

6 Herleitung flächiger Verwitterungsraten

Bernd Ahrends¹, Uwe Klinck¹, Caroline Klinck¹, Wendelin Weis²

¹*Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt, Abt. Umweltkontrolle*

²*Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft, Abt. Boden und Klima*

6.1 Einleitung und Problemstellung

In Waldökosystemen sind aufgrund des intensiven Säureeintrags mit nasser und trockener Deposition in Kombination mit der ökosysteminternen Säureproduktion (Likens et al. 1977, van Breemen et al. 1983) erhöhte Verwitterungsraten zu erwarten. Die Quantifizierung der Verwitterungsrate basischer Kationen (Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium) ist für die Ermittlung der langfristigen Nährstoffbereitstellung, der Pufferkapazität der Böden und der Qualität des oberflächennahen Sickerwassers von entscheidender Bedeutung (Ouimet & Duchesne 2005). Aktuell ist das Interesse an Verwitterungsraten wieder verstärkt in den Vordergrund gerückt, da für die Bewertung von intensivierten Biomassennutzungen ihre Kenntnis maßgeblich ist (Lucas et al. 2014, Vadeboncoeur et al. 2014). Die Ermittlung von Verwitterungsraten ist jedoch seit jeher schwierig, da die langsam ablaufenden Prozesse im Labor nur schwer nachzubilden sind und Langzeitbodenuntersuchungen fehlen (Ouimet & Duchesne 2005). Entsprechend variieren Angaben zur Verwitterung in einem weiten Rahmen (Klaminder et al. 2011, Futter et al. 2012, Hodson et al. 1997, Langan et al. 2001, Vadeboncoeur et al. 2014). Ursachen sind sowohl die große Bandbreite an hydrologischen und geologischen Eigenschaften der Untersuchungsgebiete in den jeweiligen Studien als auch die unterschiedlichen methodischen Ansätze (Fölster 1985). Zusammenstellungen und Kurzbeschreibungen von Methoden zur Bestimmung von Verwitterungsraten finden sich u.a. bei Duan et al. (2002), Langan et al. (1995), Sverdrup (1990, 1996), Velbel (1986) und CLRTAP (2016). Dabei lässt sich grob zwischen 6 prinzipiellen Methoden unterscheiden:

- (1) Input-Output-Bilanzen (IOB): Bei dieser häufig in Wassereinzugsgebieten angewandten Methode ergibt sich die Verwitterung aus den „bekannteren“ anderen Bilanzgrößen (Deposition, Austrag, Nährelemententzüge), siehe z.B. Langan et al. (1996).
- (2) Pedologische Bilanzmethoden (PMB): Hierbei wird die Verarmung von labilen und nicht labilen Elementen anhand ihrer Verhältnisse zwischen den obersten verwitterten Bodenhorizonten und dem unverwitterten C-Horizont berücksichtigt (z.B. Bain et al. 1993). Als resistente Elemente werden häufig Zirkon (Zr) oder Titan (Ti) verwendet.
- (3) Statistische und empirische Ansätze: Zu nennen wären in dieser Gruppe die häufig verwendeten Verfahren von Olsson et al. (1993), Johansson & Tarvainen (1997) und der Bodentyp-Textur-Ansatz nach dem Critical Loads Manual (Posch et al. 2015) oder aus Modellierungen abgeleitete Schätzwerte (z.B. Malessa & Ahrends 2001).

- (4) Strontium-Isotope: Hierbei wird die isotopische Zusammensetzung in den unterschiedlichen Kompartimenten des Stoffkreislaufes als Tracer benutzt, z.B. Aberg et al. (1989).
- (5) Modelle: Zwei häufig in diesem Zusammenhang verwendete Modelle sind MAGIC (Cosby et al. 1985) und PROFILE (Sverdrup & Warfvinge 1993a).
- (6) Laborstudien (z.B. van der Salm et al. 1998).

Von diesen Ansätzen ist besonders das Simulationsmodell PROFILE von Sverdrup & Warfvinge (1993a) für eine Abschätzung der Verwitterungsraten für die Punkte der BZE II herauszustellen. Neuere Arbeiten stellen die Potenziale von PROFILE für eine flächenhafte Anwendungen heraus (Ahner et al. 2013, Ahrends et al. 2008, Akselsson et al. 2005, Houle et al. 2012). PROFILE hat seine Praxistauglichkeit in zahlreichen Einzugsgebieten und für verschiedene Standorte in Europa und Nordamerika bewiesen (Barkman & Alveteg 2001, Melkerud et al. 2003, Ouimet & Duchesne 2005, Whitfield et al. 2006, Eggenberger & Kurz 2000, Houle et al. 2012, Koptsik et al. 1999, Phelan et al. 2014). Auch vom Arbeitskreis Standortkartierung (2016) wird es als die am häufigsten verwendete Methode zur Abschätzung von Verwitterungsraten genannt. Des Weiteren gelten die Methoden, die auf der Mineralogie basieren, bei der Abschätzung von Verwitterungsraten als am robustesten (Mongeon et al. 2010). Dennoch wird aufgrund der hohen Unsicherheiten empfohlen, mehrere Ansätze parallel zueinander zu betrachten (Kolka et al. 1996, Klaminder et al. 2011). Entsprechend wurden neben dem Modell PROFILE auch weitere Verfahren (Schätzung der Verwitterungsraten proportional zur Basensättigung, von Wilpert et al. 2011; substratspezifische Verwitterungsraten nach dem Critical-Loads-Ansatz, Posch et al. 2015, Nagel & Gregor 1999, Spranger et al. 2004) auf ihre Vergleichbarkeit mit den Simulationsergebnissen von PROFILE an den BZE-Punkten untersucht werden. Des Weiteren wurden die ermittelten Werte für Gesteinsgruppen und – sofern möglich – elementspezifisch über eine Vielzahl von Angaben aus der Literatur überprüft. Aus der Aufgabenstellung und dem umrissenen Stand der Forschung lassen sich drei Arbeitsschwerpunkte zusammenfassen:

- (1) Ermittlung von Verwitterungsraten für BZE-Punkte mit dem Modell PROFILE,
- (2) Ermittlung und Vergleich von Verwitterungsraten für BZE-Punkte mit anderen Methoden sowie
- (3) Gesteinspezifische Evaluierung der ermittelten Größenordnungen anhand einer umfangreichen Literaturstudie.

6.2 Material und Methoden

6.2.1 Verwitterungsansätze

Da umfangreiche messtechnische Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes nicht durchgeführt werden konnten, verblieben für die Bestimmung der Verwitterungsraten an den BZE-Punkten prozessorientierte Modelle und statistische Ansätze. Als Verwitterungsmodell erschien PROFILE (Sverdrup & Warfvinge 1993a) dabei am geeignetsten, da es auf eine Nutzung von Bodenprofileigenschaften ausgelegt ist und Verwitterungsraten für die einzelnen Elemente Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium und Aluminium (außerdem

noch Silikat und Phosphat) ausgibt. Die statistischen Ansätze zur Abschätzung von Verwitterungsraten decken häufig nur eine beschränkte Anzahl von Bodentypen oder Substraten ab, insbesondere wenn sie stark regional geprägt sind (z.B. Olsson et al. 1993, Povak et al. 2014, Johansson & Tarvainen 1997). Eine Übertragbarkeit auf ein großes und heterogenes Gebiet wie Deutschland ist damit problematisch (Posch et al. 2015). Entsprechend bietet sich zunächst der in Deutschland häufig verwendete Bodentyp-Textur-Ansatz im Rahmen der Critical-Loads-Berechnungen an (Posch et al. 2015). Dieser liefert jedoch keine elementspezifischen Verwitterungsraten, sondern nur die basischen Kationen (BC) als Summenparameter. In Deutschland gibt es zwei Ansätze (von Wilpert et al. 2011, Riek et al. 2015), die versuchen, anhand von gemessenen chemischen Kenngrößen eine stark vereinfachte Aufteilung der BC durchzuführen. Entsprechend werden auch diese Verfahren beim Vergleich berücksichtigt und nachfolgend detaillierter vorgestellt.

6.2.1.1 Berechnung der Verwitterung mit dem bodenchemischen Modell PROFILE

Bei PROFILE handelt es sich um ein mechanistisches Modell, das die Verwitterungsraten von Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ und Na^+ für jeden Horizont eines Bodenprofils ermittelt. Das ursprünglich in Schweden entwickelte Modell hat sich in zahlreichen Studien als durchaus übertragbar gezeigt (z.B. Phelan et al. 2014). Die Berechnung basiert auf mineral-spezifischen chemischen Lösungsraten und spezifischen Standorts- und Bodenbedingungen (z.B. Deposition, Verwitterungsoberfläche, Wassergehalt usw.). Entsprechend ist das Modell sehr parameterintensiv und die notwendigen Eingangsdaten liegen nur zum Teil für die BZE-Standorte als Messwerte vor. Folglich besteht ein großer Anteil der Modellparametrisierung aus der Ableitung der Eingangsdaten mit Hilfe von weiteren Modellen und Methoden (z.B. LWF-Brook90, A2M, vgl. Kapitel 4 und 5) oder der Schätzung anhand von Literaturwerten. Hierbei ist es von entscheidender Bedeutung, eine Vorstellung über den Einfluss der jeweiligen Modellparameter auf das Ergebnis zu haben. Im Zuge der langjährigen Modellanwendung von PROFILE sind zahlreiche Sensitivitätsanalysen und Unsicherheitsbetrachtungen durchgeführt worden (Hodson et al. 1996, Dultz 2001, Jönsson et al. 1995a), auf deren Ergebnisse an dieser Stelle zurückgegriffen werden kann. Aus diesen Untersuchungen lässt sich erkennen, dass die sehr kostenintensiven Mineralanalysen im Vergleich zu den bodenphysikalischen Parametern (Verwitterungsoberfläche, Wassergehalte) nur einen verhältnismäßig geringen Einfluss auf das Ergebnis der Modellierung aufweisen.

Modellparametrisierung von PROFILE

Ausgangspunkt bei Projektbeginn war die deutsche Version 4.2 von PROFILE (Becker 1999). Verwendet wurde im Projekt jedoch die schwedische Original-Version 5.1 (Alveteg 2006a), da sie zahlreiche Vorteile hinsichtlich der Vorgängerversionen aufweist. Diese sind unter anderem:

- Basische Kationen werden getrennt voneinander betrachtet (z.B. als Ca^{2+} , Mg^{2+} und K^+) und nicht als Summe BC
- Neues numerisches Lösungsverfahren sowie

- Korrigierte Fehler (hierbei ist besonders wichtig, dass in der alten Version die mineral-spezifische Verwitterungsreduzierung auf den Konzentrationen des vorangegangenen Minerals beruhte (Alveteg 2006b).

Mit diesem Modell wurden die Verwitterungsraten an den BZE-Punkten schichtweise berechnet und auf Profilebene aggregiert. Die hierfür notwendigen Modellparametrisierungen und Modifikationen werden im Folgenden beschrieben und dokumentiert. Eine Übersicht liefert die Tab. 6.1. Besonders hervorzuhebende Modifikationen sind im Anschluss detailliert erläutert. Die Simulationen wurden hinsichtlich Klima und Deposition für den Zeitraum von 2000 bis 2010 jährlich durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt. Jahre, in denen keine numerische Lösung erzielt werden konnte, wurden verworfen.

Trockenrohdichte des Gesamtbodens [kg m^{-3}]

Die Trockenrohdichte des Feinbodens (TRD_{FB}) wurde dem BZE II-Datensatz entnommen und in die des Gesamtbodens (TRD_{GB}) umgerechnet:

$$TRD_{GB} = TRD_{FB} \cdot \left(1 - \frac{SK}{100}\right) + \frac{SK}{100} \cdot 2650 \text{ [kg m}^{-3}\text{]} \quad (6.1)$$

wobei SK der Skelettgehalt in Vol-% ist. 2650 kg m^{-3} beschreibt die mittlere Skelettdichte (Cools & De Vos 2013).

Verwitterungsoberfläche [$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$]

Die Verwitterungsoberfläche ist ein Schlüsselparameter bei der Bestimmung von Verwitterungsraten in Mineralböden (Hodson et al. 1996, Melkerud et al. 2003, Zak et al. 1997). Der Aufwand für eine Messung der Oberflächen kann für einzelne Standorte geleistet werden, nicht aber für alle Stichprobenpunkte der BZE II. Zur Bestimmung der Oberfläche für Modellrechnungen mit dem geochemischen Modell PROFILE an den BZE-Standorten werden daher sogenannte „Pedotransferfunktionen“ benötigt, um aus einfach zu bestimmenden bodenphysikalischen und/oder mineralogischen Eigenschaften eine rechnerische Schätzung der erforderlichen Verwitterungsoberfläche zu ermöglichen. Generell kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Mineralogie oder die Textur den größeren Einfluss auf die Verwitterungsoberfläche aufweisen (Hodson et al. 1998b) und somit geeigneter als Prädiktoren sind. Empirische Schätzfunktionen, die die Textur berücksichtigen, werden generell in der folgenden Form beschrieben (Koptsik et al. 2002):

$$Aw = \left(\sum_{i=1}^4 P_i \cdot f_i \right) \quad (6.2)$$

mit Aw : chemisch wirksame Mineraloberfläche [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$], f_i repräsentiert den Anteil an Ton (T), Schluff (U), Feinsand (fS) und Grobsand (gS), P_i sind Koeffizienten ($a-d$), die die Beziehung zwischen Bodenart und Oberfläche beschreiben. Zur Parametrisierung der Funktion sind in der Literatur die Koeffizienten der Tab. 6.2 zu finden. Am häufigsten werden in der Literatur die Modelle 1 bzw. 2 verwendet.

Tab. 6.1: Standorts-, vegetations- und modellspezifische Eingangsdaten und ihre Quellen für die Modellrechnungen mit PROFILE Version 5.1. S: Standort, Y: Jahr, B: Bestand, E: Ertragsklasse, entf.: entfällt, d.h. wird im Modell nicht berücksichtigt.

| Kürzel | Beschreibung | Wert | Einheit | Quelle |
|---|---|--------|---|-------------|
| <i>MODELL</i> | | | | |
| SCHICHT | 0–5; 5–10; 10–30; 30–60; 60–90 | 5 | n | BZE-DB |
| MINNUM | Anzahl Minerale | 14 | n | PROFILE |
| ANORTIT | Anorthit-Anteil am Oligoklas | entf. | - | - |
| XCOR | X Koordinate GK4 | f(S) | HW | BZE-DB |
| YCOR | Y Koordinate GK4 | f(S) | RW | BZE-DB |
| STDOC | DOC im Abfluss | 5 | mg l ⁻¹ | Becker 1999 |
| STCO2 | CO ₂ im Abfluss | 2 | x atm | Becker 1999 |
| STKAISol | Aluminium Löslichkeit | 8,3 | - | Becker 1999 |
| STAIExp | Aluminium Exponent | 3 | - | PROFILE |
| CHYDRO | Konstante Hydrologie | Ja | - | PROFILE |
| <i>STANDORT</i> | | | | |
| PREC | Bestandesniederschlag | f(S,Y) | m a ⁻¹ | Kapitel 4 |
| RUNOFF | Sickerwasserrate | f(S,Y) | m a ⁻¹ | Kapitel 4 |
| TEMP | Bodentemperatur ^a | f(S,Y) | °C | Kapitel 4 |
| DEPO | Gesamtdeposition | f(S,Y) | kmol _c ha ⁻¹ a ⁻¹ | Kapitel 7 |
| NETUPT | Nettonährstoffaufnahme ^b | f(B,E) | kmol _c ha ⁻¹ a ⁻¹ | Anwender |
| CANEX | Kronenraumtausch ^c | 0 | kmol _c ha ⁻¹ a ⁻¹ | Kapitel 7 |
| LITFALL | Streufall ^d | f(B,E) | kmol _c ha ⁻¹ a ⁻¹ | Becker 1999 |
| NETMIN | Nettomineralisation | 0 | kmol _c ha ⁻¹ a ⁻¹ | Anwender |
| <i>VEGETAT</i> | | | | |
| NH4SEP | Separate NH ₄ Berücksichtigung | ja | - | Anwender |
| NPROCES | N-Prozesse | ja | - | Anwender |
| LIMMO | Grenze der Immobilisierung | nein | - | Anwender |
| CNBC | Kopplung N und BC Aufnahme | nein | - | Anwender |
| BCUPT | Anpassung BC-Aufnahme ^e | ja | - | Anwender |
| NUPT | Anpassung N-Aufnahme ^e | ja | - | Anwender |
| pH-RESP | pH-Wert berücksichtigen | nein | - | Anwender |
| ADUPT | angepasste Aufnahme | nein | - | Anwender |
| LUMPBC | Ca ²⁺ , Mg ²⁺ und K ⁺ als BC | nein | - | Anwender |
| NITCON | Nitrifikationskonstante | 0,01 | - | PROFILE |
| DENCON | Denitrifikationskonstante | 0 | - | Anwender |
| IMCON | Immobilisationskonstante | 0 | - | Anwender |
| IMMLIMIT | Immobilisationslimit | entf. | - | - |
| MAXNBC | Maximales N:BC-Verhältnis | entf. | - | - |
| MINNBC | Minimales N:BC-Verhältnis | entf. | - | - |
| BCUEFF | BC Aufnahmeeffizienz | 0,99 | f m ⁻¹ | PROFILE |
| NUEFF | N Aufnahmeeffizienz | 0,99 | f m ⁻¹ | PROFILE |
| URESPON | Aufnahme Reaktion | entf. | - | - |
| RESPONC | Reaktionskoeffizient ^f | 0,33 | - | Anwender |
| THRESH | Schwellenwert | 10 | μmol l ⁻¹ | PROFILE |
| THRESHO | Schwellenwert Ordnung | 2 | - | PROFILE |
| <i>BODEN</i> | | | | |
| SLH | Mächtigkeit der Bodenschicht | | m | BZE-DB |
| WCONT | Bodenwassergehalt | f(S,Y) | m _{H2O} ³ m _{soil} ⁻³ | Kapitel 4 |
| Alle übrigen Bodenparameter sind im Text detaillierter erläutert. | | | | |

a: Lufttemperatur verwendet (vgl. van der Salm 2001, Watson 1980); **b:** Werte aus dem Waldplaner (Ahrends et al. 2014). Zuordnung über Baumart und Ertragsklasse, wobei alle Laub- und Nadelbäume, für die keine Werte vorlagen, der Buche bzw. Fichte zugeordnet wurden. Simulationen mit um 30% reduzierten Aufnahmeraten zeigten, dass die Verwitterungsraten im Median denen bei 100%igen Aufnahmeraten entsprachen; **c:** Auf 0 gesetzt, da an das Modell die Gesamtdeposition übergeben wird; **d:** Aufgrund des marginalen Einflusses wurden baumartenspezifische mittleren Frachten aus den Tab. 2.2 bis 2.5 von Becker (1999) verwendet. **e:** Nicht im Modell implementiert; **f:** Die Arbeiten von Sverdrup & Warfvinge (1993b) erzielten die beste Anpassung bei K = 0.33.

