anthropogene Komponenten der Bodenversauerung.- Mitt. DBG, 43, 159-187.

ULRICH, B.; MAYER, R. & KHANNA, P.K. (1980): Chemical Changes Due to Acid Precipitation in a Löß-Derived Soil in Central Europe.- Soil Sci., 130, 193-199.

MINERALVERÄNDERUNGEN BEI DER MIGRATION VON SCHWERMETALLLÖSUNGEN DURCH TONGESTEINE

Mineral Transformations during the Migration of Heavy Metal Solutions through Clay Rocks

J.-F. WAGNER

Lehrstuhl für Angewandte Geologie

Universität Karlsruhe

Kaiserstr. 12, 7500 Karlsruhe

KURZFASSUNG

Beim Kontakt verschiedener Tongesteine mit Schwermetallchloridlösungen entstehen verschiedene Mineralneubildungen. Es sind dies vor allem Schwermetalloxichloride und -karbonate. Bei den Tonmineralen kommt es durch die Adsorption von Schwermetallen zu einem stärkeren Zusammenhalt der Silikatschichten und einer Verringerung des Quellvermögens.

Bei der Schwermetallverlagerung in einem Tonmergel findet in den obersten mm eine Immobilisierung der meisten Schwermetalle durch die Bildung von Schwermetallkarbonaten statt. Die Schwermetallkarbonatbildung geht einher mit dem Verschwinden von Kalzit und dem Auftreten von Rissen.

ABSTRACT

Several new minerals are formed after contact of different clay rocks with heavy metal chloride solutions. These are mainly heavy metal oxichlorides and carbonates. The clay minerals show a better