Tab. 6.2: Koeffizienten aus der Literatur zur Abschätzung der Verwitterungsoberfläche unter Verwendung der Gleichung 6.2. In den Modellen 1 und 6 sind Fein- und Grobsand zu Sand zusammengefasst und es gilt der Koeffizient c. Die Grenzwerte der Feinbodenklassifikationen weichen z.T. geringfügig von der deutschen Klassifikation ab. T: < 2 µm, U: 2–60 µm, S: 60–2000 µm; Modell 2–5: fS: 60–250 µm, gS: > 250–2000 µm.

| Modell | Koeffizienten | | | | Quelle |
|--------|---------------|-------|--------|--------|---|
| | a (T) | b (U) | c (fS) | d (gS) | |
| 1 | 0,080 | 0,022 | 0,003 | 0,0000 | Sverdrup & Warfvinge (1993a) |
| 2 | 0,080 | 0,022 | 0,003 | 0,0005 | Sverdrup (1996) |
| 3 | 0,047 | 0,024 | 0,000 | 0,0060 | Hodson et al. (1998b) |
| 4 | 0,420 | 0,017 | 0,016 | 0,0010 | Whitfield & Reid (2013) |
| 5 | 0,170 | 0,014 | 0,013 | 0,0050 | Whitfield & Reid (2013) (< 3 m ² g ⁻¹) |
| 6 | 0,080 | 0,022 | 0,003 | 0,0000 | Phelan et al. (2014) |

Im Modell 6 wird der Koeffizient a (T) in Abhängigkeit vom Tongehalt (X_{Ton}) nach der folgenden Gleichung modifiziert.

$$f_a = 1 - \frac{X_{Ton}^{2,5}}{X_{Ton}^{2,5} + 0,35} \quad (6.3)$$

Mit dieser Korrektur soll berücksichtigt werden, dass die Modelle 1 und 2 nicht auf Böden mit Tongehalten > 0,2 übertragbar sind (Hodson et al. 1998b). Entsprechend wurde das Modell 6 für die Simulationen verwendet, da sich im BZE-Datensatz eine erhebliche Anzahl von Schichten und Profilen mit Tongehalten > 0,2 befindet (vgl. Steinicke et al. 2016).

CO₂-Partialdruck [x atm]

Der CO₂-Partialdruck wird in PROFILE zur Berechnung des pH-Wertes in der Bodenlösung und zur Ermittlung der Verwitterungsraten benötigt. Der Wert wird als Vielfaches des atmosphärischen Druckes angegeben. Richtwerte für eine grobe Einstufung sind bei Warfvinge & Sverdrup (1995) und Spranger et al. (2004) zu finden. Für eine einfachere Zuordnung wurde aus den Angaben von Dultz (2001) die folgende Abhängigkeit von der Bodentiefe (BT [m]) abgeleitet und auf alle Bodenschichten angewendet.

$$pCO_2 = \begin{cases} 11,31 \cdot BT^{0,6103} & \text{für } BT \geq 0,6 \\ 2 & \text{für } BT < 0,6 \end{cases} \quad (6.4)$$

Wassereintritt in die Bodenschicht [%]

Anteil des Bestandesniederschlages in Prozent, der in die jeweilige Bodenschicht einsickert. Abgeschätzt über die Feinwurzelverteilung. Berechnet aus approximierten Messwerten der Feinwurzel-dichte der BZE II-Profile anhand der exponentiellen Wurzelverteilung nach Jackson et al. (1996). Siehe auch Kapitel 4.

Wasseraustritt aus der Bodenschicht [%]

Anteil des Bestandesniederschlages in Prozent, der aus der jeweiligen Bodenschicht heraus-sickert. Abgeschätzt über die Feinwurzelverteilung.

Kationen- und Stickstoffaufnahme [%]

Aufnahme der basischen Kationen und Stickstoff aus der jeweiligen Bodenschicht. Abgeleitet aus der Feinwurzelverteilung (% der Gesamtnettoaufnahme).

Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) [mg l⁻¹]

Beschreibt die DOC-Konzentration in der Bodenlösung. Da keine entsprechenden Werte vorliegen, wurden die Standardwerte nach Becker (1999) eingetragen. Humusaufgabe = 65 mg l⁻¹, 0–10 cm = 40 mg l⁻¹, 10–30 cm = 20 mg l⁻¹, 30–60 cm = 5 mg l⁻¹, 60–120 cm = 0,5 mg l⁻¹.

pk-Gibbsit [-]

pk-Gibbsit wird verwendet, um den pH-Wert in der Bodenlösung und die Verwitterungsrate zu ermitteln. Verwendet wurden tiefenabhängige Standardwerte. Humusaufgabe = 6,5, 0–10 cm = 6,5, 10–30 cm = 7,6, 30–60 cm = 8,6, 60–120 cm = 9,2.

Mineralogie [%]

Ein weiterer schwer zu ermittelnder Parameter in PROFILE ist die mineralogische Zusammensetzung der Bodenhorizonte. Diese kann entweder sehr aufwendig gemessen oder anhand der Gesamtelementgehalte im Boden abgeschätzt werden (Fichter et al. 1998a, Houle et al. 2012, Posch & Kurz 2007, Tarrah et al. 2000). Für PROFILE werden zwei Modelle für eine normative Abschätzung der Mineralogie häufig verwendet: (1) das UPPSALA-Modell (Sverdrup & Stjernquist 2002) oder (2) das Modell A2M („Analyses to Minerals“, Posch & Kurz 2007). Für eine Anwendung im Rahmen dieses Projektes erschien A2M besonders geeignet, da sein Einsatz nicht auf bestimmte Regionen oder Minerale beschränkt ist und die Auswahl der Minerale und deren zugehörige Stöchiometrie vom Benutzer festgelegt werden können. Somit kann eine direkte Synchronisation mit der in PROFILE hinterlegten Mineralogie erfolgen. Die Verwendung von A2M setzt Elementgehalte aus Gesamtaufschlüssen voraus. Wenn diese nicht vorlagen, wurden sie mit den in Kapitel 5 beschriebenen Methoden entweder aus Königwasseraufschlüssen berechnet oder aus Informationen zu Geologie und Textur ermittelt. Da an den BZE-Standorten Karbonat-Analysen vorliegen, wurde der Karbonat-Gehalt in A2M als CO₂-Anteil der analytischen Oxidzusammensetzung berücksichtigt. Hierdurch konnten (im Vergleich mit den Sickerwasserausträgen) wesentlich plausiblere Calcium- und Magnesium-Verwitterungsraten, insbesondere auf Dolomitstandorten, erzielt werden. Dieses Modellsystem wurde mit mehreren Kombinationen an Mineralzusammensetzungen getestet. Hierbei stellte sich heraus, dass A2M mit der Standardmineralogie von PROFILE Version 5.1 am stabilsten arbeitet und mit Abstand die größte Anzahl von numerischen Lösungen für die BZE-Punkte lieferte. Entsprechend wurde kein aufwendiges „Mineralselektierungsverfahren“ (z.B. in Abhängigkeit vom Ausgangsgestein) eingesetzt, sondern die in PROFILE 5.1 hinterlegte Mineralogie 1:1 an A2M übergeben.

Mineralspezifische Verwitterungslimits (BREAKS)

Durch die mineralspezifischen Verwitterungslimits sollen insbesondere natürliche Besonderheiten im Verwitterungsprozess berücksichtigt werden, die durch andere Parametereinstellungen nicht abgebildet werden können. Hohe Konzentrationen eines Elements in der Sickerwasserlösung wirken hierbei reduzierend auf die Zersetzungsraten der Minerale, die das Element enthalten. Wichtig ist eine solche Produkthemmung insbesondere für Kalium, dessen Verwitterungsraten bei Modellierungen mit PROFILE bislang häufig überschätzt wurden (z.B. Houle et al. 2012). Mögliche Ursachen hierfür können z.B. darin liegen, dass sich Kalium-Feldspat durch Oberflächenabdeckung der eigenen Zersetzungsprodukte „schützt“ (Arnold 1960). Des Weiteren haben die Untersuchungen von Simonsson et al. (2007, 2009) und Andrist-Rangel et al. (2013) gezeigt, dass die Freisetzung und die Fixierung von Kalium im Boden stark von der Kaliumbilanz des Bodens abhängig sind. Entsprechend scheinen auch die Konzentrationen in der Bodenlösung einen entscheidenden Einfluss für die weitere Mineralauflösung zu haben (Simonsson et al. 2009). Vor dem Hintergrund der vorab beschriebenen Besonderheiten wurden für die kaliumreichen Mineralien (K-Feldspat, Biotit, Muskovit, Vermiculite) entsprechend hohe Breaks (100) für die Kaliumverwitterung gesetzt. Bei Calcit und Dolomit wurde entsprechend für Calcium und Magnesium verfahren.

Mineralkinetische Parameter

Die Mineralkinetik wurde mit einer Ausnahme unverändert von der Originalversion übernommen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die CO₂-Reaktion wurden für alle Mineralien mit Ausnahme von Calcit und Dolomit auf 20 gesetzt. Dieses geschieht vor folgendem Hintergrund: In anderen Verwitterungsmodellen, wie z.B. WITCH (Godderis et al. 2006) wird der Einfluss von CO₂ nicht berücksichtigt, da unter anderem die Untersuchungen von Golubev et al. (2005) gezeigt haben, dass von dieser Reaktion kein Einfluss auf die Silikatverwitterungsraten ausgeht. Auch Brantly (2008) weist darauf hin, dass es sich bei dem CO₂-Effekt um keinen direkten Effekt, sondern eher um einen indirekten Effekt über den pH-Wert handelt. Bei Versuchen mit den Mineralien Augit und Anorthit bei pH 4 veränderte sich die Verwitterungsrate nicht in Abhängigkeit vom CO₂-Partialdruck (Brady & Carroll 1994). Entsprechendes gilt auch für die Lösungsraten bei Böden aus vulkanischen Gesteinen bei geringen pH-Werten (Brantly 2008). Stephens (2002) kommt in ihrer Arbeit zu folgendem Schluss: „the inclusion of a direct CO₂ dependence in a widely used soil chemistry model, PROFILE, may be perpetuating confusion on this issue. Erroneous conclusions in future model applications could result if this relationship is not removed from the PROFILE model“.

6.2.1.2 Verwitterungsraten nach dem Critical Loads Manual (Posch et al. 2015)

Dieser Modellansatz geht von der Annahme aus, dass die Verwitterungsrate basischer Kationen im Wesentlichen vom Ausgangsgestein, der Bodentextur und der Temperatur abhängig ist. Diese drei Informationen können aus den BZE-Daten relativ einfach abgeleitet werden. Hierbei berechnet sich die Verwitterungsrate der basischen Kationen (BC_w in mol_c ha⁻¹ a⁻¹) nach:

$$BC_w = z \cdot 500 \cdot (WRc - 0,5) \cdot \exp \frac{A}{281} - \frac{A}{273 + T} \quad (6.5)$$

wobei WRc die Klasse der Verwitterungsrate beschreibt (Tab. 6.3), T (°C) die durchschnittliche (Boden-)Temperatur, z die Schichttiefe [m] und A der Quotient aus Aktivierungsenergie und idealer Gaskonstante (= 3600 K) ist.

Entsprechend ist eine Zuordnung des Substrates in die Ausgangsgesteinsgruppen und die Bildung der Texturklassen anhand des Ton- und Sandgehaltes notwendig. Erstgenannte kann über Tab. 6.3 erfolgen. Man sieht jedoch, dass die Zuordnung zu den jeweiligen Gesteinsgruppen über das Ausgangsgestein nicht immer eindeutig ist (vgl. Tonschiefer, Grauwacke usw.). Des Weiteren gibt es viele Gesteine, die in der Tabelle nicht aufgeführt sind. Es besteht zwar die Möglichkeit, die Ausgangsgesteinsgruppen über den Bodentyp abzuleiten (vgl. Spranger et al. 2004, Nagel et al. 2004), dieses hat jedoch den Nachteil, dass eine schichtbezogene Berechnung der Verwitterungsraten über Textur und Gestein (bei Wechseln im Profil) nicht möglich ist. Entsprechend wurde bei der Umsetzung des Verfahrens auf die BZE-Punkte in Anlehnung an Koseva et al. (2010) versucht, die pedochemische Situation zu berücksichtigen und als ein weiteres Kriterium zur Unterscheidung zwischen den Gruppen heranzuziehen. Da die Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Gehalte ein hervortretendes Trophie-merkmal von Böden sind (Schröder & Fiedler 1975), wurde die Summe dieser beiden Elemente aus den Gesamtaufschlüssen für die Klassifizierung verwendet (< 1,2 % = sauer, 1,2–1,8 % = intermediär und > 1,8 % = basisch). Die Klassenbreiten wurden so gewählt, dass der Median des jeweiligen Gesteines die petrographische Klassifikation aus Tab. 6.3 gut widerspiegelt. Die Tabelle zeigt weiterhin, dass die Gesteinsgruppierung eine geringere Bedeutung als die Textur aufweist.

Tab. 6.3: Ermittlung von Klassen der Verwitterungsraten (Posch et al. 2015 und Spranger et al. 2004).

| Ausgangsgesteinsgruppe | Texturklasse | | | | |
|---|--------------|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Sauer: Sand(steine), Schutt, Granit, Quarzit, Gneis (Schiefer, Tonschiefer, Grauwacke, Geschiebelehme) | 1 | 3 | 3 | 6 | 6 |
| Intermediär: Granodiorite, Löss, Fluss- und Meeresablagerungen (Schiefer, Tonschiefer, Grauwacke, Geschiebelehme) | 2 | 4 | 4 | 6 | 6 |
| Basisch: Gabbro, Basalt, Dolomit, basische Magmatite | 2 | 5 | 5 | 6 | 6 |
| Organisch | 1 | | | | |
| Karbonatisch | 20 | | | | |

Die Texturklasse kann mit Hilfe von Tab. 6.4 ermittelt werden. Im Critical Loads Manual sind jedoch keine Hinweise zu finden, wie mit dem Skelettgehalt umzugehen ist. Auch Starr et al. (1998, 2014) weisen auf das Problem von Skelettkorrekturen bei zu ermittelnden Verwitterungsraten hin. Von Spranger & Nagel (2003) erfolgte die Berücksichtigung durch Berechnung des effektiven Tongehaltes (T_{eff}) aus dem Tongehalt (T) anhand des Skelettgehaltes (SK) in Volumen-%:

$$T_{eff} = T \cdot \left(1 - \frac{SK}{100}\right) \quad (6.6)$$

Da in der Tab. 6.2 im Unterschied zu Vorgängerversionen sowohl Sand- als auch Tongehalte berücksichtigt werden, wurde erst als abschließender Berechnungsschritt für die schichtbezogenen Verwitterungsraten (BC_w) eine Korrektur (cor) über den Skelettgehalt (SK) durchgeführt:

$$BC_{wcor} = BC_w \cdot \left(1 - \frac{SK}{100}\right) \quad (6.7)$$

Tab. 6.4: Ableitung von Texturklassen anhand des Ton- und Sandgehaltes (Spranger et al. 2004).

| Texturklasse | Name | Ton [%] | Sand [%] |
|--------------|-----------------|---------------|----------|
| 1 | grob | < 18 | ≥ 65 |
| 2 | mittel | ≥ 18 | > 65 |
| 3 | mittel | < 35 | > 15 |
| 3 | mittel bis fein | < 35 | < 15 |
| 4 | fein | ≥ 35 und < 60 | entfällt |
| 5 | sehr fein | ≥ 60 | entfällt |

6.2.1.3 Abschätzung der Verwitterungsraten nach von Wilpert et al. (2011)

Dieser Ansatz zielt insbesondere auf eine praxisnahe und schnelle Umsetzbarkeit ab. Bei dem Verfahren wird unterstellt, „dass die an den Austauschern im unteren Bereich des Bodens sorbierte Menge an basischen Kationen, stark vereinfachend betrachtet, in proportionalem Zusammenhang zu der Freisetzungsrates dieser Elemente aus primären Mineralen steht“ (von Wilpert et al. 2011). Anhand von Informationen zur Basensättigung werden die Basenfreisetzungsraten proportional zur angenommenen Wertespanne von 0 bis $2,5 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ skaliert. Dieser Wertebereich ergibt sich nach von Wilpert et al. (2011) aus Literaturangaben zu den Größenordnungen von Verwitterungsraten. In einem letzten Arbeitsschritt wird die sich so ergebende Verwitterungsrate entsprechend den Elementrelationen in der Austauscherbelegung auf die Elemente Calcium, Magnesium und Kalium aufgeteilt. Dieser Ansatz ist erstmals in der „Oberschwaben-Studie“ (von Wilpert et al. 2011) angewendet worden. Die bundesweite Übertragbarkeit sollte durch weitere Modellanwendungen in anderen Regionen und den Vergleich mit anderen Methoden überprüft werden. Eine Anwendung auf karbonathaltige Böden erscheint aufgrund ihrer hohen Raten (bis zu $20 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$) schwierig (vgl. Eggenberger & Kurz 2000, Posch et al. 2015).

6.2.1.4 Abschätzung der Verwitterungsraten nach Riek et al. (2015)

Riek et al. (2015) verwenden als Ausgangspunkt für ihre Abschätzungen für BZE-Bodenprofile exemplarische Modellierungen mit dem Modell PROFILE. Die Übertragung der Einzelergebnisse auf die BZE-Standorte in Brandenburg erfolgte in Anlehnung an von Wilpert et al. (2011) durch lineare Interpolation zwischen den minimal ($0,25 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ für Flugsand) und maximal ($2,5 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ für Geschiebelehm) zu erwartenden Verwitterungsraten mit Hilfe des austauschbaren Vorrats basischer Kationen im Unterboden. Im Unterschied zu von Wilpert et al. (2011) erfolgt die Aufteilung der Gesamtverwitterungsraten auf die einzelnen Elemente anhand der entsprechenden Elementrelationen der Gesamtgehalte

im Boden. Ein solches Vorgehen dürfte insbesondere hinsichtlich der Kaliumverwitterungsraten zu völlig unterschiedlichen Ergebnissen führen. Um die Vergleichbarkeit zwischen diesen beiden Ansätzen zu erhöhen, wurde für beide Ansätze zunächst die Verwitterungsrate an basischen Kationen über die Skalierung durch die Basensättigung ermittelt und anschließend die Elementaufteilung durchgeführt. Somit wurde die Skalierung nicht wie bei Riek et al. (2015) beschrieben über den austauschbaren Vorrat basischer Kationen, sondern über die Basensättigung vorgenommen.

6.2.2 Literaturstudie zu Verwitterungsraten

Auf Grundlage von vorausgegangenen Literatur-Reviews von Klaminder et al. (2011), Langan et al. (1995, 2001), Ouimet & Duchesne (2005) und Sverdrup & Warfvinge (1995), aber auch zahlreicher weiterer Veröffentlichungen (Bain et al. 1994, 1995, 2001, Clayton & Megahan 1986, de Vries et al. 1994, Duan et al. 2002, Duchesne & Houle 2008, Dultz 2001, Egli et al. 2008, Fichter et al. 1998b, Jönsson et al. 1995b, Kirkwood & Nesbitt 1991, Koptsik et al. 1999, Langan et al. 1996, Lelong et al. 1990, Malessa & Ahrends 2001, Melkerud et al. 2003, Meesenburg 2005, Müller & Waldeck 2011, Nezat et al. 2004, Olsson & Melkerud 2000, Rademacher et al. 1999, Schaller et al. 2010, Starr et al. 1998, 2014, Starr & Lindroos 2006, Tarrach et al. 1990, Taylor & Blum 1995, Thornton 2001, Tominaga et al. 2010, van der Salm 2001, Watmough & Dillon 2003, Watmough et al. 2005) wurden Angaben zu Verwitterungsraten vorwiegend aus Europa und Nordamerika zusammengestellt. Wenn möglich, wurden aus den Studien auch Angaben zur Bilanzierungstiefe, Methodik und Geologie mit aufgenommen. Es muss an dieser Stelle klar hervorgehoben werden, dass auch zahlreiche Studien mit PROFILE-Modellierungen in die Zusammenstellung aufgenommen wurden. Folglich geht es bei dem Vergleich nicht nur um eine Prüfung des Modells PROFILE, sondern auch darum, ob andere Studien mit anderen Parametrisierungen und gemessenen Eingangsdaten (z.B. Mineralanalysen) zu vergleichbaren Ergebnissen gekommen sind.

6.3 Ergebnisse

Karten mit den elementspezifischen Verwitterungsraten für jeden BZE-Punkt sind in Kapitel 9 zu finden. Daher sollen an dieser Stelle vorwiegend die Verwitterungsraten übergreifend und gesteinspezifisch ausgewertet und beschrieben werden. Tab. 6.5 zeigt zunächst die deskriptive Statistik für alle BZE-Standorte in Deutschland.

Beim Vergleich der verschiedenen Methoden sind die erheblichen Unterschiede insbesondere bei sehr hohen Verwitterungsraten augenscheinlich. Dieses liegt an der unterschiedlichen Betrachtung von Karbonat-Standorten. Während im Critical Load Manual (CL-Ansatz) empfohlen wird, für karbonathaltige Böden die Verwitterungsklasse 20 ($\approx 10 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$) anzunehmen, erhalten bei von Wilpert et al. (2011) kalkhaltige Substrate ein Maximum von $2,5 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$. Die mit PROFILE ermittelten Verwitterungsraten übersteigen die mit dem CL-Ansatz ermittelten erheblich, liegen aber in einer mit anderen

Untersuchungen vergleichbaren Größenordnung ($0,013$ bis $25 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$; Eggenberger & Kurz 2000).

Tab. 6.5: Median, Mittelwert und Quantile der Verwitterungsraten für Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium und der Summe an basischen Kationen (BC) an den BZE-II-Punkten mit unterschiedlichen Methoden berechnet und Ergebnisse einer Literaturlauswertung. PRO: PROFILE, WIL: Ansatz von von Wilpert et al. (2011), RIE: Ansatz von Riek et al. (2015), CL: Critical Loads (Posch et al. 2015), LIT: Literaturlauswertung, ME: Methode, MW: Mittelwert. Die LIT-Angaben stammen von anderen Standorten und sind deshalb nicht direkt mit denen der BZE-Standorte vergleichbar.

| Element | ME | 5 % | 25 % | 50 % | 75 % | 95 % | MW | Anzahl | Einheit |
|------------------|-----|------|------|------|-------|--------|-------|--------|--|
| BC | PRO | 0,17 | 0,42 | 0,97 | 2,08 | 12,69 | 3,11 | 1424 | $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ |
| | WIL | 0,10 | 0,22 | 0,53 | 1,62 | 2,50 | 0,94 | 1854 | |
| | CL | 0,13 | 0,24 | 0,76 | 1,41 | 5,63 | 1,31 | 1766 | |
| | LIT | 0,10 | 0,28 | 0,50 | 0,80 | 1,79 | 0,71 | 480 | |
| Ca^{2+} | PRO | 0,83 | 2,02 | 4,05 | 7,21 | 175,40 | 35,33 | 1424 | $\text{kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ |
| | WIL | 0,45 | 1,77 | 5,91 | 22,8 | 45,98 | 13,44 | 1854 | |
| | RIE | 0,09 | 0,32 | 0,88 | 3,50 | 29,93 | 4,86 | 1854 | |
| | LIT | 0,07 | 1,00 | 2,51 | 5,76 | 22,80 | 5,79 | 226 | |
| Mg^{2+} | PRO | 0,34 | 1,62 | 3,57 | 7,00 | 28,48 | 9,68 | 1424 | $\text{kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ |
| | WIL | 0,04 | 0,42 | 1,09 | 2,96 | 9,19 | 2,31 | 1854 | |
| | RIE | 0,05 | 0,20 | 0,61 | 2,45 | 7,96 | 1,88 | 1854 | |
| | LIT | 0,22 | 0,72 | 1,43 | 2,65 | 6,16 | 2,14 | 210 | |
| K^+ | PRO | 0,74 | 2,27 | 5,74 | 10,97 | 19,93 | 7,44 | 1424 | $\text{kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ |
| | WIL | 0,5? | 1,34 | 1,89 | 2,58 | 4,20 | 2,13 | 1854 | |
| | RIE | 1,10 | 3,60 | 7,81 | 18,77 | 37,62 | 12,48 | 1854 | |
| | LIT | 0,31 | 1,40 | 2,61 | 4,76 | 12,31 | 3,94 | 212 | |
| Na^+ | PRO | 0,76 | 1,98 | 5,26 | 11,93 | 24,66 | 8,22 | 1424 | $\text{kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ |
| | WIL | 0,00 | 0,18 | 0,38 | 0,62 | 1,47 | 0,50 | 1854 | |
| | RIE | 0,21 | 0,64 | 1,38 | 3,39 | 8,58 | 2,50 | 1854 | |
| | LIT | 0,08 | 1,09 | 2,70 | 4,60 | 12,48 | 3,65 | 192 | |

Um die Ergebnisse der verschiedenen Methoden vergleichbarer zu machen, wurden alle Standorte mit karbonatführenden Böden (vgl. Kapitel 9) bei der deskriptiven Analyse ausgeschlossen (Tab. 6.6).

Die Untergruppe ohne karbonatführende Böden zeigt, dass die verschiedenen Ansätze jetzt wesentlich vergleichbarere Verwitterungsraten liefern. Dies gilt insbesondere für die PROFILE- und die CL-Modellierungen. Wesentlich differenzierter sieht es jedoch bei einer elementspezifischen Betrachtung aus. Für Calcium ergeben PROFILE (PRO) und von Wilpert et al. (2011) (WIL), insbesondere im Bereich der geringeren Verwitterungsraten, vergleichbare Größenordnungen. Anders sieht es jedoch beim Magnesium aus. Hier liefert WIL deutlich abweichende Raten. Dies mag mit der Verwendung der Austauschbelegung zur elementspezifischen Differenzierung zusammenhängen. Magnesiumionen sind im Boden mobiler als Aluminium und Calcium und werden dementsprechend leichter mit dem Sickerwasser ausgetragen. Damit ist der Magnesiumanteil am Austauscher gegenüber den mengenmäßig ebenfalls bedeutsamen Aluminium- und Calciumionen im Vergleich zum Anteil im Bodenwasser reduziert und spiegelt das Verwitterungsverhältnis der basischen Kationen nicht mehr korrekt wider. Entsprechend ist es wahrscheinlich, dass der Ansatz WIL zu einer Unterschätzung der Mg-Verwitterungsraten führt.

Tab. 6.6: Median, Mittelwert und Quantile der Verwitterungsraten für Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium und der Summe an basische Kationen (BC) an den BZE-II-Punkten ohne karbonatführende Böden mit unterschiedlichen Methoden berechnet und Ergebnisse einer Literaturlauswertung. Codierung der Methoden siehe Tab. 6.5.

| Element | ME | 5 % | 25 % | 50 % | 75 % | 95 % | MW | Anzahl | Einheit |
|------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|--------|--|
| BC | PRO | 0,17 | 0,37 | 0,79 | 1,54 | 2,91 | 1,09 | 1214 | kmol _c ha ⁻¹ a ⁻¹ |
| | WIL | 0,09 | 0,19 | 0,38 | 0,90 | 2,01 | 0,64 | 1369 | |
| | CL | 0,12 | 0,24 | 0,59 | 1,10 | 1,88 | 0,73 | 1359 | |
| | LIT | 0,10 | 0,28 | 0,50 | 0,80 | 1,79 | 0,71 | 480 | |
| Ca ²⁺ | PRO | 0,73 | 1,81 | 3,33 | 5,56 | 9,69 | 4,20 | 1214 | kg ha ⁻¹ a ⁻¹ |
| | WIL | 0,40 | 1,43 | 3,76 | 10,90 | 29,01 | 7,97 | 1369 | |
| | RIE | 0,10 | 0,29 | 0,65 | 1,60 | 6,27 | 1,59 | 1369 | |
| | LIT | 0,07 | 1,00 | 2,51 | 5,76 | 22,80 | 5,79 | 226 | |
| Mg ²⁺ | PRO | 0,62 | 1,47 | 3,00 | 5,46 | 11,71 | 4,22 | 1214 | kg ha ⁻¹ a ⁻¹ |
| | WILL | 0,03 | 0,36 | 0,96 | 2,56 | 6,84 | 1,93 | 1369 | |
| | RIE | 0,05 | 0,18 | 0,42 | 1,54 | 5,15 | 1,31 | 1369 | |
| | LIT | 0,22 | 0,72 | 1,43 | 2,65 | 6,16 | 2,14 | 210 | |
| K ⁺ | PRO | 0,74 | 2,07 | 5,44 | 10,61 | 19,70 | 7,22 | 1214 | kg ha ⁻¹ a ⁻¹ |
| | WILL | 0,68 | 1,45 | 2,03 | 2,65 | 4,40 | 2,26 | 1369 | |
| | RIE | 1,33 | 3,52 | 7,24 | 16,70 | 35,70 | 11,64 | 1369 | |
| | LIT | 0,31 | 1,40 | 2,61 | 4,76 | 12,31 | 3,94 | 212 | |
| Na ⁺ | PRO | 0,76 | 1,86 | 4,85 | 11,96 | 24,73 | 8,07 | 1214 | kg ha ⁻¹ a ⁻¹ |
| | WILL | 0,00 | 0,24 | 0,41 | 0,67 | 1,52 | 0,54 | 1369 | |
| | RIE | 0,25 | 0,64 | 1,35 | 3,27 | 8,64 | 2,46 | 1369 | |
| | LIT | 0,08 | 1,09 | 2,70 | 4,60 | 12,48 | 3,65 | 192 | |

Ein vergleichbares Problem scheint es bei der Skalierung anhand der Gesamtgehalte nach Riek et al. (2015) (RIE) zu geben. Hier sind die Kaliumgehalte der Gesamtaufschlüsse um ein Vielfaches höher als die Ca²⁺- und Mg²⁺-Gehalte, sodass die K⁺-Verwitterungsraten auffällig hoch sind (vgl. auch die Sickerwasserausträge in Kapitel 8). Auch Riek et al. (2015) stellen fest, dass ihr Verfahren für Calcium und Magnesium zu akzeptablen Übereinstimmungen mit PROFILE-Modellierungen kommt, für Kalium aber deutlich höhere Werte ermittelt werden (6–15 kg ha⁻¹ a⁻¹). Es muss aber auch in diesem Zusammenhang noch einmal hervorgehoben werden, dass der RIE-Ansatz im Nordostdeutschen Tiefland angewendet wurde und vorwiegend zur Differenzierung zwischen Geschiebesanden und -lehmen diente. Wegen erheblicher Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung zwischen den verschiedenen Korngrößenfraktionen ist der K⁺-Gehalt des Feinbodens stark von der Korngrößenzusammensetzung abhängig. Dementsprechend liegt der K⁺-Gehalt der Korngrößenfraktionen von Böden aus Geschiebelehm deutlich über dem von Böden aus glazialen Sanden (Dultz 2000). Entsprechend mag der Ansatz für die Differenzierung zwischen Geschiebesand und Geschiebelehm wesentlich besser geeignet sein als für die gesamte Substratvielfalt in Deutschland. Durch die Differenzierung über die Gesamtgehalte fallen bei hohen K⁺-Raten die Ca²⁺- und Mg²⁺-Raten entsprechend gering aus und liefern im Mittel die geringsten Werte von allen vorgestellten Verfahren.

Die Angaben aus der Literatur sind in die Tab. 6.5 und in Tab. 6.6 nur als Datenübersicht aufgenommen worden. Von einem direkten Vergleich mit den anderen Verfahren ist unbedingt abzusehen, da sie einer Grundgesamtheit mit einer völlig anderen Gesteinsverteilung entstammen (Abb. 6.1).

Um die Datenquellen durch eine gesteinspezifische Betrachtung vergleichbarer zu machen, wurde die in der BZE-Datenbank hinterlegte Klassifikation nach Grüneberg et al. (2014) auf den Datensatz angewendet. Die Beschreibung der Substratgruppen kann Tab. 6.7 entnommen werden.

Tab. 6.7: Substratgruppen (G) der BZE II mit Anzahl der Plots (n) (Steinicke et al. 2016).

| G | Beschreibung | n |
|----|--|-----|
| 1 | Böden aus nährstoffarmen Sanden | 205 |
| 2 | Böden aus sandigen bis lehmigen Terrassen- oder Flussablagerungen | 96 |
| 3 | Böden aus kalkhaltigen, lehmig-tonigen Terrassen- oder Flussablagerungen | 35 |
| 4 | Böden aus sandig-lehmigen Deckschichten über Geschiebelehm | 99 |
| 5 | Böden aus sandigen Deckschichten über Geschiebelehm | 92 |
| 6 | Böden aus nährstoffreichen Sanden | 50 |
| 7 | Böden der Lössgebiete | 121 |
| 8 | Böden aus Hangschutt über Kalk-, Mergel- und Dolomitgesteinen über schluffig-tonigen Umlagerungsprodukten | 115 |
| 9 | Böden aus Umlagerungsprodukten der Kalk-, Mergel- und Dolomitstein-Verwitterung | 45 |
| 10 | Böden aus Mergel- und Tongestein und kalkhaltige Schotter | 81 |
| 11 | Böden aus basischen und intermediären magmatischen Gesteinen | 54 |
| 12 | Böden aus sauren magmatischen und metamorphen Gesteinen | 183 |
| 13 | Böden aus harten Ton- und Schluffschiefern | 269 |
| 14 | Böden aus basenarmen Quarziten, Sandsteinen und Konglomeraten | 279 |
| 15 | Böden im engräumigen Wechsel aus Grauwacken, Tonschiefer, Kalkstein, Sand-Schluff- und Tonsteinen sowie Lösslehm | 40 |
| 16 | Hochgebirgsböden | 23 |
| 17 | Moore | 19 |
| 99 | Sonstige | 10 |

Abb. 6.1 zeigt, dass die gesteinspezifische Verteilung der Literaturstudien von der Verteilung der BZE-Punkte in Deutschland erheblich abweicht. Die überwiegende Anzahl an Untersuchungen entfällt auf die Substratgruppe 12. Dieses ist nicht überraschend, da Granite, Granodiorite und Gneise einen hohen Anteil an dem Gesteinsbestand der Erdkruste haben (Schachtschabel et al. 1998) und versauerungsempfindliche Gesteine eher Gegenstand von Verwitterungsstudien sind, als basische Gesteine. Aufgrund dieser Ungleichverteilung muss nochmals darauf hingewiesen werden, dass von einer direkten Gegenüberstellung der statistischen Kenngrößen der Literaturstudie mit den anderen Methoden Tab. 6.5 und Tab. 6.6 unbedingt abgesehen werden sollte, da die Ungleichverteilung leicht zu Fehlinterpretationen führen kann. Entsprechend erfolgt ein Vergleich der ermittelten Verwitterungsraten mit den Angaben aus der Literatur nur gesteinspezifisch innerhalb der Substratgruppen, die einen hohen Anteil am BZE-Datensatz einnehmen und gleichzeitig mit einer großen Anzahl an Literaturstudien verglichen werden können. Dieses betrifft die Gruppen G1, G7, G11, G12, G13 und G14. Diese sechs Substratgruppen umfassen über 60 % der BZE-Punkte und 95 % der Literaturstudien (vgl. Abb. 6.1). Bei den Literaturstudien ist weiterhin zu beachten, dass sie z.T. sehr unterschiedliche Methoden umfassen und die Anteile der Methoden auch innerhalb der einzelnen Substratgruppen noch einmal deutlich variieren können.

Für drei Obergruppen der Ausgangsgesteinsgliederung nach der BZE-Arbeitsanleitung (BMELV 2006) liefert Abb. 6.2 einen Überblick über die verwendeten Methoden und deren Ergebnisse. Die überwiegende Anzahl der Methoden kommt zu relativ vergleichbaren Er-

gebnissen. Zwei Verfahren sind hiervon bei den Ausgangsgesteinen „saure magmatische Festgesteine“ und „karbonatfreie silikatische Gesteine“ ausgenommen. Hierbei handelt sich um die Input-Output-Bilanzen (IOB) und Labormethoden (LABOR). Erstgenannte haben zwei wesentliche Probleme bei der Vergleichbarkeit mit den anderen Methoden. Zum einen gelten sie häufig für unterschiedliche Bezugstiefen und zum anderen wird bei der Ermittlung der Verwitterung auch eine Veränderung der Austauscherbelegung des jeweiligen Bilanzierungsraumes mit erfasst. Entsprechend kann vermutet werden, dass ein solcher Effekt z.B. bei Sandsteinen mit ihren sehr mächtigen Verwitterungsdecken (Malessa et al. 2001) besonders ausgeprägt ist (vgl. Abb. 6.2 Mitte). Hinsichtlich der Laborversuche haben die Arbeiten von Swoboda-Colberg & Drever (1993), van der Salm (2001) und White & Brantley (2003) gezeigt, dass im Labor ermittelte Verwitterungsraten häufig um ein Vielfaches über den anderen Ansätzen liegen und untereinander widersprüchlich sind (Sverdrup et al. 1996). Demnach wird deutlich, dass die vorliegende Literaturzusammenstellung immer nur grobe Hinweise über die zu erwartenden Variabilitäten und Größenordnungen nach dem aktuellen Stand der Forschung liefern kann.

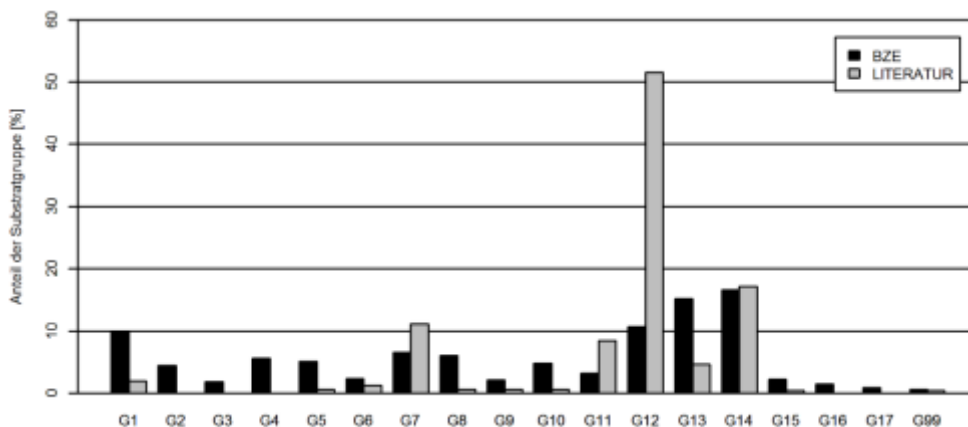


Abb. 6.1: Anteil der Substratgruppen nach Grüneberg et al. (2014) an den BZE-Punkten und der Literaturlauswertung zu Verwitterungsraten unterschiedlicher Ausgangsgesteine.

Die für den Methodenvergleich ausgewählten Gesteinsgruppen (G1, G7, G11, G12, G13, G14) wurden in den Abb. 6.3 bis Abb. 6.5 nach abnehmender Basensättigung angeordnet. Bei den **basischen Kationen** ist zusätzlich der Ansatz nach Critical Loads aufgeführt. Dafür wurde der Ansatz nach Riek et al. (2015) nicht dargestellt (hier methodisch identische Werte mit dem Ansatz nach von Wilpert 2011, vgl. Kapitel 6.2.1.4). Für die BC zeigen sich in allen Substratgruppen hohe Verwitterungsraten der PROFILE-Modellierungen im Vergleich zu den anderen Methoden. Die geringsten Unterschiede bestehen zu den Verwitterungsraten nach dem Critical-Loads-Ansatz. Die etwas höheren Verwitterungsraten von PRO gegenüber CL lassen sich durch die auffällig hohen Na^+ -Raten erklären. Möglich ist, dass es durch die Unsicherheiten bei der Umrechnung von Königswasseraufschlüssen in Gesamtgehalte bei Natrium (vgl. Kapitel 5) zu deutlich höheren Na^+ -Verwitterungsraten kommt, wovon jedoch die anderen Elemente nicht so stark betroffen zu sein scheinen. Die

deutlichsten methodisch bedingten Unterschiede zeigen sich bei den Böden der Lössgebiete.

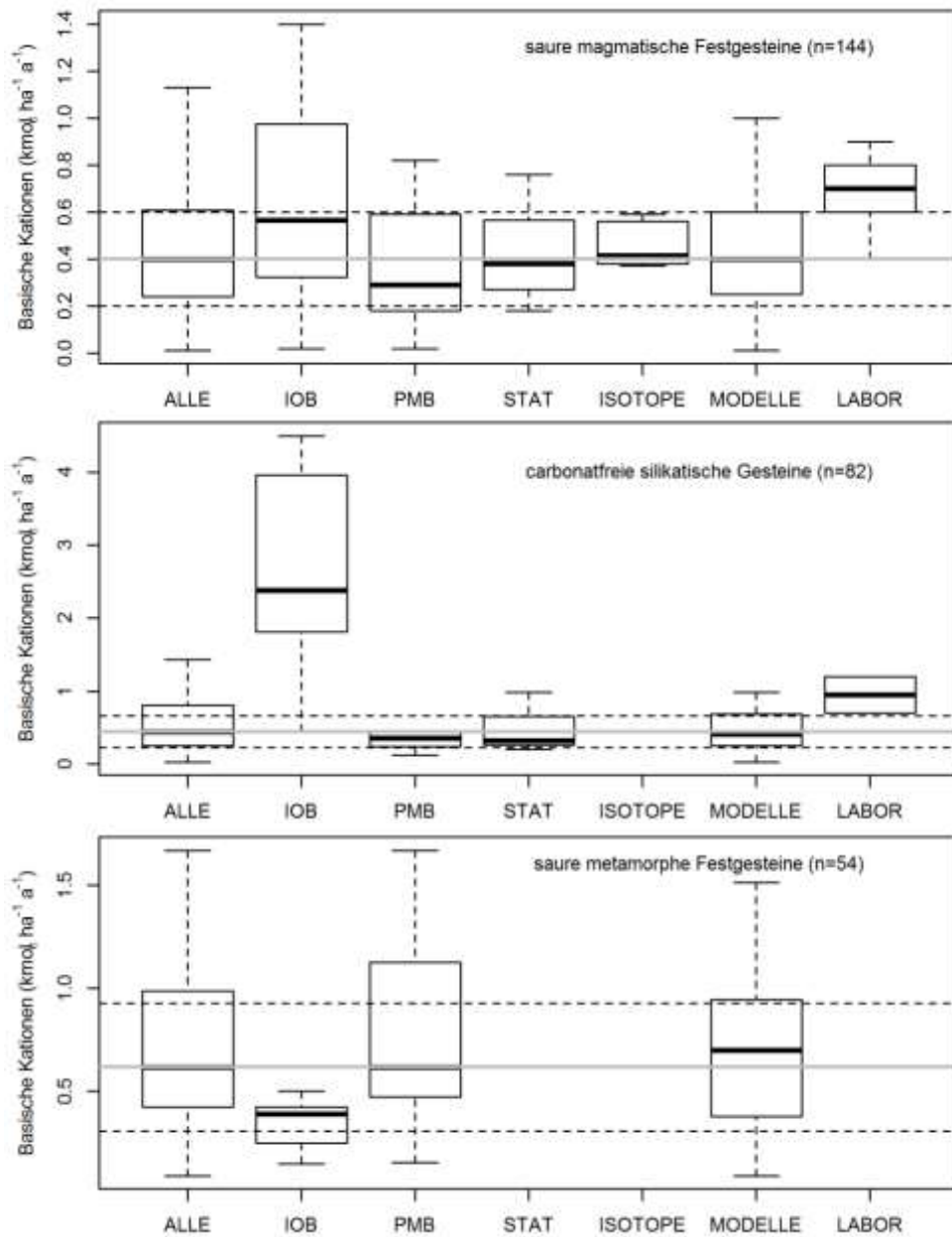


Abb. 6.2: Verwitterungsraten verschiedener Methoden für drei Gesteinsgruppen. IOB: Input-Output-Bilanzen, PMB: Profilbilanzmethoden überwiegend mit Zr oder Ti, STAT: statistische Methoden, z.B. Olsson et al. (1993), ISOTOPE: Isotope, MODELLE: PROFILE & Magic, LABOR: Labormethoden. Die graue Linie kennzeichnet den Median aller Methoden und die gestrichelten Linien eine 50 %ige Abweichung vom Median.

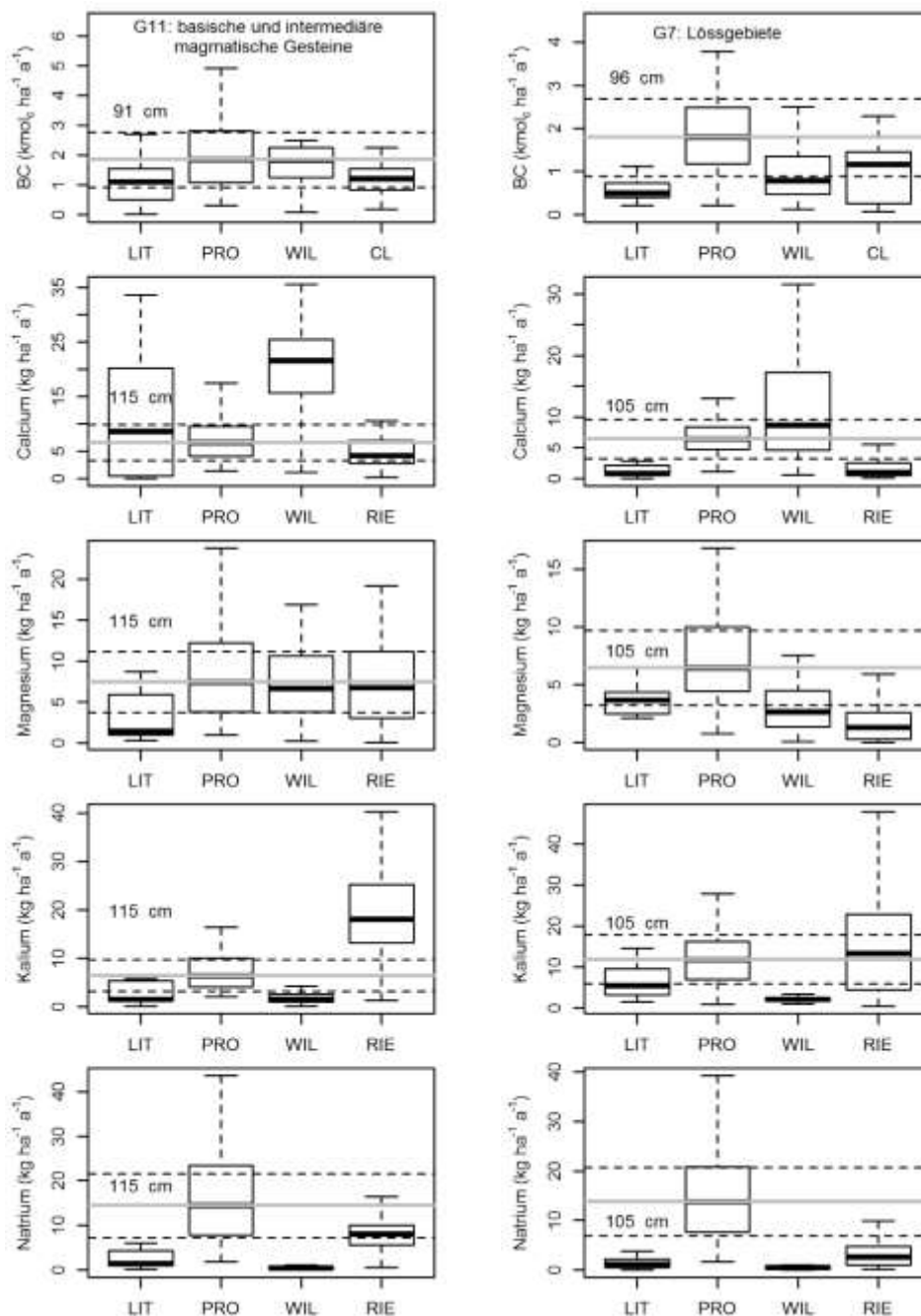


Abb. 6.3: Verwitterungsraten verschiedener Methoden für die BZE-Punkte der Substratgruppe „basische und intermediäre Magmatite“ (l.) und Böden der „Lössgebiete“ (r.). Die graue Linie kennzeichnet den Median der PROFILE-Modellierungen und die gestrichelten Linien eine 50 %ige Abweichung vom Median. Die cm-Angaben kennzeichnen die betrachtete Tiefe. PRO: PROFILE; WIL: Ansatz von von Wilpert et al. (2011); RIE: Ansatz von Riek et al. (2015); LIT: Literatur; CL: Critical Loads (Posch et al. 2015).

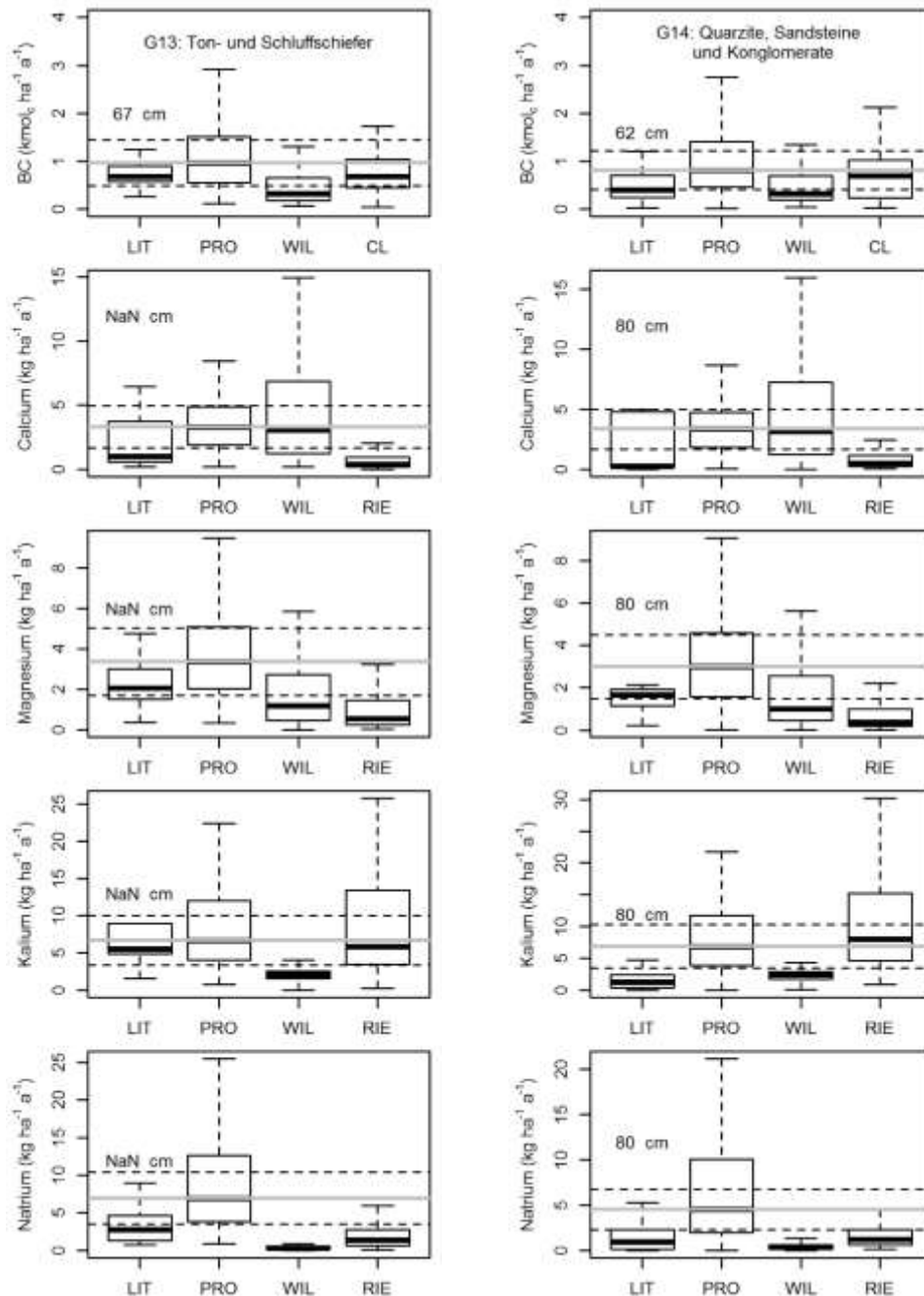


Abb. 6.4: Verwitterungsraten verschiedener Methoden für die BZE-Punkte der Substratgruppe „Ton- & Schluffschiefer“ (l.) und „Quarzite, Sandsteine und Konglomerate“ (r.). Die graue Linie kennzeichnet den Median der PROFILE-Modellierungen und die gestrichelten Linien eine 50 %ige Abweichung vom Median. Die cm-Angaben kennzeichnen die betrachtete Tiefe, NaN: keine Angabe zur Bezugstiefe. PRO: PROFILE; WIL: Ansatz von von Wilpert et al. (2011); RIE: Ansatz von Riek et al. (2015); LIT: Literatur; CL: Critical Loads (Posch et al. 2015).

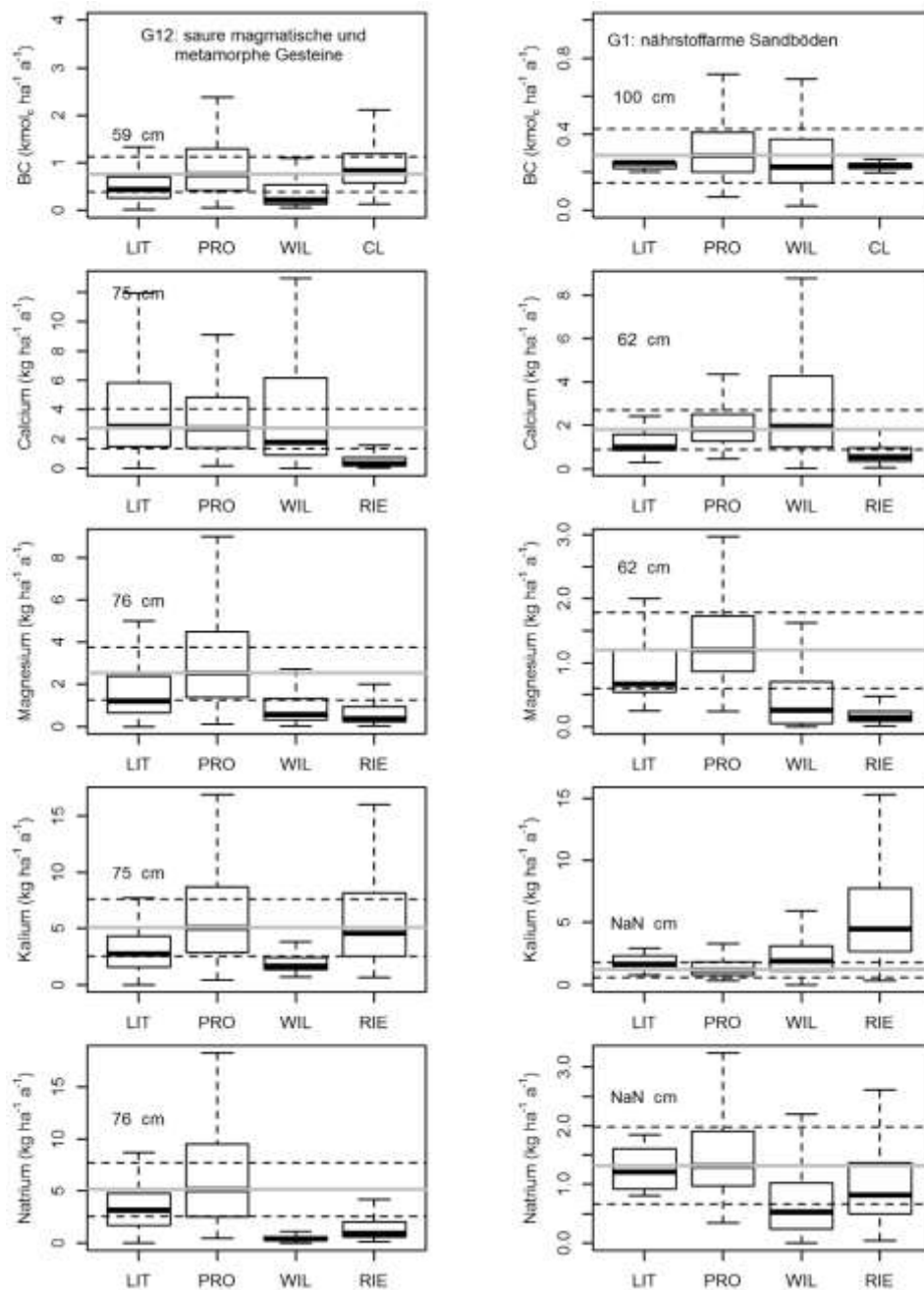


Abb. 6.5: Verwitterungsraten verschiedener Methoden für die BZE-Punkte der Substratgruppe „saure magmatische und metamorphe Gesteine“ (l.) und „nährstoffarme Sandböden“ (r.). Die graue Linie kennzeichnet den Median der PROFILE-Modellierungen und die gestrichelten Linien eine 50 %ige Abweichung vom Median. Die cm-Angaben kennzeichnen die betrachtete Tiefe, NaN: keine Angabe zur Bezugstiefe. PRO: PROFILE; WIL: Ansatz von von Wilpert et al. (2011); RIE: Ansatz von Riek et al. (2015); LIT: Literatur; CL: Critical Loads (Posch et al. 2015).

Insbesondere die Verwitterungsraten aus der Literatur (LIT) sind sehr gering. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei dieser Substratgruppe (G7) erwartungsgemäß um eine sehr heterogene Gruppe hinsichtlich des Basenangebotes und der Versauerungstiefe handelt. Entsprechend kann die Vergleichbarkeit zu den Literaturangaben eingeschränkt sein. Auf sehr basenreichen und sehr basenarmen Substraten liefern PRO und CL auch vergleichbare Ergebnisse zu WIL. Das obere und untere Quantil liegt innerhalb des 50 % Unsicherheitsbereiches des Medians der PROFILE-Modellierung. Bei Böden mit mittlerer Basenversorgung zeigt WIL jedoch sehr niedrige Werte, die teilweise auch noch deutlich unter den Literaturangaben (G12, G13) liegen.

Bei den **Calcium**-Verwitterungsraten sind die Angaben von PRO nur für die G11 und G12 gut mit den Literaturangaben vergleichbar. Bei letztgenannten Raten ist auch die mittlere Bezugstiefe zu beachten (häufig fehlen jedoch Angaben zur Bezugstiefe). PRO zeigt für basenreiche Standorte geringere Raten als WIL, wobei WIL insbesondere bei der Substratgruppe G11 auffällig hohe Werte liefert. Demgegenüber sind die Ergebnisse für basenarme Böden von PRO und WIL recht ähnlich. Mit dem Verfahren nach RIE ergeben sich generell die geringsten Verwitterungsraten für Calcium.

Für die Substratgruppe G11 zeigen sich für **Magnesium** recht ähnliche Werte für PRO, WIL und RIE. Bei den anderen Substratgruppen ergeben sich die höchsten Raten für PRO und die niedrigsten für RIE. Insgesamt zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen PRO einerseits und WIL bzw. RIE andererseits. Die Gruppe der LIT-Werte ordnen sich zwischen PRO und WIL ein.

Mit Ausnahme der sehr nährstoffarmen Sandböden zeigen sich für das Element **Kalium** bei PRO deutlich höhere Verwitterungsraten als bei WIL. Letztgenannter Ansatz liefert für Kalium insgesamt auffallend niedrige Werte. Demgegenüber sind die Raten von PRO und RIE ähnlicher. Dieses gilt jedoch nicht für die „nährstoffarmen Sande“ und die „basischen und intermediären magmatischen Gesteine“. Bei diesen Böden sind die Werte nach RIE ausgeprägt hoch. Ein Vergleich der LIT-Werte mit den anderen dargestellten Methoden zeigt sehr uneinheitliche Tendenzen.

Bis auf die nährstoffarmen Sande ergeben sich bei PRO für **Natrium** die mit Abstand höchsten Freisetzungsraten durch die Verwitterung. Bei WIL hingegen zeigen sich teilweise extrem niedrige Werte mit einer deutlich geringeren absoluten Streuung in der jeweiligen Substratgruppe. Die LIT-Angaben sind ähnlich zu RIE und somit deutlich unter PRO, mit Ausnahme der „sauren magmatischen und metamorphen Gesteine“.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die mit PROFILE ermittelten Verwitterungsraten an basischen Kationen i.d.R. gut mit dem Critical-Loads-Verfahren (Median) übereinstimmen. Hinsichtlich der Angaben aus der Literatur sind sie jedoch in der Regel leicht erhöht. Die elementspezifischen Verwitterungsraten unterscheiden sich z.T. wesentlich stärker zwischen den Verfahren. Diese gilt insbesondere für Magnesium bei WIL, für Kalium bei RIE und für Natrium bei PRO.

6.4 Diskussion und Bewertung

6.4.1 Evaluierung der Verwitterungsoberflächen

Zur Einschätzung der Güte der verwendeten Schätzfunktionen wurde ein Datensatz mit Verwitterungsoberflächen aus der Literatur (Hodson et al. 1998a, Hodson et al. 1998b, Turner et al. 2010) zusammengestellt und an diesem alle sechs Schätzfunktionen (vgl. Tab. 6.2) angewendet (Tab. 6.8, Abb. 6.6). Im Bestimmtheitsmaß und RMSE bildet das Modell von Hodson et al. (1998b) die Oberflächen am besten ab. Dies entspricht den Erwartungen, da das Modell z.T. (44 von 63 Datensätzen) anhand der verwendeten Datenbasis parametrisiert wurde. Vor diesem Hintergrund ist es umso bemerkenswerter, dass insbesondere die Modelle 1 und 6 die Verwitterungsoberfläche in einer vergleichbaren Qualität abbilden können. Die Aussage von Hodson et al. (1998a), dass das Modell von Sverdrup (1996) nicht in der Lage sei, die von ihm gemessenen BET (Brunauer, Emmett und Teller)-Oberflächen abzubilden, trifft demnach nicht zu und basiert auf einem Rechenfehler von Hodson et al. (1998a) (vgl. auch Koptsik et al. 2002). Die großen Abweichungen der Funktionen von Whitfield & Reid (2013) resultieren vermutlich daher, dass diese an einen Datensatz angepasst wurden, der viele Bodenproben mit sehr hohen Verwitterungsoberflächen (max. $14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) enthält.

Tab. 6.8: Kurzübersicht der statistischen Kenngrößen (R^2 : Bestimmtheitsmaß, RMSE: mittlerer Quadratwurzelfehler [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$], MR: mittlerer Fehler [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$], n: Anzahl Messwerte) der in der Tab. 6.2 angeführten Modelle.

| Modell | Quelle | R^2 | RMSE | MR | n |
|--------|--|-------|------|-------|----|
| 1 | Sverdrup & Warfvinge (1993a) | 0,37 | 0,37 | 0,08 | 63 |
| 2 | Sverdrup (1996) | 0,36 | 0,41 | 0,19 | 63 |
| 3 | Hodson et al. (1998b) | 0,39 | 0,36 | 0,10 | 63 |
| 4 | Whitfield & Reid (2013) | 0,27 | 1,49 | -1,01 | 63 |
| 5 | Whitfield & Reid (2013) ($< 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) | 0,28 | 0,62 | -0,41 | 63 |
| 6 | Phelan et al. (2014) | 0,37 | 0,37 | 0,08 | 63 |

Ein häufiger Kritikpunkt an der Pedotransferfunktion von Sverdrup & Warfvinge (1993a) ist, dass sie streng genommen nur für Böden mit Tongehalten $< 20 \%$ belastbare Ergebnisse liefert (Hodson et al. 1998b). Daher ist die Funktion von Phelan et al. (2014) (= Modell 6) entwickelt worden, um eine Überschätzung der effektiven Oberfläche in Böden mit Tongehalten $> 20 \%$ zu verhindern (Phelan et al. 2014). Die erwartete Verbesserung konnte jedoch am Validierungsdatensatz aufgrund der geringen Tongehalte nicht überprüft werden. Testsimulationen mit PROFILE haben jedoch gezeigt, dass mit dem Modell 6 plausible Abschätzungen der Verwitterungsraten (insbesondere bei Kalium) möglich sind. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Verwitterungsoberfläche zumindest grob und relativ unverzerrt mit der Funktion von Phelan et al. (2014) abgeschätzt werden kann.

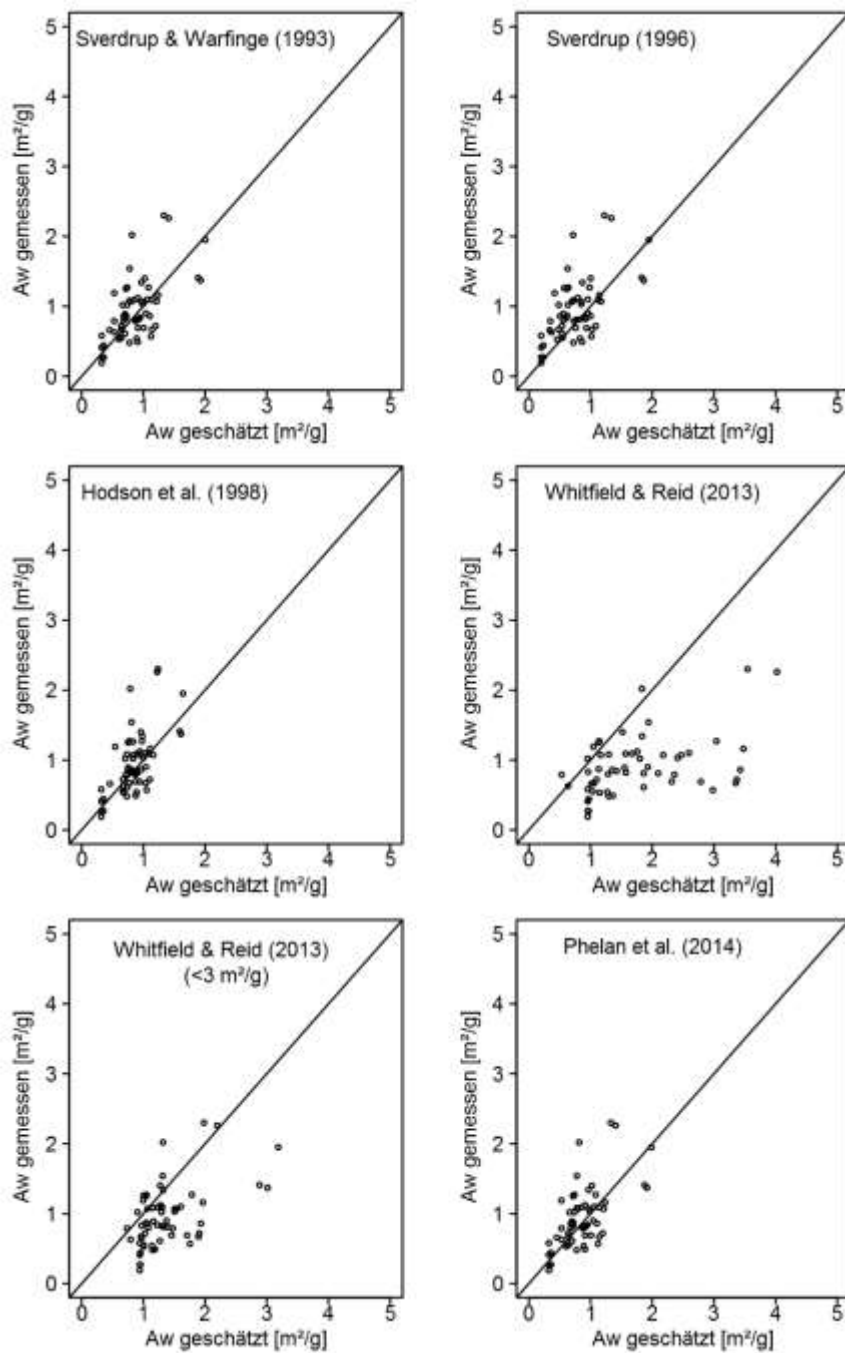


Abb. 6.6: Beziehung zwischen geschätzter und gemessener BET-Oberfläche (vgl. Tab. 6.4).
Datengrundlagen: Hodson et al. (1998a), Hodson et al. (1998b), Turner et al. (2010).

6.4.2 Ableitung des normativen Mineralbestandes

Bei der Anwendung von PROFILE wird häufig ein normativer Mineralbestand an Stelle der tatsächlichen Mineralzusammensetzung verwendet (Duchesne & Houle 2008, Erlandsson et al. 2016). Durch Mineralanalysen ermittelte Verhältnisse konkreter Standorte können damit nur bedingt beschrieben werden, auch wenn z.T. recht gute Übereinstimmungen erreicht werden (Koseva et al. 2010, Posch & Kurz 2007). Entscheidend ist aber, dass die ermittelten Verwitterungsraten keine signifikanten Unterschiede zu denen aufweisen, die sich bei Verwendung von gemessenen Mineralgehalten ergeben. Von Koseva et al. (2010) wurden umfangreiche Untersuchungen zu den Auswirkungen der Verwendung modellierter (A2M) im Vergleich zu gemessenen Mineralzusammensetzung durchgeführt. Die Ergebnisse des Modellvergleiches deuten darauf hin, dass die Verwitterungsraten für die Summe basischer Kationen auch bei Verwendung modellierter Mineralanteile gut wiedergegeben werden (Tab. 6.9). Allerdings scheint es zu einer Unterschätzung der Calciumverwitterung bei gleichzeitiger Überschätzung der Freisetzungsraten an Magnesium und Kalium zu kommen.

Tab. 6.9: Vergleich von mit PROFILE ermittelten Verwitterungsraten bei gemessenem und modelliertem Mineralbestand (Daten aus Koseva et al. 2010).

| Basische Kationen | Verwitterungsraten [kmol _c ha ⁻¹ a ⁻¹] | | | |
|--------------------------|--|-------|------------|-------|
| | Mineralzusammensetzung | | | |
| | gemessen | | modelliert | |
| | Mittelwert | SE | Mittelwert | SE |
| Ca ²⁺ | 0,231 | 0,048 | 0,178 | 0,043 |
| Mg ²⁺ | 0,160 | 0,038 | 0,213 | 0,034 |
| K ⁺ | 0,060 | 0,013 | 0,070 | 0,012 |
| Na ⁺ | 0,177 | 0,036 | 0,168 | 0,035 |
| Summe basischer Kationen | 0,628 | 0,132 | 0,629 | 0,110 |

Ein entsprechender Vergleich von Holmqvist et al. (1997) kommt zu dem Ergebnis, dass die Verwendung von normativen Mineralbeständen zu vergleichbaren, aber leicht erhöhten Verwitterungsraten führt. Ursache kann das unterschiedliche Vorkommen verschiedener Minerale bzw. Mineralgruppen in unterschiedlichen Korngrößenfraktionen sein. So sind z.B. Feldspäte vornehmlich in der Sandfraktion, Tonminerale dagegen im Tonanteil des Bodens zu finden. Demgemäß stellt auch Dultz (2001) fest, dass: „[...] aufgrund der Abhängigkeit der mineralogischen Zusammensetzung und der spezifischen Oberfläche von der Korngröße, die Korngrößenzusammensetzung von Böden ein ausschlaggebender Faktor für die Verwitterungsrate ist. Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung von alt- und jungpleistozänen Sedimenten bei entsprechenden Korngrößen sind dabei von geringer Bedeutung“. Letztendlich wird die angesprochene Bedeutung der jeweiligen Faktoren auch beim CL-Ansatz berücksichtigt. Bei der Festlegung der Verwitterungsrate kommt der Texturklasse eine wesentlich stärkere Bedeutung zu als der Ausgangsgesteinsgruppe (vgl. Tab. 6.1).

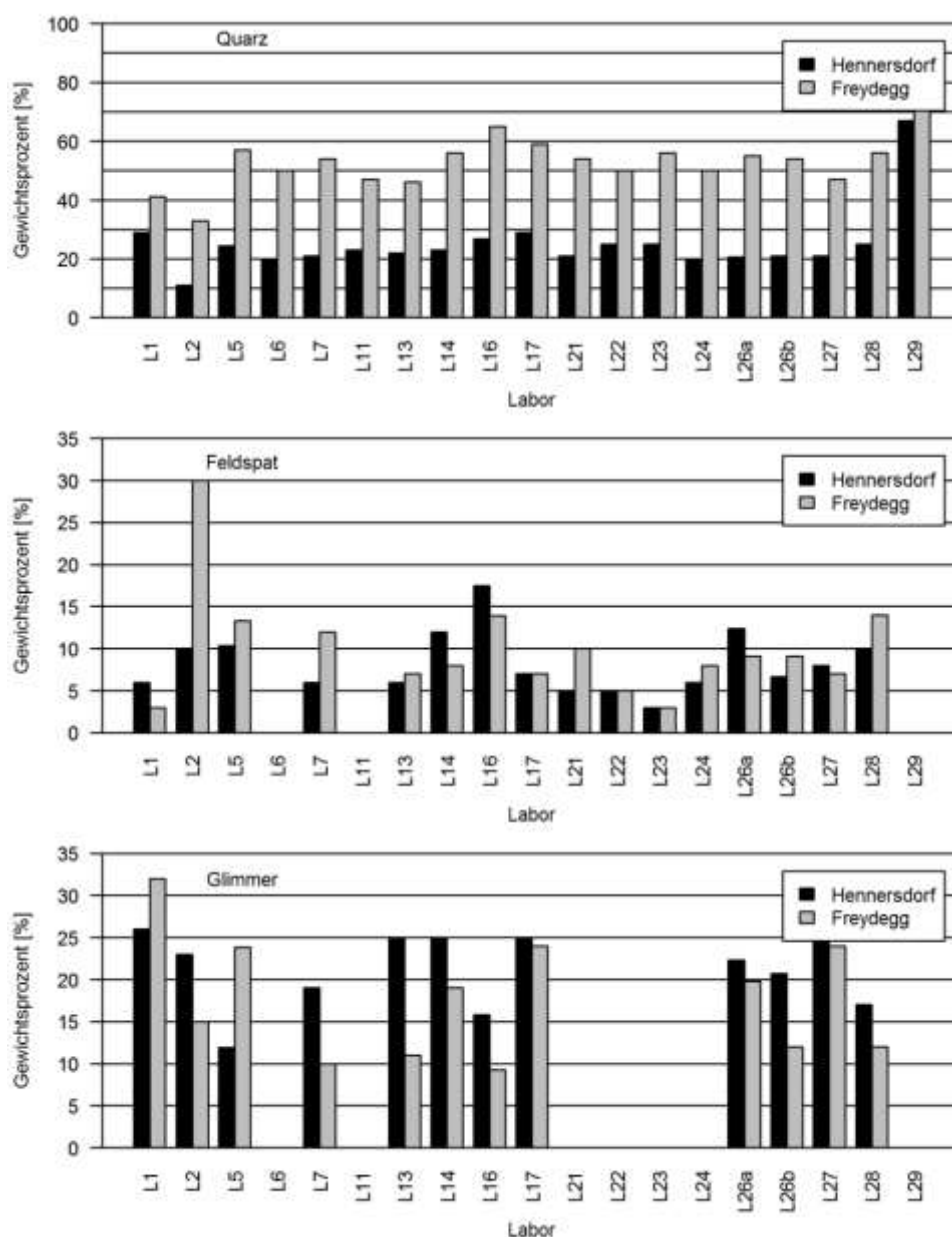


Abb. 6.7: Vergleich der mineralogischen Zusammensetzung der Standorte Hennersdorf und Freydegg bei Ermittlung in verschiedenen Laboren (Datengrundlage: Ottner et al. 2000).

Bezüglich der verwendeten Mineralogie muss weiterhin berücksichtigt werden, dass eine eindeutige laboranalytische Ermittlung des Mineralbestandes kein triviales Problem darstellt. Entsprechend hat ein Ringversuch zur quantitativen Tonmineralanalyse (Ottner et al. 2000) gezeigt, zu welchen unterschiedlichen Ergebnissen die mineralogische Bestimmung in verschiedenen Laboren kommt (vgl. Abb. 6.7). Die Unsicherheiten bei der labor-

analytischen Bestimmung entsprechen denen bei der Bestimmung mit A2M (vgl. Posch & Kurz 2007). So unterscheiden sich die aus dem Ringversuch von Ottner et al. (2000) berechneten mittleren Unsicherheiten für Quarz, Feldspat und Glimmer (17 %, 52 % und 76 %) nicht wesentlich von denen, die bei Verwendung von A2M auftreten (Abb. 6.8).

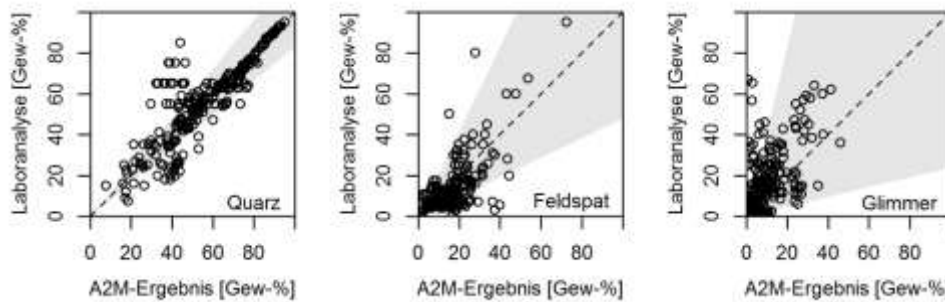


Abb. 6.8: Vergleich der mineralogischen Zusammensetzung nach laboranalytischer Ermittlung mit den Ergebnissen von A2M für Standorte mit Mineralanalysen (BZE, Level II und Literatur). Die grauen Bereichen beschreiben den Unsicherheitsbereich bei Laboranalysen (Quarz: 17 %, Feldspat: 52 %, Glimmer 76 %).

Übergreifend ist die erforderliche Genauigkeit bei der Ermittlung der Mineralogie sehr stark von der Korngrößenzusammensetzung und der relativen Verwitterungsrate abhängig. Je feiner die Bodentextur ist und je schneller sich ein Mineral auflöst, desto größer ist die erforderliche Genauigkeit (Sverdrup et al. 1992).

6.4.3 Unsicherheiten der modellierten Verwitterungsraten

Wie in der Einleitung schon betont, ist die Abschätzung von Verwitterungsraten mit erheblichen Unsicherheiten verbunden. Studien, die sich mit Unsicherheitsbetrachtungen beschäftigen haben, kommen zu recht unterschiedlichen Größenordnungen. Von Kolka et al. (1996) und Wesselink et al. (1994) werden Unsicherheiten von 25 % genannt. Etwas größere Unsicherheiten wurden von Jönsson et al. (1995a) und Dultz (2001) mit 40 % bzw. 75 % ermittelt. Nach Hodson & Langan (1999) besitzen die meisten Methoden für die Ermittlung der Verwitterungsraten eine Genauigkeit von ± 50 %. Wesentlich höhere Unsicherheiten von 100 % und 250 % geben Hodson et al. (1996, 1997) an. Größenordnungen von über 100 % ergeben auch die Studien von Klaminder et al. (2011) mit 98–110 % und Futter et al. (2012) mit 33–300 % beim Vergleich verschiedener Methoden zur Abschätzung der Verwitterungsrate. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die unterschiedlichen Verwitterungsraten eines Standorts häufig über Methoden ermittelt wurden, die sehr unterschiedliche Tiefenbereiche und räumliche Skalen (Bodenprofil, Einzugsgebiet) berücksichtigen. Damit können bereits die Unsicherheiten bzw. Abweichungen bei der Ermittlung der Eingangsdaten für die jeweilige Methode zur Verwitterungsbestimmung erheblich sein (z.B. Ermittlung von Deposition und Nährelemententzügen für Einzugsgebiete, inhomogene Gesteinszusammensetzung in Einzugsgebieten usw.). Dies gilt auch für die häufig unterschiedliche Berücksichtigung des Skelettgehaltes (Skelettkorrektur) bei der Berechnung der Verwitte-

rung (vgl. auch Starr et al. 1998, 2014 und Klaminder et al. 2011). Entsprechend ist beim Vergleich von Verwitterungsraten, die mit verschiedenen Methoden ermittelt worden sind, immer auch der methodische Ansatz zu berücksichtigen. Mit PROFILE ermittelte Verwitterungsraten haben für den jeweiligen Punkt Gültigkeit, wohingegen Elementbilanzen aus Einzugsgebietsstudien über einen größeren und in der Regel inhomogenen Bereich integrieren.

Bei Verwitterungsmodellierungen mit PROFILE resultiert ein großer Anteil der Unsicherheit aus der Abschätzung von Bodenwassergehalt und Verwitterungsoberflächen. Nach Hodson et al. (1996) führt eine Erhöhung des Bodenwassergehalts von 20 Vol% auf 40 Vol% je nach vorkommenden Mineralien zu einer Veränderung der Verwitterungsrate von bis zu 120 %. Der Einfluss der Verwitterungsoberfläche ist bereits hinreichend diskutiert und untersucht worden (vgl. Kapitel 6.4.1). Verschiedene Untersuchungen weisen darüber hinaus auf die Bedeutung des Bodenskeletts hin (Corti et al. 1998, Hildebrand et al. 2000, Keilen et al. 1976). In PROFILE, Version 5.1, bestehen zwar Möglichkeiten, das Bodenskelett bei der Berechnung stärker zu berücksichtigen, da sich jedoch die chemischen Analysen des Mineralbodens auf den Feinboden beziehen, führt dieses zu Problemen bei der inhaltlichen Modellkonsistenz. Entsprechend wurde bei den hier vorgestellten Simulationen von einer Berücksichtigung der Skelettoberfläche bei der Verwitterungsmodellierung abgesehen.

Trotz all der angesprochenen Unsicherheiten zeigen die vorgestellten Vergleiche (vgl. Kapitel 6.3, Abb. 6.5 bis Abb. 6.7), dass für die einzelnen Gesteinsgruppen zumindest der Median der Verwitterungsraten in der Regel innerhalb des 50 %igen Unsicherheitsbereichs zu finden ist und sich entsprechend die Freisetzungsraten von basischen Kationen auch mit dem einfachen Ansatz nach von Wilpert et al. 2011 sehr plausibel abschätzen lassen. Auch der Vergleich der mit PROFILE modellierten Verwitterungsraten für basische Kationen mit denen nach dem Critical-Loads-Ansatz auf Plot-Ebene zeigt, dass sich mit wenigen Ausnahmen die Abweichungen innerhalb des 50 %igen Unsicherheitsbereiches befinden (Abb. 6.9). Bei dieser Gegenüberstellung wurden allerdings Karbonatstandorte aufgrund der schlechten methodischen Vergleichbarkeit (vgl. Kapitel 6.3.1) nicht berücksichtigt. Es muss an dieser Stelle nochmals hervorgehoben werden, dass die mit PROFILE ermittelten Größenordnungen auch für die Karbonatstandorte in einem plausiblen Rahmen liegen (vgl. auch Tab. 6.4). Auch in der benachbarten Schweiz variierten die Verwitterungsraten in einem Bereich zwischen 0,013 und 25 $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ (Eggenberger & Kurz 2000). Von letztgenannten Autoren wurden die hohen Raten von über 20 $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ auf ihre Plausibilität hinsichtlich der Lösungskinetik mit dem Modell PHREEQE (Parkhurst & Apello 1999) geprüft und als belastbar eingeschätzt. Auch ein Vergleich mit den für diese Standorte abgeschätzten Sickerwasserausträgen (vgl. Kapitel 9) bestätigt diese Einschätzung. Die ermittelten jährlichen Sickerwasserausträge von Karbonatstandorten im Kalkalpin (Göttlein et al. 2014) zeigen Austräge von Calcium und Magnesium, die in einer vergleichbaren Größenordnung zu den mit PROFILE ermittelten Verwitterungsraten liegen.

Gegenüber den Unsicherheiten bei der Ermittlung der Summe der basischen Kationen dürften die Unsicherheiten der Verwitterungsraten einzelnen Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) etwas höher liegen (vgl. Abb. 6.3 bis Abb. 6.5). Eine Größenordnung von 50–70 % entspricht

auch in etwa dem Mittel der in den unterschiedlichsten Studien genannten Unsicherheiten. Zusätzlich systematische Verschiebungen bei der Abschätzung von Verwitterungsraten einzelner Elemente spiegeln sich methodisch bedingt in den Ergebnissen der verschiedenen Ansätze wider. Der Ansatz nach von Wilpert et al. (2011) zeigt aufgrund der hohen Mobilität von Magnesium Probleme bei der Ableitung der Verwitterungsverhältnisse anhand der Austauscherbelegung (vgl. auch Kapitel 6.3). Vergleichbare methodische Unsicherheiten treten bei den Kaliumverwitterungsraten nach Riek et al. (2015) auf. Hier führen hohe Gesamtgehalte an Kalium zu sehr hohen Verwitterungsraten, die im Vergleich zu den Angaben aus der Literatur eher unwahrscheinlich sind (vgl. Abb. 6.3 bis Abb. 6.5). Die Abhängigkeit der Freisetzung und Fixierung von der K^+ -Bilanz (Andrist-Rangel et al. 2013) wird anscheinend durch die Austauscherbelegung besser abgebildet als durch die Gesamtgehalte. Zu den Kaliumgesamtgehalten muss noch angemerkt werden, dass sie nur z.T. gemessen und ansonsten mit Transferfunktionen aus den K^+ -Werten im Königswasseraufschluss abgeleitet wurden. Nach Höhle et al. (2016) hat sich jedoch gezeigt, dass einzelne Labore gerichtete Abweichungen aufweisen. Als Ursache wird der unterschiedliche Grad der Mahlung der Proben genannt (vgl. auch Houba et al. 1993). Nach den Untersuchungen im Kapitel 5 beträgt die Abweichung zwischen Sieben und Mahlen im Mittel 24 %, entsprechend dürfte die Abweichung durch unterschiedliche Mahlgrade erheblich geringer ausfallen. Generell beträgt die Variation bei Königswasseraufschlüssen sowohl innerhalb als auch zwischen den Laboren mindestens ± 10 %. Demnach dürfte der Fehler durch die unterschiedlichen Mahlgrade in den Ländern im Rahmen dieser Auswertung noch in einem vertretbaren Bereich liegen.

Zu den Unsicherheiten hinsichtlich der Verwitterungsraten ist noch anzumerken, dass die von Klaminder et al. (2011) und Futter et al. (2012) genannten Größenordnungen von bis zu 300 % doch etwas zu hoch gegriffen erscheinen. Wie Klaminder et al. (2011) selber zutreffend betonen, basiert ein Großteil der Unsicherheiten bei der Abschätzung der Verwitterungsraten auf der betrachteten Bilanzierungs-/Bodentiefe.

Die **Calcium**-Freisetzung zeigt bis auf wenige Ausnahmen die geringsten Abweichungen zwischen den verschiedenen Ansätzen (Abb. 6.3 bis Abb. 6.5). Da die Raten zu einem hohen Anteil auf Feldspäte der überwiegend verlagerungsresistenten Sand- und Schlufffraktionen zurückzuführen sind (Dultz 2001), können diese eventuell robuster geschätzt werden. Entsprechend zeigen sich auch wesentlich engere Beziehungen zur Basensättigung der jeweiligen Böden (vgl. Ansatz WIL).

Sowohl die unterschiedlichen Modellierungsansätze als auch die Literaturstudie weisen für **Magnesium** teilweise sehr geringe Verwitterungsraten aus. Dultz (2001) führt dieses auf die relativ leichte Mobilisierbarkeit von Magnesium, verbunden mit relativ geringen Stoffvorräten zurück. Dieses hat während der holozänen Bodenentwicklung zu einer starken Ausschöpfung der Magnesiumvorräte geführt, sodass die aktuelle Freisetzung von Magnesium in den oberen Bodenhorizonten gegenüber dem Ausgangsgestein deutlich reduziert ist. Entsprechend wurde während der Zeit der sogenannten „neuartigen Waldschäden“ vor allem der Magnesiummangel als überwiegende Störung in der Waldernährung gesehen (Hüttl & Schaaf 1997). Demzufolge konnte Dultz (2001) für die pleistozänen Sedimente in

Nordwestdeutschland ermitteln, dass die Freisetzungsraten an Natrium, Kalium und Calcium während der holozänen Bodenentwicklung weitestgehend konstant geblieben sind. Demgegenüber war für Magnesium aufgrund seiner starken Ausschöpfung ein deutlicher Rückgang der Freisetzungsraten festzustellen.

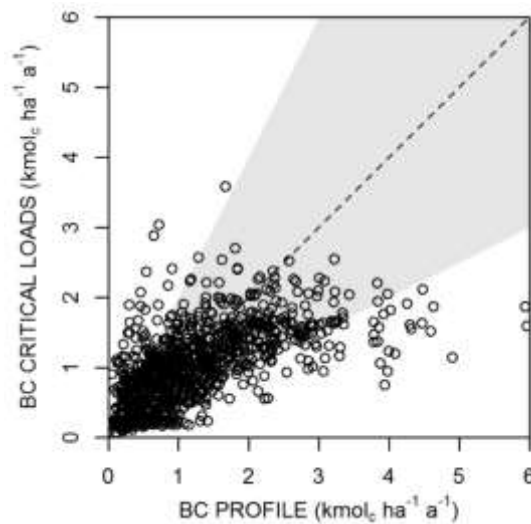


Abb. 6.9: Gegenüberstellung der nach dem Critical Loads Ansatz (Posch et al. 2015) ermittelten Verwitterungsraten basischer Kationen (BC) mit den im EnNa-Projekt berechneten Freisetzungen mit dem PROFILE-Modell. Der graue Bereich kennzeichnet eine 50 %ige Abweichung von der 1:1-Linie.

Große elementspezifische Unterschiede ergeben sich bei der Abschätzung von **Kalium** und insbesondere von **Natrium**. Hohe Verwitterungsraten von PROFILE hinsichtlich Kalium und Natrium sind aus der Literatur bekannt (Houle et al. 2012, Jönsson et al. 1995b). Die Überschätzung der Kaliumverwitterung konnte im Rahmen dieser Modellierungen durch das Setzen von Breaks (vgl. Kapitel 6.2.2) verhindert werden. Im Vergleich zu Literaturangaben und zu den Sickerwasserausträgen (vgl. Kapitel 8) kann von einer nur noch leichten Überschätzung ausgegangen werden. Im Vergleich zu vorangegangenen Studien, z.B. Jönsson et al. 1995b mit Raten von $14,5 \text{ kg ha}^{-1}\text{a}^{-1}$, hat sich die Kaliumverwitterung deutlich reduziert. Dagegen erscheinen die Na^+ -Verwitterungsraten nach wie vor etwas zu hoch. Ob dieses vorwiegend aus der Ableitung der Gesamtaufschlüsse aus Königswasser-aufschlüssen resultiert (vgl. Kapitel 5) oder ein Problem innerhalb von PROFILE darstellt, kann hier nicht abschließend geklärt werden. Auch andere Studien mit gemessener Mineralogie berichten davon, z.B. Houle et al. 2012. Für die Elementbilanzen der Nährstoffkationen Calcium, Magnesium und Kalium, die hier vornehmlich betrachtet werden sollen, ist es jedoch von nachrangiger Bedeutung. Insgesamt scheinen die im Rahmen dieses Projektes mit PROFILE ermittelten Verwitterungsraten in ihrer Tendenz über den Raten anderer Methoden und insbesondere über denen aus der Literatur zu liegen. Sie sind aber gut vergleichbar mit den Ergebnissen des Critical Loads-Ansatzes (vgl. Abb. 6.9). Entsprechend können die Abweichungen zu den Literaturstudien auch aus der unterschiedlichen Berück-

sichtigung der Standortverhältnisse (Korngrößenverteilung, Klima etc.) in den Datenkollektiven der einzelnen Methoden herrühren. Diese Einflussfaktoren der Verwitterung können bei einer ausschließlich gesteinsorientierten Gegenüberstellung nicht berücksichtigt werden. Eine weitere Ursache für eine leichte Überschätzung wäre in der Ableitung des normativen Mineralbestandes anhand von Gesamtaufschlüssen zu suchen (vgl. Holmqvist et al. 1997). Der Vergleich mit den Angaben aus der Literatur wird außerdem durch Bilanzierungstiefen erschwert, die zudem häufig ganz fehlen. Eine leichte Überschätzung der Verwitterungsraten erscheint auch deshalb vertretbar, da der Bilanzierungsraum von 90 cm insbesondere für Tieflandstandorte eher gering ausfällt und die Feinwurzelverteilung vieler Waldbäume auf Nährstoffaufnahme aus tieferen Bodenschichten hindeutet (Czajkowski et al. 2009, Raissi et al. 2009, Riek et al. 2015).

6.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Generell besteht ein großes Problem bei der messtechnischen Erfassung der Verwitterung, da der Verwitterungsfluss sehr schwer in einem zeitlichen Maßstab zu messen ist, der für forstliche Maßnahmen passend ist (Lucas et al. 2014). Daher wurde zur Abschätzung der Verwitterung auf etablierte Methoden und Schätzverfahren zurückgegriffen. Unter Verwendung von gemessenen Profilinformatoren der BZE II in Kombination mit regionalisierten (Klima, Deposition) und modellierten Eingangsdaten (Wasserhaushalt, Mineralogie, Verwitterungsoberfläche) ist es gelungen, für die überwiegende Anzahl der BZE II-Standorte mit dem chemischen Verwitterungsmodell PROFILE Freisetzungsraten für die Elemente Calcium, Magnesium und Kalium zu ermitteln. Innerhalb der zu erwartenden Unsicherheiten bei der Abschätzung von Verwitterungsraten (50–75 %) zeigen die abgeleiteten Raten im Vergleich mit anderen Ansätzen und gesteinspezifischen Angaben aus der Literatur Ergebnisse in einer entsprechenden Größenordnung, aber mit einer deutlich höheren standörtlichen Spezifität. Es zeigt sich, dass das Modell PROFILE trotz seiner umfangreichen Parametrisierung durchaus für eine Anwendung auf die Punkte der BZE II geeignet ist, wenn die notwendigen Eingangsdaten durch Analysen bzw. mit geeigneten Modellen und Pedotransferfunktionen ermittelt werden.

6.6 Literaturverzeichnis

- Aberg, G. A., G. Jaks, P. J. Hamilton. 1989. Weathering rates and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios: An isotopic approach. *Journal of Hydrology* 109: 65-78.
- Ahner, J., B. Ahrends, F. Engel, J. Hansen, S. Hentschel, R. Hurling, H. Meesenburg, U. Mestermacher, P. Meyer, B. Möhring, J. Nagel, R. Nagel, B. Pape, M. Rohde, H. Rumpf, M. Schmidt, M. Schmidt, H. Spellmann, J. Suttmöller. 2013. Waldentwicklungsszenarien für das Hessische Ried. Entscheidungsunterstützung vor dem Hintergrund sich beschleunigt ändernder Wasserhaushalts- und Klimabedingungen und den Anforderungen aus dem europäischen Schutzgebietssystem Natura 2000. Beiträge aus der Nordwestdeutschen Forstlichen Versuchsanstalt 10: 398 S.

- Ahrends, B., C. Döring, M. Jansen, H. Meesenburg. 2008. Unterschiedliche Nutzungsszenarien und ihre Auswirkungen auf die Basensättigung im Wurzelraum - Ergebnisse von Szenarienvergleichen in Teileinzugsgebieten der Großen Bramke. *Forst und Holz* 63 (12): 32-36.
- Ahrends, B., K. J. Meiwes, V. Stüber, M. Mindrup. 2014. Gis-gestütztes Bewertungsverfahren der Vollbaumnutzung in Niedersachsen. Methodendokumentation. Unveröff., 22 S.
- Akselsson, C., H. Sverdrup, J. Holmqvist. 2005. Estimating weathering rates of Swedish forest soils in different scales, using the PROFILE model and affiliated databases. *Journal of Sustainable Forestry* 21 (2-3): 117-129.
- Alveteg, M. 2006a. PROFILE 5.1 for Windows. Software Version. Update 30.06.2006. <http://www2.chemeng.lth.se>.
- Alveteg, M. 2006b. Changes in PROFILE between version 5.0 and 4.1. 4 S.
- Andrist-Rangel, Y., M. Simonsson, I. Öborn, S. Hillier. 2013. Acid-extractable potassium in agricultural soils: Source minerals assessed by differential and quantitative X-ray diffraction. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 176: 407-419.
- Arbeitskreis Standortkartierung. 2016. Forstliche Standortaufnahme. IHW-Verlag München. IHW-Verl. Eching bei München. 400 S.
- Arnold, P. W. 1960. Nature and mode of weathering of soil-potassium reserves. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 11: 285-292.
- Bain, D. C., A. Mellor, M. S. E. Robertson-Rintoul, S. T. Buckland. 1993. Variations in weathering processes and rates with time in a chronosequence of soils from Glen Feshie, Scotland. *Geoderma* 57: 275-293.
- Bain, D. C., A. Mellor, M. J. Wilson, M. L. Duthie. 1994. Chemical and mineralogical weathering rates and processes in an upland granitic till catchment in Scotland. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 73: 11-27.
- Bain, D. C., D. M. L. Duthie, C. M. Thomson. 1995. Rates and processes of mineral weathering in soils developed on greywackes and schales in the southern uplands of Scotland. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 85: 1069-1074.
- Bain, D. C., M. J. Roe, D. M. L. Duthie, C. M. Thomson. 2001. The influence of mineralogy on weathering rates and processes in an acid-sensitive granitic catchment. *Applied Geochemistry* 16: 931-937.
- Barkman, A., M. Alveteg. 2001. Identifying potentials for reducing uncertainty in critical load calculations using the PROFILE model. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 125: 33-54.
- Becker, R. 1999. Critical Load-PROFILE 4.2. Dokumentation (Deutsche Version). Modell und Handbuch unter: <http://www.oekodata.com>. Strausberg. 48 S.
- BMELV. 2006. Arbeitsanleitung für die zweite bundesweite Bodenzustandserhebung im Wald (BZE II). Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. 2. Aufl., Berlin.
- Brady, P. V., S. A. Carroll. 1994. Direct effects of CO₂ and temperature on silicate weathering: Possible implications for climate control. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (8): 1853-1856.
- Brantley, S. L. 2008. Kinetics of mineral dissolution. In: Brantley, S. L., J. D. Kubicki & A. F. White: Kinetics of water-rock interaction: 151-210.
- Clayton, J. L., W. F. Megahan. 1986. Erosional and chemical denudation rates in the southwestern Idaho batholith. *Earth Surf. Processes and Landforms* 11: 389-400.

- CLRTAP. 2016. Mapping critical loads for ecosystems, Chapter V of Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends. UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, accessed on 2016-08-18 at <http://www.icpmapping.org>
- Cools, N., B. de Vos. 2013. Forest Soil: Characterization, Sampling, Physical, and chemical analyses. In: Ferretti, M & R. Fischer: Forest Monitoring. Methods for terrestrial investigations in Europe with an overview of North America and Asia. Developments in environmental science, Elsevier. Amsterdam: 267-300.
- Corti, G., F. C. Ugolini, A. Agnelli. 1998. Classing soil skeleton (greater than two millimeters): Proposed approach and procedure. *Soil Science Society of America Journal* 62: 1620-1629.
- Cosby, B. J., G. M. Hornberger, J. N. Galloway, R. F. Wright. 1985. Modeling the effects of acid deposition: Assessment of a lumped-parameter model of soil water and streamwater chemistry. *Water Resources Research* 21: 51-63.
- Czajkowski, T., B. Ahrends, A. Bolte. 2009. Critical limits of soil water availability (CL-SWA) in forest trees - An approach based on plant water status. *vTI Agriculture and Forest Research* 59 (2): 87-93.
- de Vries, W., J. Kros, C. van der Salm. 1994. Long-term impacts of various emission deposition scenarios on dutch forest soils. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 75: 1-35.
- Duan, L., J. Hao, S. Xie, Z. Zhou, X. Ye. 2002. Determining weathering rates of soils in China. *Geoderma* 110: 205-225.
- Duchesne, L., D. Houle. 2008. Impact of nutrient removal through harvesting on the sustainability of the boreal forest. *Ecological Applications* 18: 1642-1651.
- Dultz, S. 2000. Effects of silicate weathering and lessivage on K-content in forest soils derived from Pleistocene sediments. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163: 299-305.
- Dultz, S. 2001. Veränderung des mineralogischen Stoffbestandes in Böden aus pleistozänen Sedimenten Nordwestdeutschland und deren Bedeutung für die Elementfreisetzung. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme der Universität Göttingen Reihe A* 172: 1-201.
- Eggenberger, U., D. Kurz. 2000. A soil acidification study using the PROFILE model on two contrasting regions in Switzerland. *Chemical Geology* 170 (1-4): 243-257.
- Egli, M., A. Mirabella, G. Sartori. 2008. The role of climate and vegetation in weathering and clay mineral formation in late quaternary soils of the swiss and italian alps. *Geomorphology* 102: 307-324.
- Erlandsson, M., E. H. Oelkers, K. H. Bishop, S. H., S. Belyazid, J. L. J. Ledesma, S. J. Köhler. 2016. Spatial and temporal variations of base cation release from chemical weathering on a hillslope scale. *Chemical Geology* 441: 1-12.
- Fichter, J., P. Bonnaud, M. P. Turpault, J. Ranger. 1998a. Quantitative determination of minerals in acid forest soils of granite. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 161 (2): 129-139.
- Fichter, J., E. Dambrine, M. P. Turpault, J. Ranger. 1998b. Base cation supply in spruce and beech ecosystems of the strengbach catchment (Vosges mountains, N-E-France). *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 104: 125-148.
- Fölster, H. 1985. Proton consumption rates in holocene and present-day weathering of acid forest soils. In: Drever, J. I: *The chemistry of weathering*. D. Reidel Publ. Dordrecht, Holland: 197-209.

- Futter, M. N., J. Klaminder, R. W. Lucas, H. Laudon, S. J. Köhler. 2012. Uncertainty in silicate mineral weathering rate estimates: source partitioning and policy implications. *Environmental Research Letters* 7: 8.
- Godderis, Y., L. Francois, A. Probst, J. Schott, D. Moncoulon, D. Labat, D. Viville. 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 1128-1147.
- Golubev, S. V., O. S. Pokrovsky, J. Schott. 2005. Experimental determination of the effect of dissolved CO₂ on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25°C. *Chemical Geology* 217: 227-238.
- Göttlein, A., K. Katzensteiner, A. Rothe. 2014. Standortsicherung im Kalkalpin - SicALP. Abschlußbericht zum Forschungsprojekt INTERREG BY/Ö J00183. Forstliche Forschungsberichte München 212: 161.
- Grüneberg, E., D. Ziche, N. Wellbrock. 2014. Organic carbon stocks and sequestration rates of forest soils in Germany. *Global Change Biology* 20: 2644-2662.
- Hildebrand, E. E., K. von Wilpert, M. Kohler. 2000. Ionenspeicher- und Mobilisierungspotentiale im Skelett und Feinboden des Standortes Conventwald bei unterschiedlichen Depositionsszenarien. Abschlußbericht PEF196009, Universität Freiburg & FVA Baden-Württemberg, 157 S.
- Hodson, M. E., S. Langan. 1999. Considerations of uncertainty in setting critical loads of acidity of soils: the role of weathering rate determination. *Environmental Pollution* 106 (1): 73-81.
- Hodson, M. E., S. J. Langan, M. J. Wilson. 1996. A sensitivity analysis of the PROFILE model in relation to the calculation of soil weathering rates. *Applied Geochemistry* 11: 835-844.
- Hodson, M. E., S. J. Langan, M. J. Wilson. 1997. A critical evaluation of the use of the PROFILE model in calculating mineral weathering rates. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 98: 79-104.
- Hodson, M. E., S. J. Langan, F. M. Kennedy, D. C. Bain. 1998a. Variation in soil surface area in a chronosequence of soils from Glen Feshie, Scotland and its implications for mineral weathering rate calculations. *Geoderma* 85: 1-18.
- Hodson, M. E., S. J. Langan, S. Meriau. 1998b. Determination of mineral surface area in relation to the calculation of weathering rates. *Geoderma* 83: 35-54.
- Höhle, J., N. König, L. Hilbrig, J. Bielefeld, D. Ziche, E. Grüneberg, N. Eickenscheidt, B. Ahrends, N. Wellbrock. 2016. Methodenüberblick und Qualitätssicherung. In: Wellbrock, N., A. Bolte, H. Flessa: Dynamik und räumliche Muster forstlicher Standorte in Deutschland: Ergebnisse der Bodenzustandserhebung im Wald 2006 bis 2008. Thünen Report, 43. Johann-Heinrich von Thünen-Institut. Braunschweig. 6-43.
- Holmqvist, J., H. Sverdrup, D. Kurz. 1997. Differences between measured and modelled mineralogy and the effect on the weathering rate. Seventh annual V. M. Goldschmidt Conference. www.lpi.usra.edu/meetings/gold/pdf/2267.pdf.
- Houle, D., P. Lamoureux, N. Bélanger, M. Bouchard, C. Gagon, S. Couture, A. Bouffard. 2012. Soil weathering rates in 21 catchments of the Canadian Shield. *Hydrology and Earth System Sciences* 16: 685-697.
- Houba, V. J. G., W. J. Chardon, K. Roeise. 1993. Influence of grinding of soil on apparent chemical composition. *Communications in Soil Science & Plant Analysis* 24 (13-14): 1591-1602.
- Hüttl, R. F., W. Schaaf. 1997. Magnesium Deficiency in Forest Ecosystems. *Nutrients in Ecosystems*, 1. 362 S.

- Jackson, R. B., J. Canadell, J. R. Ehleringer, H. A. Mooney, O. E. Sala, E. D. Schulze. 1996. A global analysis of root distributions for terrestrial biomes. *Oecologia* 108: 389-411.
- Johansson, M., T. Tarvainen. 1997. Estimation of weathering rates for critical load calculations in Finland. *Environmental Geology* 29 (3-4): 158-164.
- Jönsson, C., P. Warfvinge, H. Sverdrup. 1995a. Uncertainty in predicting weathering rate and environmental stress factors with the PROFILE model. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 81: 1-23.
- Jönsson, C., P. Warfvinge, H. Sverdrup. 1995b. Application of the SAFE model to the Solling spruce site. *Ecological Modelling* 83: 85-96.
- Kirkwood, D. E., H. W. Nesbitt. 1991. Formation and evolution of soils from an acidified watershed: Plastic Lake, Ontario, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 1295-1308.
- Keilen, K., K. Stahr, H. W. Zöttl. 1976. Elementselektive Verwitterung und Verlagerung in Böden auf Bärhaldegranit und ihre Bilanzierung. *Zeitschrift Für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 5: 565-579.
- Klaminder, J., R. W. Lucas, M. N. Futter, K. H. Bishop, S. J. Köhler, G. Egnell, H. Laudon. 2011. Silicate mineral weathering rate estimates: Are they precise enough to be useful when predicting the recovery of nutrient pools after harvesting? *Forest Ecology and Management* 261: 1-9.
- Kolka, R. K., D. F. Grigal, E. A. Nater. 1996. Forest soil mineral weathering rates: use of multiple approaches. *Geoderma* 73: 1-21.
- Koptsik, G., S. Teveldal, D. Aamlid, K. Venn. 1999. Calculations of weathering rate and soil solution chemistry for forest soils in the Norwegian-Russian border area with the PROFILE model. *Applied Geochemistry* 14: 173-185.
- Koptsik, G., S. Teveldal, S. Koptsik, L. Srand. 2002. Calculations of weathering rate and soil solution chemistry for forest soils in the Norwegian-Russian border area with the PROFILE model. A reply to the comment by M. E. Hodson. *Applied Geochemistry* 17: 123-127.
- Koseva, I. S., S. A. Watmough, J. Aherne. 2010. Estimating base cation weathering rates in Canadian forest soils using a simple texture-based model. *Biogeochemistry* 2010: 183-196.
- Langan, S. J., M. E. Modson, D. C. Bain, R. A. Skeffington, M. J. Wilson. 1995. A preliminary review of weathering rates in relation to their method of calculation for acid sensitive soil parent materials. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 85: 1075-1081.
- Langan, S. J., B. Reynolds, D. C. Bain. 1996. The calculation of base cation release from mineral weathering in soils derived from Palaeozoic greywackes and shales in upland UK. *Geoderma* 69: 275-285.
- Langan, S., M. E. Hodson, D. Bain, M. Hornung, B. Reynolds, J. Hall, L. Johnston. 2001. The role of minerals weathering rate determinations in generating uncertainties in the calculation of critical loads of acidity and their exceedance. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 1: 299-312.
- Lelong, F., C. Dupraz, P. Durand, J. F. Didon-Lescont. 1990. Effects of vegetation type on the biogeochemistry of small catchments (Mont Lozere, France). *Journal of Hydrology* 116: 125-145.
- Likens, G. E., F. M. Bormann, R. S. Pierce, J. S. Eaton, N. M. Johnson. 1977. *Biochemistry of a Forested Ecosystem*. Springer. New York. 146 S.

- Lucas, R. W., H. Holmström, T. Låmas. 2014. Intensive forest harvesting and pools of base cations in forest ecosystems: A modeling study using the Heureka decision support system. *Forest Ecology and Management* 325: 26-36.
- Malessa, V., B. Ahrends. 2001. Algorithmus der Silikatverwitterungsrate durch Implementierung des Modells "PROFILE" von Sverdrup & Warfvinge in das Verfahren AcidProgress. *Arbeitshefte Boden* 2: 144-155.
- Malessa, V., B. Ahrends, P. Schall. 2001. Ableitung der Verwitterungsdeckenmächtigkeit. *Arbeitshefte Boden* 2001 (2): 45-52.
- Meesenburg, H. 2005. Lange Bramke forest research site. *Acid Rain* 2005: 12-19.
- Melkerud, P.-A., D. Bain, M. T. Olsson. 2003. Historical weathering based on chemical analyses of two spodosols in southern Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 3: 49-61.
- Mongeon, A., J. Aherne, S. A. Watmough. 2010. Steady-state critical loads of acidity for forest soils in the Georgia Basin, British Columbia. *Journal of Limnology* 69 (Suppl. 1): 193-200.
- Müller, U., A. Waldeck. 2011. Auswertungsmethoden im Bodenschutz – Dokumentation zur Methodenbank des Niedersächsischen Bodeninformationssystems (NIBIS®). *GeoBerichte* 19: 415.
- Nagel, H.-D., H.-D. Gregor. 1999. *Ökologische Belastungsgrenzen - Critical Loads & Levels. Ein internationales Konzept für die Luftreinhaltspolitik*. Springer. Berlin. 259 S.
- Nagel, H.-D., R. Becker, H. Eitner, P. Hübener, F. Kunze, A. Schlutow, G. Schütze, R. Weigelt-Kirchner. 2004. Critical Loads für Säure und eutrophierenden Stickstoff. *Förderkennzeichen* 200 85 212. Strausberg. 172 S.
- Nezat, C. A., J. D. Blum, A. Klaue, C. E. Johnson, T. G. Siccama. 2004. Influence of landscape position and vegetation on long-term weathering rates at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (14): 3065-3078.
- Olsson, M., K. Rosén, P.-A. Melkerud. 1993. Regional modelling of base cation losses from Swedish forest soils due to whole tree harvesting. *Applied Geochemistry* 8 (2): 189-194.
- Olsson, M. T., P.-A. Melkerud. 2000. Weathering in three podzolized pedons on glacial deposits in northern Sweden and central Finland. *Geoderma* 94: 149-161.
- Ottner, F., S. Gier, M. Kuderna, B. Schwaighofer. 2000. Results of an inter-laboratory comparison of methods for quantitative clay analysis. *Applied Clay Science* 17: 223-243.
- Quimet, R., L. Duchesne. 2005. Base cation mineral weathering and total release rates from soils in three calibrated forest watersheds on the Canadian Boreal Shield. *Canadian Journal of Soil Science* 85: 245-260.
- Parkhurst, D. L., C. a. J. Apello. 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water-Resources Investigations Report* 99-4259: 1-326.
- Phelan, J., S. Belyazid, D. Kurz, S. Guthrie, J. Cajka, H. Sverdrup, R. Waite. 2014. Estimation of soil base cation weathering Rates with the PROFILE model to determine critical loads of acidity for forested ecosystems in Pennsylvania, USA: Pilot application of a potential national methodology. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 225: 2109.

- Posch, M., D. Kurz. 2007. A2M - A program to compute all possible mineral modes from geochemical analyses. *Computers & Geosciences* 33: 563-572.
- Posch, M., W. de Vries, H. Sverdrup. 2015. Mass Balance models to derive critical loads of nitrogen and acidity for terrestrial and aquatic ecosystems. In: de Vries, W., J.-P. Hettelingh, M. Posch: Critical loads and dynamic risk assessments. *Environmental Pollution*, 25. Springer. Dordrecht, Heidelberg, New York, London: 171-205.
- Povak, N. A., P. F. Hessburg, T. C. McDonnell, K. M. Reynolds, T. J. Sullivan, R. B. Salter, B. J. Cosby. 2014. Machine learning and linear regression models to predict catchment-level base cation weathering rates across the southern Appalachian Mountain region, USA. *Water Resources Research* 50: 2798-2814.
- Rademacher, P., B. Buß, B. Müller-Using. 1999. Waldumbau und Nährstoffmanagement als integrierte Aufgabe in der Kiefernwirtschaft auf ärmeren pleistozänen Sanden. *Forst und Holz* 54: 330-335.
- Raissi, F., U. Müller, H. Meesenburg. 2009. Ermittlung der effektiven Durchwurzelungstiefe von Forststandorten. *GeoFakten* 9: 1-7.
- Riek, W., A. Russ, D. Kühn. 2015. Waldbodenbericht Brandenburg. Zustand und Entwicklung der brandenburgischen Waldböden. Ergebnisse der landesweiten Bodenzustandserhebungen BZE-2 und BZE-2a. Eberswalder Forstliche Schriftenreihe, 60: 172 S.
- Schachtschabel, P., H.-P. Blume, G. Brümmer, K.-H. Hartge, U. Schwertmann. 1998. Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag. 494 S.
- Schaller, M., J. D. Blum, S. P. Hamburg, M. A. Vadeboncoeur. 2010. Spatial variability of long-term chemical weathering rates in the White Mountains, New Hampshire, USA. *Geoderma* 154: 294-301.
- Simonsson, M., S. Andersson, Y. Andrist-Rangel, S. Hillier, L. Mattsson, I. Öborn. 2007. Potassium release and fixation as a function of fertilizer application rate and soil parent material. *Geoderma* 140: 188-198.
- Simonsson, M., S. Hillier, I. Öborn. 2009. Changes in clay minerals and potassium fixation capacity as a result of release and fixation of potassium in long-term field experiments. *Geoderma* 151: 109-120.
- Schröder, H., H. J. Fiedler. 1975. Nährstoffgehalt und Trophiegliederung waldbodenbildender Grundgesteine des Harzes. *Hercynia* 12 (1): 40-57.
- Spranger, T., K. Lorenz, H.-D. Gregor. 2004. Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads & levels and air pollution effects, risks and trends. Texte Umweltbundesamt, Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt). Berlin. 266 S.
- Spranger, T., H.-D. Nagel. 2003. Germany. In: Posch, M., J.-P. Hettelingh, J. Slootweg, R. J. Downing: Modelling and mapping of critical thresholds in Europe: CCE Status Report 2003. M & M Coordination Center for Effects. Bilthoven. S. 81-85.
- Starr, M., A.-J. Lindroos, T. Tarvainen, H. Tanskanen. 1998. Weathering rates in the Hietajäri integrated monitoring catchment. *Boreal Environment Research* 3: 275-285.
- Starr, M., A.-J. Lindroos, L. Ukonmaanaho. 2014. Weathering release rates of base cations from soils within a boreal forested catchment: variation and comparison to deposition, litterfall and leaching fluxes. *Environmental Earth Sciences* 75: 5101-5111.
- Starr, M., A.-J. Lindroos. 2006. Changes in the rate of release of Ca and Mg and normative mineralogy due to weathering along a 5300-year chronosequence of boreal forest soils. *Geoderma* 133: 269-280.

- Steinicke, C., M. Köhler, B. Ahrends, N. Wellbrock, J. Evers, L. Hilbrig, H. Meesenburg. 2016. Pedotransferfunktionen zur Abschätzung der Trockenraumdichte von Waldböden in Deutschland. *Waldökologie, Landschaftsforschung und Naturschutz* 16: 95-107.
- Stephens, J. C. 2002. Response of soil minerals weathering to elevated carbon dioxide. California Institute of Technology, Pasadena, California. 179 S.
- Sverdrup, H. 1990. The kinetics base of cation release due to chemical weathering. Lund. 246 S.
- Sverdrup, H. 1996. Geochemistry, the key to understanding the environmental chemistry. *Science of the Total Environment* 183: 67-87.
- Sverdrup, H., P. Warfvinge. 1993a. Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE. *Applied Geochemistry* 8: 273-283.
- Sverdrup, H., P. Warfvinge. 1993b. Effect of Soil Acidification on Growth of Trees and Plants as Expressed by the (Ca+Mg+K)/Al Ratio. Reports in Ecology and Environmental Engineering II, Lurid University, Lund, Sweden. 177 S.
- Sverdrup, H., P. Warfvinge. 1995. Estimating field weathering rates using laboratory kinetics. In: White, A. F., S. L. Brantley: Chemical weathering of silicate minerals. 31. Mineralogical Society of America. Washington, DC. S. 485-541.
- Sverdrup, H., I. Stjernquist. 2002. Developing principles and models for sustainable forestry in Sweden. *Managing Forest Ecosystems* 5: 1-481.
- Sverdrup, H., P. Warfvinge, M. Rabenhorst, A. Janicki, R. Morgan, M. Bowman. 1992. Critical loads and steady-state chemistry for streams in the state of Maryland. *Environmental Pollution* 77: 1995-1203.
- Swodoba-Colberg, N. G., J. I. Drever. 1993. Mineral dissolution rates in plot-scale field and laboratory experiments. *Chemical Geology* 105: 51-69.
- Tarrah, J., M.-J. Mazzarino, W. Fleming, H. Fölster. 1990. Protonenverbrauch durch Silikatverwitterung in norddeutschen Lößböden. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme der Universität Göttingen Reihe B* 16: 17-36.
- Tarrah, J., K.-J. Meiwes, H. Meesenburg. 2000. Normative calculation of minerals in North German loess soils using the modified CIPW norm. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163: 307-312.
- Taylor, A. R., J. D. Blum. 1995. Relation between soil age and silicate weathering rates determined from the chemical evolution of a glacial chronosequence. *Geology* 23 (11): 979-982.
- Thornton, G. J. P. 2001. Calculating weathering rates of stream catchments in the English Lake District using critical element ratios, mass-balance budgets and the MAGIC model. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 130: 923-928.
- Tominaga, K., J. Aherne, S. A. Watmough, M. Alveteg, B. J. Cosby, C. T. Driscoll, M. Posch, A. Pourmokhtarian. 2010. Predicting acidification recovery at the Hubbard Brook experimental forest, New Hampshire: Evaluation of four models. *Environmental Science and Technology* 44: 9003-9009.
- Turner, B., A. F. White, S. L. Brantley. 2010. Effects of temperature on silicate weathering: Solute fluxes and chemical weathering in a temperate rain forest watershed, Jamieson Creek, British Columbia. *Chemical Geology* 269: 62-78.
- Vadeboncoeur, M. A., S. P. Hamburg, R. D. Yanai, J. D. Blum. 2014. Rates of sustainable forest harvesting depend on rotation length and weathering of soil minerals. *Forest Ecology and Management* 318 (15): 194-205.

- van Breemen, N., C. T. Driscoll, J. Mulder. 1983. Acidification and alkalization of soils. *Plant and Soil* 75: 283-308.
- van der Salm, C. 2001. Assessment of the regional variation in weathering rates of loess and clay soils in the Netherlands. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 131: 217-243.
- van der Salm, C., L. Köhlerberg, W. de Vries. 1998. Assessment of weathering rates in Dutch loess and river-clay soils at pH 3.5, using laboratory experiments. *Geoderma* 85: 41-62.
- von Wilpert, K., B. Bösch, P. Bastian, D. Zirlewagen, F. Hepperle, S. Holzmann, H. Puhlmann, J. Schäffer, G. Kändler, U. H. Sauter. 2011. Biomasse-Aufkommensprognose und Kreislaufkonzepte für den Einsatz von Holzaschen in der Bodenschutzkalkung in Oberschwaben. *Berichte Freiburger Forstliche Forschung* 87: 155 S.
- Velbel, M. 1986. The mathematical basis for determining rates of geochemical and geomorphic processes in small forest watersheds by mass balance. Examples and implications. In: Coleman, S., D. Dethier: *Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals*. Academy Press. S. 439-451.
- Warfvinge, P., H. Sverdrup. 1995. Critical loads of acidity to Swedish forest soils. *Reports in ecology and environmental engineering* 5: 104.
- Watmough, S. A., P. J. Dillon. 2003. Base cation and nitrogen budgets for seven forested catchments in central Ontario, 1983-1999. *Forest Ecology and Management* 177: 155-177.
- Watmough, S. A., J. Aherne, C. Alewell, P. Arp, S. Bailey, T. Clair, P. Dillon, L. Duchesne, C. Eimers, I. Fernandez, N. Foster, T. Larssen, E. Miller, M. Mitchell, S. Page. 2005. Sulphate, nitrogen and base cation budgets at 21 forested catchments in Canada, the united states and Europe. *Environmental Monitoring and Assessment* 109: 1-36.
- Watson, C. L. 1980. Seasonal soil temperature regimes in south-eastern Australia. *Soil Research* 18: 325-331.
- Wesselink, L. G., J. J. M. van Grinsven, G. F. Grosskurth. 1994: Measuring and modeling mineral weathering in an acid forest soil, Solling, Germany. *Soil Science Society of America Special Publications* 39: 91-110.
- White, A. F., S. L. Brantley. 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology* 202: 479-506.
- Whitfield, C. J., C. Reid. 2013. Prediction surface area of coarse-textured soils: Implication for weathering rates. *Canadian Journal of Soil Science* 93: 621-630.
- Whitfield, C. J., S. A. Watmough, J. Aherne, P. J. Dillon. 2006. A comparison of weathering rates for acid-sensitive catchments in Nova Scotia, Canada and their impact on critical load calculations. *Geoderma* 136: 899-911.
- Zak, S. K., K. Beven, B. Reynolds. 1997. Uncertainty in the estimation of critical loads: a practical methodology *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 98: 297-316.